

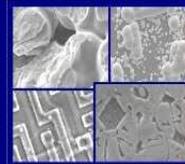


PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia
Faculdade de Física
Faculdade de Química



PGETEMA

**DESENVOLVIMENTO DE ADSORVENTES NATURAIS PARA
TRATAMENTO DE EFLUENTES DE GALVANOPLASTIA**

DANNA RODRIGUES MOREIRA
LICENCIATURA PLENA EM QUÍMICA
QUÍMICA INDUSTRIAL

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM
ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre

Março, 2010



PUCRS

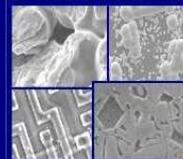
PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia

Faculdade de Física

Faculdade de Química



PGETEMA

DESENVOLVIMENTO DE ADSORVENTES NATURAIS PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES DE GALVANOPLASTIA

DANNA RODRIGUES MOREIRA

LICENCIATURA PLENA EM QUÍMICA

QUÍMICA INDUSTRIAL

ORIENTADOR: PROF. DR. EDUARDO CASSEL

CO-ORIENTADOR: PROF. DR. MARCUS SEFERIN

Dissertação realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais

Porto Alegre

Março, 2010

“A imaginação é mais importante que a ciência, porque a ciência é limitada, ao passo que a imaginação abrange o mundo inteiro”.

(Albert Einstein)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha mãe, Mara Lucia Rodrigues Moreira, que apoiou minha decisão de continuar estudando. Muito obrigada pelo carinho e compreensão.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiro a Deus, por ter me iluminado durante esta trajetória. Aos meus pais, Mara Lúcia Rodrigues Moreira e Mario Jorge Mendonça Moreira pela confiança que depositaram em mim. A meu noivo, Douglas da Silva Costa, pelo companheirismo e ajuda nos momentos complicados dessa jornada. Aos amigos, Fabiana de Araujo Ribeiro, Marta Ferreira Macalós e Fernando Cidade Torres pelos minutos de descontração. Minha amiga Andréia Hoelts Steffens, que junto comigo chega ao fim de mais essa etapa. Não posso esquecer minha amiga Fernanda Estieven Soares que, junto comigo, deu início a esse projeto. Um agradecimento especial a meu professor, Eduardo Cassel, que permitiu que desenvolvesse esse projeto junto ao LOPE.

Obrigada ao PGETEMA e a CAPES, que contribuíram para que esse pudesse ser realizado.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	4
AGRADECIMENTOS	5
SUMÁRIO	6
LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABELAS	10
RESUMO	11
ABSTRACT	12
1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS	13
2 OBJETIVOS	15
2.1. Objetivo Geral	15
2.2. Objetivos Específicos	15
3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	16
3.1. Considerações Iniciais	16
3.2. Remoção de Metais Pesados em Efluentes Líquidos	17
3.3. Níquel	18
3.4. Processo Galvânico	19
3.5. Processo de Adsorção	20
3.5.1. Isotermas de Adsorção	21
3.5.2. Fatores que Influenciam a Adsorção	23
3.6. Adsorventes	23
3.7. Carvão Ativado	24
3.8. Biossorção	25
3.9. Bissorventes	26
3.10. <i>Carya illinoensis</i>	30
4. MATERIAIS E MÉTODOS	32
4.1. Preparação do Material	32
4.2. Amostras para Biossorção de Metais	33
4.3. Processos de Preparação de Carvão em Laboratório	36
4.4. Estudo das Isotermas de Adsorção Utilizando a Casca de Noz	

Pecã <i>in natura</i>	37
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	39
5.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho – FTIR	41
5.2. Influência de Variáveis na Adsorção	42
5.2.1 Influência da Massa de Biossorvente Utilizada	42
5.2.2. Influência do pH	44
5.2.3 Influência do Tempo de Agitação	46
5.2.4. Teste Comparativo entre Biomassa <i>in natura</i> , Biomassa Preparada a 300°C e Carvão Ativado Comercial	47
5.2.5 Estudos de Isotermas de Adsorção	50
6. CONCLUSÕES	54
7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	56
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57
9. ANEXOS.....	63

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Resíduos contendo metais pesados produzidos nos países desenvolvidos	18
Figura 3.2. Milerita	19
Figura 3.3. Pentlandita	19
Figura 3.4. Diagrama esquemático de um processo de biossorção	26
Figura 3.5. Casca de nozes pecã moído	31
Figura 4.1. Preparo do material biossorvente	33
Figura 4.2. Curva de calibração de níquel obtida por absorção atômica	35
Figura 4.3. Montagem Equipamento Jarrest	38
Figura 5.1. Espectro de Infravermelho (FTIR) da casca de noz pecã, utilizando resolução de 4 cm^{-1} com 100 varreduras acumuladas entre 400 e 4000 cm^{-1}	41
Figura 5.2. Efeito da dosagem de biossorvente na capacidade de adsorção e no percentual de remoção de níquel à 25°C , utilizando casca de noz pecan <i>in natura</i> como biossorvente em 100mL de uma solução contendo 15 ppm de níquel	43
Figura 5.3. Efeito da dosagem de biossorvente na capacidade de adsorção e no percentual de remoção de níquel à 25°C , utilizando casca de noz pecã <i>in natura</i> como biossorvente em 100mL de uma solução contendo 25 ppm de níquel	43
Figura 5.4. Efeito da dosagem de biossorvente na capacidade de adsorção e no percentual de remoção de níquel à 25°C , utilizando casca de noz <i>in natura</i> como biossorvente em 100mL de uma solução contendo 50 ppm de níquel	44
Figura 5.5. Efeito do pH do meio na capacidade de adsorção utilizando sistema de adsorção compostos por íons de Níquel em concentração de 25 mg.L^{-1} e 1g de biomassa <i>in natura</i> e tempo de agitação de 1 hora e tempo de contato de 48 horas.....	45
Figura 5.6. Efeito da agitação do meio na capacidade de adsorção utilizando sistema de adsorção compostos por íons de Níquel em concentração de 25 mg.L^{-1} e 1g de biomassa <i>in natura</i> e tempo de agitação de 10, 30 e 60 min. Tendo como tempo de contato entre o adsorvente e adsorvato 24 horas	46
Figura 5.7. Soluções sintéticas contendo 25 ppm de níquel submetidas a diferentes dosagens de biossorvente <i>in natura</i>	48

Figura 5.8. Soluções sintéticas contendo 25 ppm de níquel submetidas a diferentes dosagens de biossorvente a 300°C	48
Figura 5.9. Soluções sintéticas contendo 25 ppm de níquel submetidas a diferentes dosagens de carvão ativado comercial	49
Figura 5.10. Isoterma de Langmuir	52
Figura 5.11. Isoterma de Freundlich	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Processos tradicionais utilizados no tratamento de efluentes: vantagens e desvantagens	16
Tabela 3.2. Limites máximos aceitáveis de alguns metais em águas segundo EPA e CONAMA	18
Tabela 4.1. Quantidade de biossorvente utilizado na adsorção	34
Tabela 5.1. Redução da concentração de níquel em efluentes gerados em processos de eletrodeposição	39
Tabela 5.2. Resultado da redução da concentração de níquel em efluente sintético devido a ação do adsorvente de nozes pecã	40
Tabela 5.3. Coeficientes da regressão linear e constantes determinados para a isoterma de Langmuir. Dados obtidos com o auxílio do software Microsoft Excel 2007.....	51
Tabela 5.4. Coeficientes da regressão linear e constantes determinados para a isoterma de Freundlich. Dados obtidos com o auxílio do software Microsoft Excel 2007.....	51

RESUMO

MOREIRA, Danna Rodrigues. **Desenvolvimento de Adsorventes Naturais para Tratamento de Efluentes de Galvanoplastia**. Porto Alegre. 2010. Dissertação. Estrutura, Superfícies e Interfaces. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

A biossorção é um método utilizado na redução de metais gerados em efluentes da indústria de galvanoplastia, especificamente neste estudo em efluentes sintéticos e águas residuais geradas em banhos de níquel em escala piloto. A remoção desse metal é realizada a partir da utilização de uma biomassa alternativa proveniente da casca da noqueira-pecã (*Carya illinoensis*). Esta matéria-prima se trata de um material de baixo custo, visto que a parte aproveitável do fruto representa algo em torno de 40 e 60 %, sendo assim o restante não tem atualmente utilização economicamente viável. Através de experimentos realizados em escala laboratorial foi possível observar a real redução da concentração de níquel quando em contato com o biossorvente apresentado acima. Duas metodologias analíticas foram utilizadas para quantificar a concentração de metal na solução: num primeiro momento se utilizou volumetria de precipitação e posteriormente as amostras foram quantificadas através de espectroscopia de absorção atômica. O estudo também foi realizado utilizando a casca moída da noqueira como carvão carbonizado, fazendo-se assim um comparativo entre e carvão ativado comercial, *in natura* e carvão preparado em laboratório. Foram estabelecidas as condições otimizadas para que o material, *in natura*, pudesse apresentar uma melhor adsorção. Para a forma do carvão *in natura* foram obtidas isotermas de adsorção. Foram estimados os parâmetros relacionados ao maior poder de adsorção, onde se pode destacar o pH, a agitação, a concentração do metal e a quantidade de biomassa utilizada. Este trabalho teve como objetivo estudar a viabilidade em empregar resíduos da casca de noz pecã na biossorção de metais presentes em água de lavagem de processos de galvanoplastia. O produto em questão se mostrou eficiente quando em condições ideais para atender os padrões de emissão de resíduos líquidos exigidos pela legislação vigente.

Palavras-Chaves: biossorção; biomassa; noz-pecã; adsorção.

ABSTRACT

MOREIRA, Danna Rodrigues. **Development of Natural Adsorbents for Effluent Treatment of Galvanoplasty**. Porto Alegre. 2010. Project of Masters in Materials Engineering and Technology. Pos-Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

Biosorption is a technique used for reducing the quantity of metals in effluents from galvanoplasty industry, specifically, in this study, in synthetic effluents and residual water from nickel bath in pilot experiments. Nickel is removed using an alternative biomass, i.e. the shell of pecan (*Carya illinoensis*), which is low-cost raw material since the edible fruit represents 40 – 60% of the whole and the shell has no economic reasonable use. Through laboratorial scale experiments it was possible to observe a reduction of the concentration of nickel when in contact with the biosorbent, solution of ground shell of pecan. Two analytical methods were used to quantify the concentration volumetry, then atomic absorption spectrometry to quantify the samples. The study was also carried out using ground shell of pecan as carbonized coal compared with *in natura*, activated carbon. Optimized conditions were established for *in natura* material could show better adsorption results. For *in natura* coal isotherms of adsorption were obtained. Were estimated where one has a greater power of absorption, where you can highlight the pH. agitation, metal concentration and quantity of biomass used. This study aimed at verifying the possibility of employing the natural waste, shell of pecan, for biosorption of metals in residual water of nickel bath in galvanoplasty considering its surface condition. Thus, this product is efficient when in proper conditions following the emission standards of liquid waste demanded by legislation.

Keywords: Biosorption, biomass, pecan, adsorption.

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS

Atualmente um dos problemas mais graves relacionados à poluição ambiental é a contaminação da água por metais pesados. Quando essa concentração excede a um determinado valor máximo, pode causar danos à saúde dos seres vivos, sendo assim, é de grande importância a utilização de processos que reduzam a concentração de metais nos efluentes líquidos, minimizando esses danos.

Dentre os métodos mais empregados para descontaminação de efluentes contendo metais pesados, citam-se os processos de troca iônica, adsorção por carvão ativado, separação por membrana, processos biológicos, eletroquímicos e a neutralização/precipitação química (Gavallah e Kilbertus, 1998).

Os processos que envolvem troca iônica e adsorção com carvão ativado, comumente utilizado nas indústrias, são relativamente caros, pois envolvem alto custo operacional e com equipamentos. No caso específico da adsorção com carvão ativado, para fins industriais necessita grande quantidade do produto, o valor comercial do mesmo está aproximadamente R\$ 38,00 por quilograma o que inviabiliza a aplicação industrial. Diante das considerações mencionadas, constata-se que à redução de custos e o aumento da eficiência no tratamento se faz necessário. Dentro deste contexto, enfatiza-se a pesquisa de novos produtos envolvendo processos de biossorção.

Os materiais mais empregados na adsorção de metais incluem algas, microorganismos, materiais compostados e materiais lignocelulósicos, tais como, bagaço de cana, casca de amendoim, de soja e de algodão (Bailey et. al., 1999). O emprego dos materiais naturais torna-se ainda relevante, desde que sejam resíduos agroindustriais, os quais em sua maioria representam, dependendo do volume

produzido, um problema ambiental como é o caso da casca de arroz. Além do mais, durante a escolha de um material adsorvente natural, deve ser levado em consideração o custo, facilidade de obtenção e abundância do material referido.

Embora a aplicação dos materiais alternativos na adsorção de metais tóxicos em efluentes industriais e de laboratórios de pesquisa seja escassa, alguns trabalhos evidenciam que esta estratégia apresenta potencial. Isso justifica a pesquisa de novos materiais de baixo custo. Este é o caso dos resíduos do fruto da *Carya illinoensis* que podem se tornar úteis na remoção de metais em efluentes líquidos.

A noqueira-pecã (*Carya illinoensis*) pertence à família *Juglandaceae*. É árvore de folhas caducas, que pode atingir grande porte, superando os 40 metros de altura, 40 metros de diâmetro de copa e 20 centímetros de circunferência de tronco. A longevidade pode superar os 200 anos, havendo quem diga que existem noqueiras nativas milenares (Divinut, 2008).

No Brasil, a noqueira pecã foi introduzida por volta de 1910 em algumas regiões distintas do país, pois apesar de ser originária de região temperada, adapta-se relativamente bem a outros solos, desde que não sejam rasos, excessivamente secos e sujeitos a longos períodos de alagamento. A parte aproveitável do fruto, representa algo em torno de 40 e 60 %, sendo assim, é necessário em torno de 60 a 160 nozes para atingir o peso de 1 kg. As amêndoas normalmente são consumidas na forma *in natura*, em bolos, tortas, entre outros. Contudo, o aproveitamento do resíduo da espécie em questão poderá contribuir com a prática do manejo sustentável.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Este trabalho tem por objetivo desenvolver um adsorvente natural, oriundo das cascas moídas das nozes pecã (*Carya illinoensis*), na remoção de metais pesados presentes em efluentes líquidos, gerados pela indústria de galvanoplastia. Assim, tem-se como desafio reduzir a quantidade de metais, basicamente níquel, em efluentes industriais e laboratoriais.

2.2. Objetivos Específicos

- Conhecer as propriedades e estruturas da casca de nozes pecã utilizada, visando a sua utilização como biossorvente.
- Definir condições de operação de um processo de remoção de metais pesados em efluentes sintéticos, utilizando a casca moída de nozes pecã.
- Definir condições de operação de um processo remoção de metais pesados dos efluentes gerados por uma unidade piloto de galvanoplastia, visando o atendimento da legislação ambiental.
- Realizar estudos comparativos de eficiência entre carvão ativado comercial e as três formas do biossorvente de nozes pecã: *in natura* e carvão.
- Definir e empregar uma metodologia analítica que determine a concentração de níquel em águas residuais da indústria de galvanoplastia antes e depois do processo de biossorção.

3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1. Considerações Iniciais

Alguns setores industriais têm despejado diferentes formas metais nos mananciais em uma quantidade muito maior que aquela que seria aceitável, causando contaminação ambiental. Os tratamentos convencionais (Tabela 3.1) usados para a remoção de metais dos efluentes líquidos apresentam algumas desvantagens, pois além de serem na maioria dos casos processos caros, estes não conseguem remover totalmente os íons metálicos, gerando substâncias tóxicas que necessitam ser eliminadas através do emprego de um novo processo de remoção (Bai e Abraham, 2003; Petroni et al., 2000). O uso de biomassas em processo de adsorção de metais surge como alternativa aos processos tradicionais, pois estes materiais podem ser acumuladores de metais muito eficientes e de baixo custo. Portanto, as tecnologias baseadas na utilização deste tipo de material oferecem uma boa alternativa frente às tecnologias convencionais de recuperação de metais.

Tabela 3.1. Processos tradicionais utilizados no tratamento de efluentes: vantagens e desvantagens.

Processo	Desvantagens	Vantagens
Precipitação Química e Filtração	Para concentrações altas. Separação difícil. Não muito efetiva. Produce lamas.	Simple Baixo Custo
Oxidação e redução biológica	Quando sistemas biológicos são utilizados, a taxa de conversão é lenta e sensível ao clima.	Baixo Custo
Oxidação e redução química Tratamento eletroquímico	Requer agentes químicos Aplicado para altas concentrações Custo elevado	Mineralização Possibilita a recuperação do metal
Osmose reversa	Altas pressões Custo elevado	Efluente puro (para reciclagem)
Troca iônica	Sensível a presença de partículas Resinas de custo elevado	Efetivo Possível recuperação do metal
Adsorção Evaporação	Não efetivo para alguns metais Requer fonte de energia Custo elevado Produce lamas	Sorventes convencionais (carvão) Obtenção do efluente puro

Fonte: (Volesky, 2001, p. 203-216).

3.2. Remoção de Metais Pesados em Efluentes Líquidos

Os despejos industriais dos processos de galvanoplastia causam, em geral, graves problemas de poluição hídrica por conterem metais pesados, que acima de determinadas concentrações podem ser tóxicos ao meio ambiente e ao ser humano. As indústrias de galvanoplastia utilizam grandes volumes de água em seus processos, o que faz com que haja uma grande quantidade de efluentes líquidos gerados, contendo metais pesados em concentrações mais elevadas do que o permitido pela legislação para lançamentos em mananciais.

Dentre os resíduos gerados nas indústrias, os metais pesados merecem toda a atenção, pois quando lançados na água como resíduos industriais podem ser absorvidos pelos tecidos animais e vegetais. Grandes proporções de metais pesados têm sido liberadas no meio ambiente juntamente com os resíduos industriais e efluentes contaminados pelas atividades industriais. Os metais pesados lançados no meio ambiente causam impactos ambientais tão grande quanto a poluição causada por pesticidas, dióxido de enxofre, óxidos de nitrogênio e monóxido de carbono, pelo fato de não serem degradados (Barros Junior, 2001). O problema da contaminação do meio ambiente por esses metais alcança atualmente dimensões mundiais, sendo observado tanto nos países desenvolvidos como nos países em desenvolvimento e subdesenvolvidos (Prado-Filho e Silva, 1999).

Aproximadamente 10% dos resíduos produzidos pelos países desenvolvidos são formados por metais pesados. As quantidades de rejeitos produzidos nos países desenvolvidos são apresentadas na Figura 3.1.

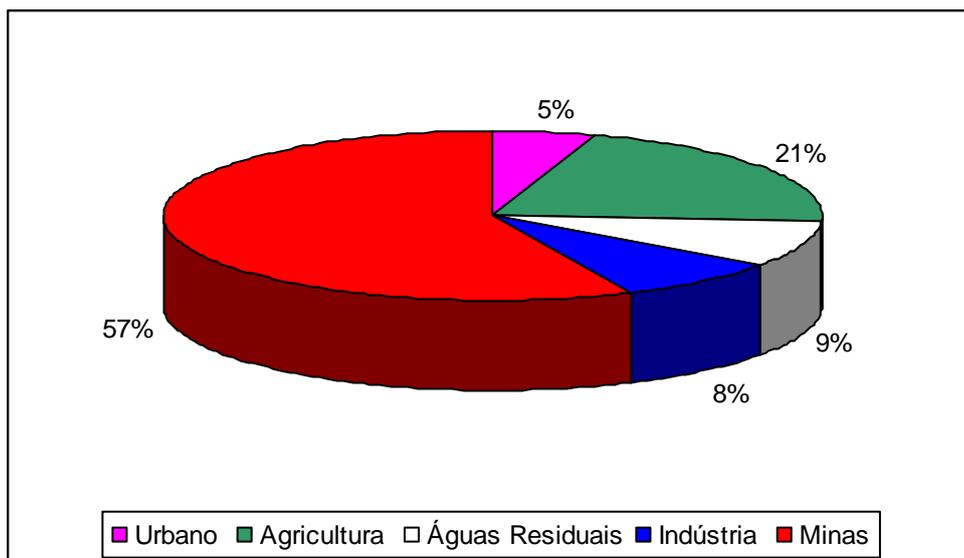


Figura 3.1. Resíduos contendo metais pesados produzidos nos países desenvolvidos. Fonte: (Miliarum, 2008)

Sendo os compostos de metais pesados reconhecidamente tóxicos e alguns deles cancerígenos, os mesmos afetam a qualidade dos recursos hídricos e do ambiente quando lançados através de efluentes sem o devido tratamento (Santos, 2007).

Na Tabela 3.2 são apresentados os limites máximos aceitáveis para alguns metais em águas, segundo EPA (Environmental Protection Agency) e o CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente, resolução 357 de 2005) para águas de classe II.

Tabela 3.2. Limites máximos aceitáveis de alguns metais em águas segundo EPA e CONAMA.

Elemento	Limite EPA	Limite CONAMA
Arsênio	0,0 µg/L	50 µg/L
Cromo (III)	10,0 µg/L	50 µg/L
Cromo (VI)	1,0 µg/L	5 µg/L
Cádmio	0,5 µg/L	1 µg/L
Chumbo	0,0 µg/L	30 µg/L

3.3. Níquel

O níquel é o 24º metal em abundância na crosta terrestre e as mais importantes fontes de níquel são os minérios na forma de sulfeto: milerita (Figura

3.2) e pentlandita (Figura 3.3) que se apresentam associados a outros sulfetos metálicos em rochas básicas. Estes minérios encontram-se freqüentemente acompanhados de cobre e cobalto e contribuem com mais de 90% do níquel extraído (Silva, 2001).



Figura 3.2. Milerita
Fonte: (Silva, 2001)



Figura 3.3. Pentlandita

O níquel é utilizado em diversos processos industriais, entre eles se podem destacar os processos galvânicos. Quando depositado eletroliticamente pode ser fosco ou brilhante, dependendo da composição do banho de galvanoplastia utilizado. Alguns cuidados são importantes durante o processo de eletrodeposição, pois em contato com o ar o níquel sofre embaçamento rápido. Geralmente após a niquelação é feita uma cromagem, o que evita o embaçamento e aumenta a resistência à corrosão. Seu uso como revestimento metálico é justificado em função de ser um metal duro, de cor cinza claro, bastante resistente ao ataque químico de vários ácidos, bases e da água, porém é atacado pelo ácido nítrico, clorídrico e amoníaco.

3.4. Processo Galvânico

A galvanoplastia é um processo pelo qual se dá proteção superficial, através de processos eletroquímicos, a determinadas peças, por exemplo, espetos, grelhas, utensílios domésticos, canos, tubos, arremates mecânicos, fazendo com que as mesmas tenham maior durabilidade. Nesse processo é feita uma eletrólise e se deposita o metal na superfície do outro para protegê-lo ou para efeito decorativo. Este procedimento é empregado para diversos fins, principalmente para proteger as superfícies metálicas contra a ação de intempéries, ataques de produtos químicos, água salgada e outros.

O processo galvânico compreende diversas etapas, começando pelo desengraxe alcalino que tem por objetivo a remoção os óleos e gorduras depositadas sobre a peça metálica como forma de proteção periódica. Em seguida, a peça é submetida a uma etapa de decapagem, onde as peças são submersas nas soluções ácidas por tempo determinado, de acordo com a necessidade específica de cada uma, com o objetivo de remover as oxidações presentes na superfície metálica. Assim, uma vez preparadas, as peças são submetidas à deposição de finas camadas metálicas sobre suas superfícies. Esse recobrimento é efetuado por meio químico e/ou eletroquímico, a partir de soluções aquosas dos metais. Após cada etapa do processo galvânico, as peças são lavadas diversas vezes, via imersão das mesmas em banhos de lavagens. Dessas etapas provém o maior volume de efluentes contendo metais pesados, sendo que os mesmos devem ser submetidos a um tratamento antes de seu descarte. É justamente a remoção de metais presentes nos efluentes das águas de lavagem o objeto de estudo deste estudo.

A precipitação química é um dos métodos mais utilizado para o tratamento de efluentes da indústria galvânica apontado na literatura. As principais vantagens da utilização da precipitação química são a disponibilidade dos agentes alcalinizantes, além disso, o custo é relativamente baixo. As principais desvantagens da precipitação química estão relacionadas com a ocorrência de reações paralelas, em função da composição química do efluente, e da necessidade de se estabelecer a dosagem exata do agente alcalinizante através de testes de jarros. (Pereira Neto, 2008). Devido às limitações da precipitação química, o processo de adsorção tem sido muito estudado para o processo de remoção metais no tratamento de efluentes. Diversos materiais têm sido estudados, como minerais, microorganismos, biomassas e algas. Tendo em vista os objetivos desse trabalho, será dada ênfase ao emprego de biomassas como agente de adsorção.

3.5. Processo de Adsorção

Adsorção ocorre quando uma molécula de soluto, presente em uma solução, acumula-se na superfície de um sólido devido à ação de forças de superfícies não balanceadas. Esse fenômeno acontece quando uma superfície é colocada em

contato com uma solução. O sólido é denominado adsorvente e a solução que começa a ser adsorvida é o adsorbato. A capacidade de adsorção está diretamente relacionada com a superfície total do adsorvente, pois quanto maior é a superfície, maior será a intensidade das forças não balanceadas disponíveis para adsorção (Ramalho, 1977). A adsorção pode ser de dois tipos: adsorção química e adsorção física. Na adsorção física há uma interação de van der Waals entre o adsorbato e o adsorvente. As interações do tipo van der Waals são de longo alcance, mas fracas, e a energia liberada quando uma partícula é adsorvida fisicamente é da mesma ordem de grandeza que a entalpia de condensação (Atkins, 1994). Na adsorção química, as moléculas ou átomos unem-se à superfície do adsorvente por ligações químicas e tendem a se acomodar em sítios que propiciem o número de coordenação máximo com o substrato.

3.5.1. Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção são modelos termodinâmicos que representam o processo de adsorção em uma determinada temperatura após um tempo de equilíbrio. Estas podem ser determinadas a partir de experimentos em que a massa do material adsorvente é agitada em um volume de solução com concentração conhecida em uma determinada temperatura. Entre os modelos mais utilizados para descrever os fenômenos de adsorção em biomassa destaca-se o Modelo de Freundlich.

O Modelo de Freundlich considera a não uniformidade das superfícies reais, corresponde a uma distribuição exponencial dos efeitos térmicos da reação de adsorção. Quando aplicado a materiais porosos adsorvendo em meio líquido, descreve bem a adsorção iônica dentro de limites estabelecidos de concentração, mas em processos de adsorção em concentrações de valores maiores, esta equação apresenta limitações. Admitindo-se a distribuição logarítmica de sítios ativos, que na verdade, constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorbato (Harter, 1984; Barrow, 1978).

A Equação 1 representa matematicamente a isoterma de Freundlich:

$$Nf = KfCl/n \quad (1)$$

onde C é a concentração da solução em equilíbrio e K e n são constantes.

Outro modelo bastante utilizado é a Isoterma de Langmuir que se caracteriza por uma aproximação monotônica a uma quantidade limite de adsorção, e que se presume corresponder à formação de uma monocamada, (comportamento esperado para a quimissorção).

A expressão da Isoterma do Langmuir é representada pela Equação 2:

$$Q_e = \frac{q_0 b.C_{eq}}{1 + b.C_{eq}} \quad (2)$$

onde q_0 [mg/g_{carvão}] e b [L_{solução}/g_{carvão}] são os parâmetros de Langmuir: q_0 representa a máxima capacidade de cobertura da monocamada e b está relacionado com a constante de equilíbrio de Langmuir, Kl , que é dada pela Equação 3:

$$Kl = q_0 \cdot b \quad (3)$$

Dentre os modelos matemáticos, podemos destacar também a Isoterma de BET que é bastante utilizado na caracterização de área superficial de carvões (Ruthven, 1984). Trata-se de um modelo simples que leva em consideração a adsorção em multicamadas, permitindo calcular a capacidade da monocamada e a área superficial do carvão.

A Isoterma BET é expressa pela Equação 4:

$$\frac{V}{V_{mon}} = \frac{cz}{(1-z)\{1-(1-c)z\}} \quad \text{com} \quad z = \frac{p}{p^*} \quad (4)$$

onde:

p^* é a pressão de vapor sobre a camada de adsorvato;

V_{mon} é o volume correspondente à cobertura do adsorvente pela monocamada do adsorvato;

c é uma constante

3.5.2. Fatores que Influenciam a Adsorção

Vários fatores afetam a adsorção, tais como a estrutura molecular ou a natureza do adsorvente, a solubilidade do soluto, o pH da solução e a temperatura. A estrutura molecular ou a natureza do solvente é particularmente importante no ordenamento do grau de adsorção que pode ocorrer e o tipo e a localização dos grupos funcionais responsáveis pela adsorção afeta seu grau de adsorção. Além desses fatores, as moléculas com menores diâmetros moleculares têm maior facilidade em difundir-se para o interior do sólido e conseqüentemente a quantidade adsorvida é maior (Vaghetti, 2009).

3.6. Adsorventes

Os adsorventes são substâncias porosas que têm uma área superficial elevada para uma dada massa. Entre os quatro adsorventes mais utilizados comercialmente encontram-se o carvão ativado, zeólitas, sílica gel e alumina ativada, devido às suas elevadas áreas superficiais. Segundo Schneider e Rubio (2003), para aplicações tecnológicas é desejável que os materiais adsorventes tenham área superficial maior ou igual a $1000\text{m}^2\text{g}^{-1}$ (Schneider e Rubio, 2003). Especificamente sobre o carvão ativado, este é um produto quimicamente inerte, usado para a remoção de impurezas presentes em efluentes líquidos. Pode ser empregado em pó ou granulado, conforme a conveniência do seu uso. Geralmente as impurezas são encontradas em pequenas concentrações nas correntes líquidas, porém são responsáveis pelo odor, cor, gosto e outras substâncias indesejáveis destas.

O mecanismo de remoção das impurezas consiste na sua adsorção física pelo carvão, ou seja, as moléculas das impurezas são adsorvidas na porosidade existente no carvão ativado e retidas por forças físicas. Assim, após o tratamento as correntes líquidas se encontram purificados e isentos das referidas impurezas. De modo geral, o carvão ativado, que é uma forma de carbono puro de grande porosidade, esse pode ser macroporoso $\varnothing > 50\text{nm}$, mesoporoso $2\text{nm} < \varnothing < 50\text{nm}$ e microporoso $\varnothing < 2\text{nm}$. Em função disso, apresenta notáveis propriedades de adsorção, estas atribuídas à sua área superficial. As forças físicas que o carbono puro exerce sobre as impurezas são do tipo van der Waals, sem modificação química do produto absorvido.

3.7. Carvão Ativado

O carvão ativo é amplamente utilizado por apresentar elevada capacidade de remoção de íons metálicos, função tanto de sua alta área superficial específica, decorrência da alta porosidade, quanto sua afinidade por compostos poluentes, tais como corantes orgânicos, agrotóxicos, cobre, cromo, cádmio, chumbo. Isso se deve à ocorrência significativa de grupos funcionais superficiais com afinidade para esses adsorvatos, justificando a grande relevância desse adsorvente no tratamento de efluentes industriais. O carvão ativo pode ser gerado a partir de diversos materiais carbonáceos, como a celulose e lignina, lignocelulósica. Na literatura, encontram-se vários trabalhos envolvendo esse tipo de precursor para a obtenção de carvão ativo (Ahmadpour & Do, 1997; Días-Díez et alii, 2004; Feng et alii, 2004; Hu & Srinivasan, 1999; Hu & Srinivasan, 2000; Hu & Srinivasan, 2001; Lua & Yang, 2004; Rahman & Saad, 2003).

Carvões podem ser ativados por processos físicos ou químicos, geralmente após a etapa de carbonização. Esses processos de ativação visam à obtenção de carvão de alta porosidade pela retirada de componentes como o alcatrão, creosoto e naftas, além de outros resíduos orgânicos que possam obstruir os poros. Essas técnicas levam à formação de sítios eletricamente insaturados, os quais intensificam sua capacidade adsorptiva. Para a ativação exclusivamente física, emprega-se, usualmente, o vapor d'água ou gás carbônico, ao passo que, para a ativação química, são empregados reagentes como o cloreto de zinco, o ácido sulfúrico, o

ácido fosfórico e o hidróxido de sódio (Lua & Yang, 2004; Días-Díez et alii, 2004; Hu & Srinivasan, 1999).

Especificamente sobre o carvão ativado, este é um produto quimicamente inerte, usado para a remoção de impurezas presentes em efluentes líquidos. Pode ser empregado em pó ou granulado, conforme a conveniência do seu uso. Geralmente as impurezas são encontradas em pequenas concentrações nas correntes líquidas, porém são responsáveis pelo odor, cor, gosto e outras substâncias indesejáveis destas.

O mecanismo de remoção das impurezas consiste na sua adsorção física pelo carvão, ou seja, as moléculas das impurezas são adsorvidas na porosidade existente no carvão ativado e retidas por forças físicas. Assim, após o tratamento as correntes líquidas se encontram purificados e isentos das referidas impurezas.

3.8. Biossorção

Os estudos envolvendo biomassas para remoção de metais pesados de soluções aquosas tiveram seu início na década de 80. As primeiras pesquisas apresentaram uma grande variedade de materiais biológicos que poderiam ser utilizados para remoção de metais pesados, baseados na capacidade de captação das biomassas e seus derivados a um baixo custo e até mesmo em baixas concentrações (Vieira e Volesky, 2000). Na biossorção, a captura dos íons metálicos pela biomassa é um processo passivo que se dá por interações físico-químicas entre os íons e os grupos funcionais presentes na superfície da biomassa. É um processo relativamente rápido, podendo ser reversível, e por isso se mostra adequado para a remoção de íons metálicos (Volesky, 2004). O processo de biossorção ocorre em diferentes etapas que são: a adsorção, a separação sólido-líquido e a possível regeneração da biomassa carregada com o metal, como pode ser observado no diagrama apresentado na Figura 3.4 (Benvindo da Luz et. al., 2002).

- A seletividade e a eficiência de algumas biomassas em concentrar e imobilizar alguns metais, mesmo na presença de altas concentrações de outros íons,

depende de fatores como: (Garcia-Sanchez e Álvarez-Ayuso, 2002; Volesky, 2004; Volesky, 2001).

- tipo de biomassa;
- a natureza do efluente;
- tipo de preparação e tratamento da biomassa;
- ambiente físico-químico do processo;
- presença de outros íons na solução

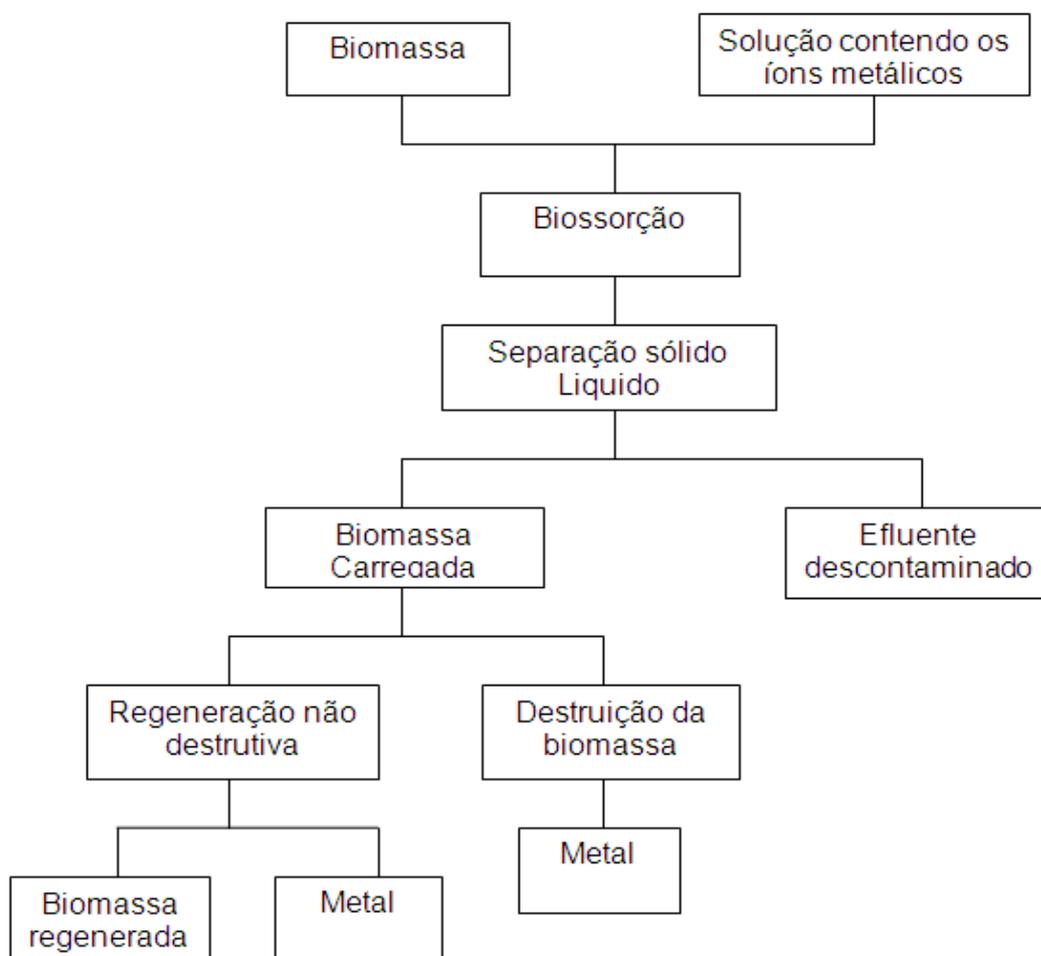


Figura 3.4. Diagrama esquemático de um processo de biossorção.

3.9. Bissorventes

A busca de alternativas aos métodos convencionais que possuem baixo custo e alta eficiência impulsionou, nos últimos anos, a pesquisa sobre utilização de diferentes bioissorventes em sistemas de adsorção (Demirbas, 2008; Kurniawan, Chan, 2006). O termo bioissorvente engloba toda a biomassa, seja ela ativa (com atividade metabólica) ou inativa (sem atividade metabólica). Todos os bioissorventes são oriundos de alguma forma biológica, como vegetais, crustáceos, microorganismos e animais. Quando ativas são utilizados como bioissorventes (microorganismos ou plantas que hiperacumulam metais tóxicos) os sistemas de remoção de íons metálicos se tornam mais complexos envolvendo rotas metabólicas de bioacumulação (Brooks, 1998). Já a remoção de íons metálicos por massas inativas, como resíduos agrícolas, é estabelecida por processos físicos e químicos ocorridos entre adsorvente e adsorvato.

Os íons metálicos podem ser retidos na superfície dos bioissorventes por diversos tipos de processos, como quimiossorção, complexação, adsorção-complexação nos poros, troca iônica, microprecipitação, condensação de hidróxidos na superfície e adsorção na superfície (Demirbas, 2008; Kurniawan, Chan, 2006). Os mecanismos ocorridos durante a retenção de íons metálicos em um bioissorvente de origem vegetal estão diretamente relacionados aos grupos funcionais químicos existentes no material (Brooks, 1998). Esses grupos normalmente estão presentes em estruturas contidas na parede celular do biomaterial que engloba macromoléculas de celulose organizadas na forma de microfibrilas cercadas por hemiceluloses, lignina, pectina e pequenas porções de proteínas vegetais (Demirbas, 2008; Kurniawan, Chan, 2006). Essas macromoléculas possuem grupos funcionais químicos, como alcoóis, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, fenóis e éteres. Esses grupos tendem a doar elétrons para o cátion metálico estabelecendo, assim, a ligação entre o íon metálico e o bioissorvente (Demirbas, 2008; Kurniawan, Chan, 2006).

A intensidade da capacidade de adsorção depende tanto das características químicas e físicas do adsorvente, como das propriedades do adsorvato. As substâncias interagem com o adsorvente de forma diferente dependendo das

condições do meio a serem utilizadas e do bioissorvente empregado (Veglio, Beolchini, 1997).

Dentre as vantagens apresentadas na utilização de bioissorvente de baixo custo é possível destacar que: (Demirbas, 2008; Kurniawan, Chan, 2006)

- Possuem inexpressivo valor comercial decorrente do fato de serem sobras de processos produtivos ou por estarem disponíveis na natureza em quantidades apreciáveis.
- Normalmente o bioissorvente a ser utilizado tem origem regionalizada (determinada pela condição climática, tipo de solo, relevo etc), podendo ser aproveitado por indústrias situadas na mesma região, resultando na minimização dos custos com transporte.
- São de beneficiamento simples e robusto, sem que ocorra necessidade de emprego de insumos químicos de elevado custo durante a etapa de preparação dos mesmos.
- São oriundos de fontes renováveis, o que garante o reabastecimento dos mesmos.
- Podem ser reutilizados após os processos de dessorção (dependendo de sua estrutura, resistência química e ainda do tipo de interação com o adsorvato).
- O processo de dessorção torna possível a recuperação do metal adsorvido, por dessorção ou incineração do bioissorvente (formação de óxidos).
- Ao contrário do que ocorre na maioria dos processos convencionais, o emprego de bioissorventes apresenta alta eficiência para remediação de efluentes contendo baixas concentrações de íons metálicos.

Para se preparar um bioissorvente, deve-se realizar a execução de tratamentos físicos que apresentam baixo custo como: lavagem, secagem trituração e peneiração. A seqüência desses procedimentos produz um material granulado que então pode ser utilizado como adsorvente.

Depois dessa etapa de preparo do bioissorvente esse pode ser empregado como adsorvente de poluentes em sistemas de tratamento, para tanto, uma completa caracterização desse material deve ser feita, além da elucidação de parâmetros cinéticos e isotérmicos de adsorção. Dentre os vários parâmetros que definem se um bioissorvente tem aplicabilidade ou não, está a capacidade de adsorção do mesmo.

A capacidade de adsorção de um bioissorvente é dada por (q) e representa a massa de adsorvato (em miligramas) retida pela massa de bioissorvente (em gramas), a expressão de (q) está definida na equação 5 abaixo representada:

$$q = \frac{(C_o - C_f).V}{m} \quad (5)$$

Onde C_o e C_f representam as concentrações em (mg L^{-1}) de íons metálicos presentes no início e no final do experimento de adsorção respectivamente, (V) é o volume da solução a ser remediada (dado em litros) e (m) é a massa de bioissorvente em gramas.

A capacidade de adsorção (q) é afetada por fatores como: (Wase, 2008 Gadd, 2009).

- Tempo de Contato – tempo no qual ocorre o contato entre o bioissorvente e o adsorvato. O contato entre os mesmos é otimizado através da utilização de sistemas de agitação. A adsorção é máxima quando o sistema atingir o equilíbrio, ou seja, momento no qual a concentração de adsorvato torna-se constante na solução.

- pH do meio – o pH do meio de adsorção tem sua importância fundamentada nas alterações proporcionadas tanto no bioissorvente como no íon

metálico. No bioissorvente essa influência pode ativar ou desativar sítios ativos presentes, modificando a forma como esses se apresentam para o metal. No caso dos íons metálicos a elevação do pH pode gerar a formação de hidróxidos insolúveis do metal que não reagem com o bioissorvente.

- Massa do bioissorvente – a quantidade de massa de bioissorvente utilizada influencia na quantidade de sítios ativos presentes, mas também proporciona outros fenômenos como associação entre partículas de adsorvente, reduzindo o número de pontos de adsorção.

- Concentração inicial de íons metálicos – esta variável é extremamente importante, pois a diferença dessa concentração em relação à concentração dos íons metálicos nas imediações da superfície do bioissorvente gera força motriz de difusão que ajuda a conduzir os íons até os sítios de adsorção.

Um bom adsorvente é aquele que possui um grande número de sítios ativos disponíveis para interação com a espécie de interesse. Os sítios são pontos de adsorção constituídos por um ou mais grupos funcionais químicos distribuídos pela superfície do bioissorvente. Alguns bioissorventes podem ter as suas superfícies modificadas quimicamente com o objetivo de aumentar a quantidade de sítios ativos e por conseqüência aumentar a capacidade de adsorção de íons metálicos. As principais modificações incluem deslignificação, esterificação de grupos carboxil e fosfatos, metilação de grupos aminos e hidrólises de grupos carboxilatos (Dermibas, 2008).

Na natureza existe um grande número de bioissorventes que no seu estado *in natura* e empregados adequadamente fornecem valores de capacidade de adsorção semelhantes ou superiores aos apresentados por materiais quimicamente modificados. Por essa razão neste trabalho fez-se o estudo de um bioissorvente sem sofrer modificações químicas, já que essas têm elevados custo e/ou são tóxicas.

3.10. *Carya illinoensis*

Nogueira pecã (ou pecan), cujo nome científico é *Carya illinoensis*, é uma árvore originária do Sudeste dos Estados Unidos, em uma faixa que vai do sul do estado de Iowa e Indiana do Sul até o Texas e o Mississippi. Ela cresce de 25 a 40 metros em climas temperados e podem dar fruto por mais de duzentos anos. Possuem tronco ereto, casca inicialmente lisa, tornando-se áspera conforme o tempo. Geralmente, duas ou mais árvores de diferentes culturas precisam estar presentes para haver a polinização. O fruto possui uma forma que vai da ovalóide à oblonga, entre uma faixa de 2,5 a 6 cm de comprimento e 1,5 a 3 cm de largura. Com coloração variando entre o marrom escuro e o cinza pardo. A casca da noz pecã é um subproduto de cor avermelhada intensa e de difícil degradação. Dessa forma, torna-se necessário encontrar uma utilidade para esse subproduto, que nesse trabalho vem a ser explorado como biossorvente para remoção de íons Ni em soluções aquosas, utilizando planejamento experimental para otimizar as condições de biossorção em batelada. A Figura 3.5 mostra a casca de nozes pecã, após processo de moagem.

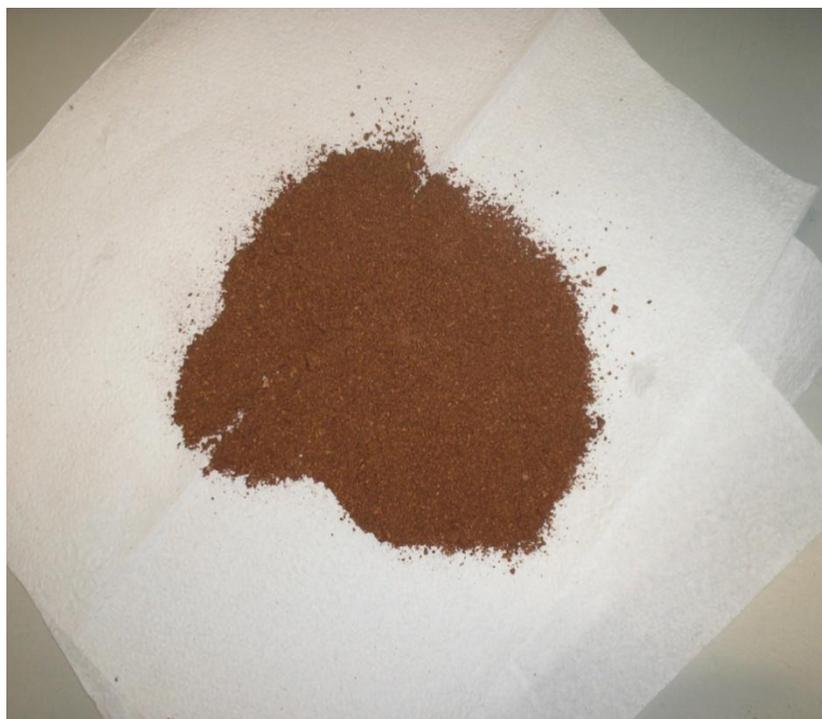


Figura 3.5. Casca de nozes pecã moído.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Tendo em vista pesquisas realizadas a respeito do assunto de biomassas, resolveu-se fazer um estudo mais aprofundado a respeito de adsorção utilizando a casca de noz pecã como material bioissorvente, visto que em função de resultados obtidos em uma primeira batelada de experimentos, esses mostraram-se bastante eficientes na remoção de níquel em águas de lavagens derivadas de banhos de galvanoplastia. Sendo assim, teve-se o objetivo de otimizar as condições para o processo de bioissorção, assim como testar a eficiência do bioissorvente nas condições de carvão e carvão preparado em laboratório.

4.1. Preparação do Material

A matéria-prima utilizada nos testes, casca de noz pecã (*Carya illinoensis*), foi adquirida em fornecedores de Porto Alegre e Cachoeira do Sul, sendo que a massa de cada casca variou entre 2,7 e 3,4g por noz. A casca corresponde a aproximadamente 49% de toda o fruto. Para a realização dos experimentos foram utilizados em torno de 3 kg de cascas de noz pecã moídas em moinho de discos.

Em um primeiro instante foram lavadas com água corrente e, posteriormente, mantidas imersas em um recipiente com água para que as pequenas quantidades de castanha que pudessem estar presas à casca fossem removidas. Depois, as cascas de nozes foram lavadas em um banho provido de ultra-som com água, num tempo de aproximadamente 05 minutos, sob aquecimento de aproximadamente 30°C. Após serem lavadas, as cascas foram secas em estufa à 60°C por 8 horas com o objetivo de atingirem a condição ideal para a trituração. Essas foram moídas em moinho de discos com o objetivo de aumentar a área superficial da biomassa.

Depois de trituradas, as cascas passaram por peneiras de cobre padronizadas para permitir obter as informações sobre a distribuição granulométrica do agente de adsorção a ser utilizado nos experimentos. De posse dos resultados foi possível calcular a granulometria do pó em questão (Gomide, 1983). Esse apresentou um diâmetro médio de 0,7186 mm.

Abaixo segue a Figura 4.1 que representa o processo de preparo do material bioissorvente.



Figura 4.1. Preparo do material bioissorvente.

4.2. Amostras para Bioissorção de Metais

As soluções empregadas nos experimentos de adsorção de níquel, utilizando o adsorvente de casca de nozes pecã moída, são de dois tipos: solução sintética preparada a partir do metal e os efluentes gerados pela etapa de lavagem do processo de eletrodeposição de níquel. Estes efluentes foram disponibilizados pelo Laboratório de Química Industrial da Faculdade de Química - PUCRS.

Em um primeiro momento foram realizados ensaios com os efluentes gerados na própria Universidade. Para a obtenção inicial da concentração de níquel, amostrou-se 100 mL da água de lavagem do banho de níquel utilizada em experimentos de galvanização. Para quantificar a concentração de níquel antes e

após a adsorção do metal, presente na água de lavagem, foi utilizada uma solução de EDTA 0,1M, que após padronização apresentou uma concentração corrigida de 0,1001M. Como indicador foi utilizado murexida (purpurato de amônio) e como agente tamponante solução de hidróxido de amônio (NH₄OH) concentrado. Esta análise foi realizada em triplicata, a fim de se obter valores médios dos resultados das titulações.

Nos primeiros ensaios foram determinadas as concentrações de níquel presente no efluente em estudo. Coletaram-se três alíquotas de 100 mL do efluente, adicionando-se 10 mL da solução de NH₄OH, uma pitada do indicador e titulou-se com EDTA(ácido etilenodiaminotetracético), 0,1001M até o aparecimento de uma coloração violeta.

Para adsorção do metal, foram utilizadas diferentes massas de adsorvente, como se observa na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Quantidade de biossorvente utilizado na adsorção.

Amostra	Massa de Adsorvente (g)
1	1
2	5
3	10
4	15
5	20
6	50
7	100

Obs.: O adsorvente ficou imerso em 500mL de solução. Entretanto, foram utilizados 300mL para fins de titulação.

O cálculo para obter a concentração de níquel metálico segue abaixo:

$$\text{mL de EDTA 0,1M} \times 0,587 = \text{g/L de níquel metal}$$

Todavia, este procedimento analítico apresenta como limitação a difícil visualização, conseqüentemente pode apresentar erros nos resultados obtidos. Por

essa razão, optou-se quantificar a concentração de níquel espectroscopia de absorção atômica de chama (Varian AAS 500). O comprimento de onda utilizado foi de 352,4 nm.

Para validar o método analítico de determinação de níquel utilizando absorção atômica, foram utilizadas amostras sintéticas com concentração de níquel conhecida. De posse destas soluções, construiu-se uma curva de calibração que relaciona a concentração de níquel com a absorbância. Esta pode ser observada na Figura 4.2.

A preparação da solução padrão consistiu em adicionar 1,0g de níquel em pó P.A. (Nuclear) com 99,9% de pureza, dissolvido em ácido nítrico 1:1 em um balão volumétrico de 1L, completando o mesmo com água deionizada. Assim, obteve-se uma solução padrão de níquel 1000ppm. Para a construção da curva de calibração foram preparadas amostras de 15, 20, 35 e 50 ppm, a partir de uma solução intermediária de 100 ppm.

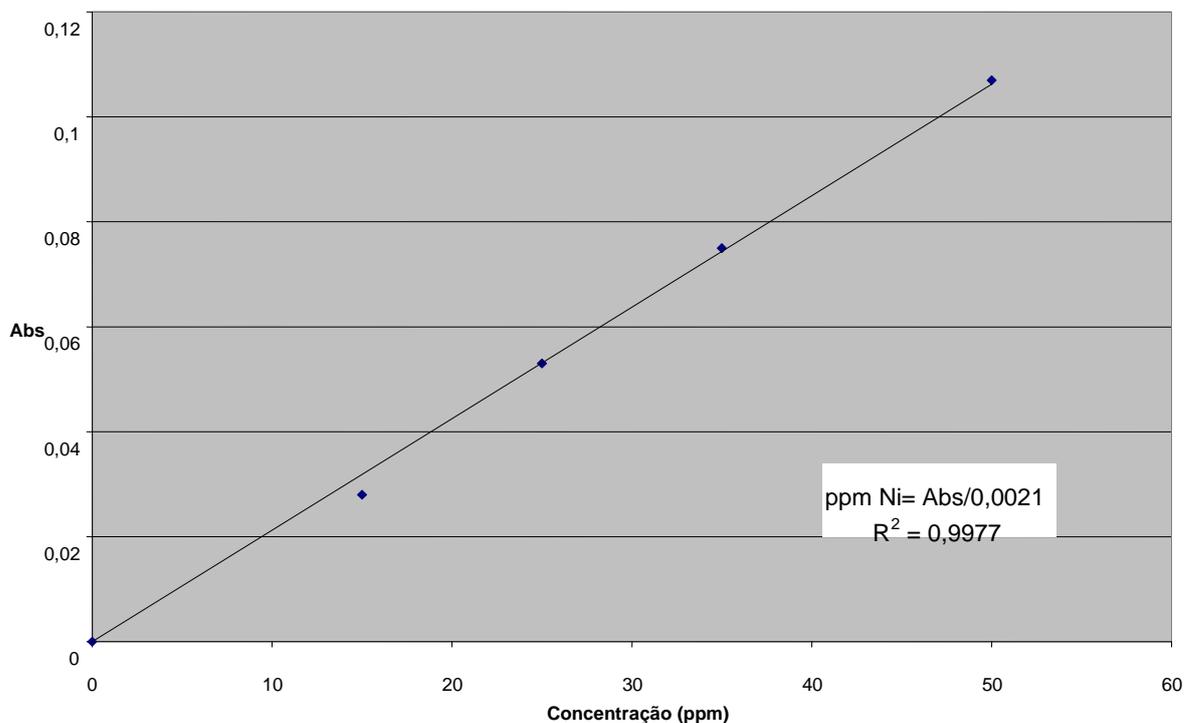


Figura 4.2. Curva de calibração de níquel obtida por absorção atômica.

4.3. Processos de Preparação de Carvão em Laboratório

Quase todos os materiais que possuem um alto teor de carbono podem ser ativados. Os precursores utilizados são cascas de coco, de arroz, de nozes, carvões minerais (antracita, betuminoso, linhito), madeiras, turfas, resíduos de petróleo, ossos de animais, caroços de pêssego, de damasco, de amêndoa, de ameixa, de azeitona e grão de café, entre outros materiais carbonáceos.

A maior parte dos materiais carbonáceos possui certo grau de porosidade, com área superficial variando entre 10 e 15 m²/g. No decorrer da ativação a área superficial aumenta com a oxidação dos átomos de carbono. Após a ativação, o carvão pode apresentar área superficial acima de 800 m²/g (Claudino, et al, 2000).

Carvões ativados são obtidos através de duas etapas básicas: a carbonização pela pirólise do precursor e a ativação propriamente dita.

O desempenho do carvão ativado é relacionado com suas características químicas e estrutura porosa. Embora as condições de processamento do carvão ativado possam ter alguma influência na estrutura e propriedades do produto final, estas são determinadas principalmente pela natureza do material precursor. Também a produtividade e facilidade de ativação dependem fortemente do material precursor (Soares, 2001).

A carbonização consiste no tratamento térmico (pirólise) do precursor em atmosfera inerte a temperatura superior a 473K. É uma etapa de preparação do material, onde se removem componentes voláteis e gases leves (CO, H₂, CO₂ e CH₄), produzindo uma massa de carbono fixo e uma estrutura porosa primária que favorece a ativação posterior. Os parâmetros importantes que irão determinar a qualidade e o rendimento do produto carbonizado são a taxa de aquecimento, a temperatura final, o fluxo de gás de arraste e natureza da matéria prima (Silva, et al., 1990).

Nessa etapa foi realizado um estudo comparativo utilizando diferentes condições de adsorventes. As soluções utilizadas apresentavam as mesmas condições experimentais, concentração inicial de 25 ppm de Níquel, temperatura de 25°C e pH 6.

Contudo, não foi possível realizar um processo de pirólise propriamente dita, isso em função da infra-estrutura laboratorial existente, pois esse não dispunha de gás de arraste. Sendo assim a casca de noz pecã foi colocada em forno mufla e a temperatura foi sendo elevada gradativamente até atingir 300°C, passando dessa temperatura, começou a formação de cinzas. Quando atingida a temperatura de 300°C deu-se por finalizado o processo, já que a formação de cinzas era indesejável.

4.4. Estudo das Isotermas de Adsorção Utilizando a Casca de Noz Pecã *in natura*

Os ensaios para o estudo das isotermas de adsorção foi realizado com 25g da casca de noz pecã em 100mL de solução de níquel na concentração de 25ppm. O pH dessa solução foi ajustado em torno de 6,0. A solução foi transferida para um frasco de 1000mL sob agitação constante em equipamento Jar-test (Jar-Test Policontrol) que teve aproximadamente 120rpm, considerada rotação moderada, à temperatura aproximada de 25°C. Foi utilizado cronômetro para contagem de tempo de agitação. A cada intervalo de tempo de 15 minutos uma alíquota da solução (20mL) foi retirada e analisada por espectroscopia de absorção atômica na Laborquímica (Laboratório de Análises Químicas), segundo as especificações e normas técnicas vigentes para análise de águas e efluentes baseado no Standard Methods 3120 B-ICP. Os laudos emitidos pelo laboratório constam nos anexos deste trabalho. As amostras foram lidas em duplicata. Os ensaios foram realizados com intervalos de tempo de 0, 15, 30, 45, 60, 75 e 90 minutos. A figura 4.3 demonstra o equipamento Jar-Test que foi utilizado com algumas adaptações.

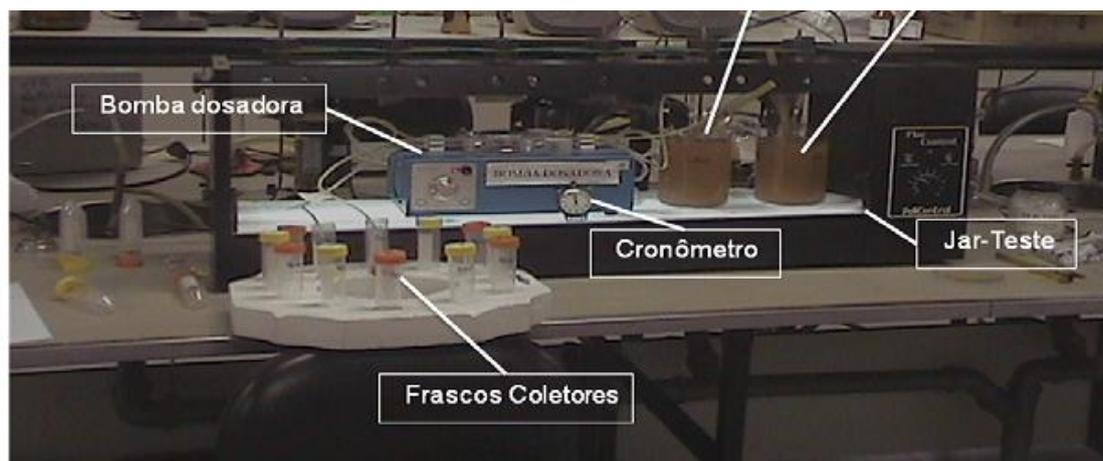


Figura 4.3. Montagem Equipamento Jar-test.

Fonte: (Santa Helena, 2009).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das análises via volumetria de complexação, mostrou que a concentração de $7,02 \text{ g.L}^{-1}$ de níquel na água de lavagem sem o processamento da mesma com o adsorvente natural. Após a adição de cascas de nozes pecã nas amostras do efluente contendo níquel, estas foram permaneceram sob agitação por 5 minutos em agitador magnético e depois ficaram em repouso para sedimentação por 05 dias. Este tempo de decantação foi definido com limite máximo. Obviamente que este tempo será otimizado ao longo dos trabalhos experimentais desta dissertação. Após 05 dias, as soluções foram filtradas a vácuo e cada amostra foi analisada em triplicata. Foram utilizados 100 mL de amostra nas titulações com EDTA 0,1M. Na Tabela 5.1 são apresentados os resultados encontrados da redução de níquel no efluente gerado pela água de lavagem de banhos de níquel, contendo inicialmente uma concentração em níquel de $7,02 \text{ g.L}^{-1}$.

Tabela 5.1. Redução da concentração de níquel em efluentes gerados em processos de eletrodeposição.

Amostra	Massa em (g) de Biossorvente	Volume Médio (mL) de EDTA	Concentração de Níquel (g/L)	Redução de Níquel (%)
Padrão	-	11,96	7,023	-
1	1	11,53	6,768	3,580
2	5	10,96	6,433	8,360
3	10	10,93	6,415	8,611
4	15	10,80	6,339	9,700
5	20	10,36	6,081	13,37
6	50	7,061	4,148	40,91
7	100	6,432	3,776	46,21

Mediante os resultados apresentados na Tabela 5.1 observa-se que o aumento da concentração de casca de nozes é diretamente proporcional à diminuição da concentração de níquel no efluente, significando uma tendência

importante. Entretanto, os experimentos seguem a mesma tendência quando submetidos a técnica de Espectroscopia por Absorção Atômica.

Seguindo a mesma distribuição de concentrações das soluções empregadas para a preparação da curva de calibração, 15, 20, 35 e 50, foram preparadas soluções para os testes com o adsorvente de nozes pecã. As amostras foram submetidas a um contato de 24 horas com 1g de adsorvente. Estes ensaios tiveram como objetivo observar o desempenho do adsorvente e também da nova metodologia analítica. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 5.2.

Tabela 5.2. Resultado da redução da concentração de níquel em efluente sintético devido a ação do adsorvente de nozes pecã.

Amostra	Abs	Concentração (ppm)	% Redução
15.1	0,025	11,9	20,6
15.2	0,027	12,9	14,0
25.1	0,048	22,9	8,6
25.2	0,049	23,3	6,7
35.1	0,056	26,7	23,7
35.2	0,059	28,1	19,7
50.1	0,086	41,0	18,0
50.2	0,092	43,8	12,4

Observa-se na Tabela 5.2 que houve redução da concentração de níquel na solução sintética, quando as mesmas foram submetidas ao tratamento com o adsorvente natural. Esta tendência segue a mesma informação obtida nos resultados iniciais, porém não foi observada nestes experimentos a mesma tendência sobre a relação quantidade adsorvida e concentração de níquel. A partir destes resultados é possível observar a necessidade de definir as variáveis que influem nos resultados da adsorção e preparar um planejamento experimental fatorial para dar seqüência aos estudos.

5.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho – FTIR

A figura 5.1 mostra o espectro vibracional FTIR da casca de noz pecã. Na figura 5.1 observa-se uma banda com máximo em 3405 cm^{-1} associada ao estiramento de grupo O-H (Pavia, 1996). A banda em 2925 cm^{-1} é decorrente de estiramentos $-\text{CH}_2-$ ligados a grupos metilenos e a banda fraca fica em 2854 cm^{-1} associa-se a estiramentos $-\text{CH}-$ de grupamentos metilas presentes na casca de noz pecã (Pavia, et al. 1996; Jacques, 2007).

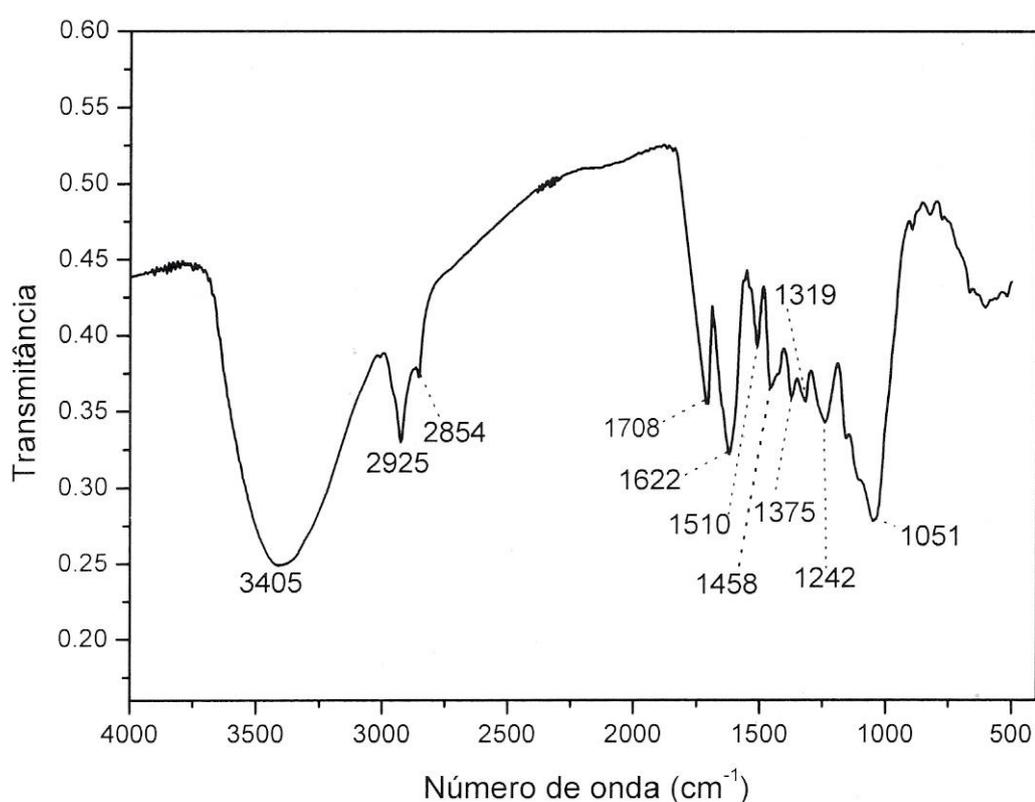


Figura 5.1. Espectro de Infravermelho (FTIR) da casca de noz pecã, utilizando resolução de 4 cm^{-1} com 100 varreduras acumuladas entre 400 e 4000 cm^{-1}

FONTE: (Vaghetti, 2009)

A banda aguda observada em 1708 cm^{-1} é atribuída à carbonila, ligação $\text{C}=\text{O}$ do ácido carboxílico que é normalmente encontrado em materiais fibrosos contendo pectina (Jacques et al., 2007; Pavan et al., 2006). O forte pico que aparece em 1622 cm^{-1} é devido ao estiramento vibracional do grupo $\text{C}=\text{O}$ de ácidos carboxílicos existente entre ligações de hidrogênio intramoleculares (Jacques et al., 2007; Pavan et al., 2006). O pico agudo que é observado em 1510 cm^{-1} é relacionado ao

estiramento C=C de anéis aromáticos. A banda entre 1458 cm^{-1} confirma a presença de grupos C=C de anéis aromáticos (Pavia et al., 1996) o aparecimento de muitas bandas entre $1319\text{ a }1051\text{ cm}^{-1}$ estão relacionadas a ligações C-O pertencentes a grupos fenólicos (Lima, 2008). O padrão de múltiplos picos agudos é uma característica de ligações C-O em diferentes tipos de fenóis, indicando que a casca de noz pecã é rica em taninos (Brasil et al., 2007.).

A partir desses dados é possível inferir que cátions metálicos se ligam ao bioissorvente através de interações com os grupos de ácidos carboxílicos e fenólicos (Jacques et al., 2007.).

5.2. Influência de Variáveis na Adsorção

Com base nos dados coletados em experimentos anteriores, resolveu-se verificar as possíveis variáveis que podem influenciar no processo de adsorção. Para isso foi realizado uma série de experimentos em processo de batelada que seguem uma determinada ordem planejada durante o desenvolvimento do projeto.

Todos os experimentos foram realizados em duplicata

5.2.1. Influência da Massa de Bioissorvente Utilizada

Nessa parte experimental do trabalho foram realizadas determinações de dosagens mais apropriadas em gramas de biomassa *in natura* utilizada para um volume de 100mL de solução aquosa de Níquel.

A partir da observação de curvas do percentual de remoção de íons metálicos versus dosagem de bioissorvente apresentados nas figuras 5.2, 5.3 e 5.4, é possível verificar que em dosagens próximas a 20g já que em testes feitos previamente observou-se que havia uma constante de adsorção quando se utilizava a massa de 20g de bioissorvente. Não sendo esse o limite superior como será visto no decorrer dos experimentos, mas a faixa de adsorção de uma solução aquosa utilizando-se

essa quantidade de massa tem um valor expressivo nos resultados obtidos para fins de testes.

O aumento na porcentagem de remoção de níquel com o aumento da dosagem de bioissorvente pode ser atribuído ao acréscimo ocorrido no número de sítios ativos disponíveis para adsorção, aumentando, dessa forma, o valor do percentual de remoção.

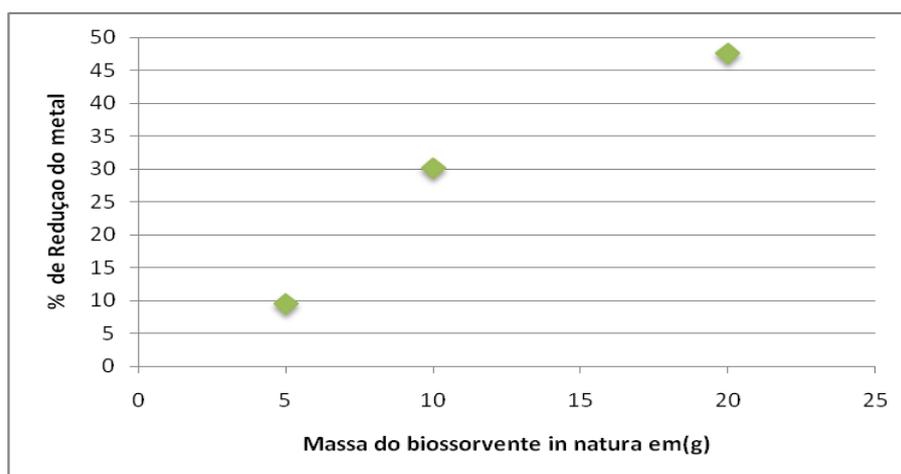


Figura 5.2. Efeito da dosagem de bioissorvente na capacidade de adsorção e no percentual de remoção de níquel à 25°C, utilizando casca de noz pecan *in natura* como bioissorvente em 100mL de uma solução contendo 15 ppm de níquel.

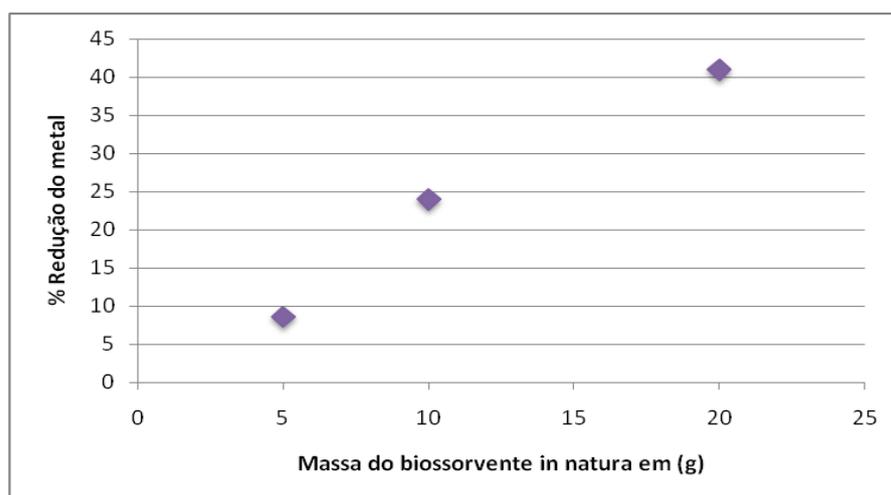


Figura 5.3. Efeito da dosagem de bioissorvente na capacidade de adsorção e no percentual de remoção de níquel à 25°C, utilizando casca de noz pecã *in natura* como bioissorvente em 100mL de uma solução contendo 25 ppm de níquel.

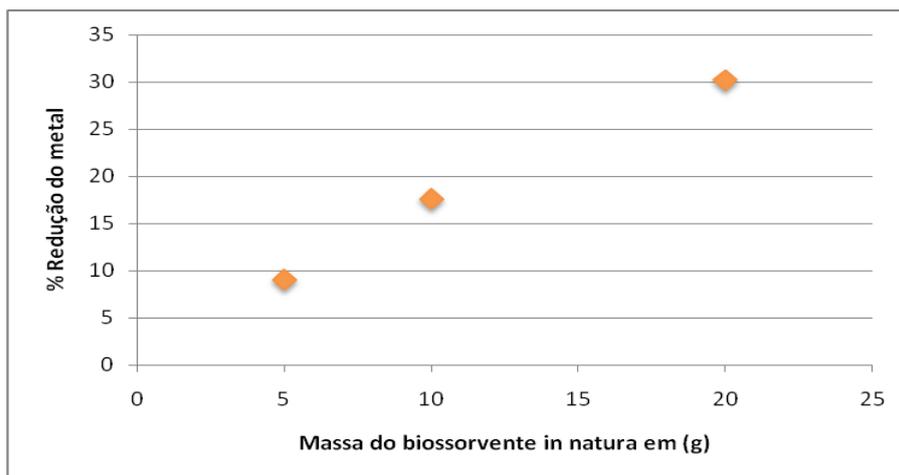


Figura 5.4. Efeito da dosagem de bioissorvente na capacidade de adsorção e no percentual de remoção de níquel à 25°C, utilizando casca de noz *in natura* como bioissorvente em 100mL de uma solução contendo 50 ppm de níquel.

Como pode ser observado, a eficiência da bioissorção da casca de noz pecã *in natura* diminui com o aumento na concentração inicial dos íons na solução. Observa-se na Figura 5.2 que para concentração de 15 ppm, a eficiência na remoção se situa em torno de 47 %, enquanto que em concentrações superiores a 25 e 50 ppm a eficiência na remoção sofre uma queda, chegando a 40 e 30% respectivamente.

A capacidade de adsorção da biomassa diminui com o aumento da concentração. Isso é devido ao fato que a baixas concentrações iniciais das espécies metálicas presentes na solução, a proporção entre a quantidade de sítios ativos na biomassa e os íons é elevada. Quando a concentração inicial de íons aumenta, os sítios ativos na superfície são saturados rapidamente, portanto, a eficiência na remoção diminui com o aumento da concentração inicial dos íons (Chandra, 2003).

5.2.2. Influência do pH

Um fator de suma importância nos experimentos de adsorção é o efeito do pH do meio sobre a capacidade de adsorção dos cátions metálicos no bioissorvente. O pH do meio interfere nesse mecanismo afetando a capacidade de adsorção dos bioissorventes, devido a competição existente por sítios ativos e espécies protônicas e os íons metálicos (Vagheti, 2009).

O efeito do pH para efeitos de adsorção de íons de Níquel(II) com a utilização da biomassa *in natura* foi investigado variando-se o pH nas faixas 3, 6 e 10.

O pH das soluções foi ajustado ao valor desejado com HCl 0,1M e NaOH 0,1M. a Figura 5.5 representa a variação obtida experimentalmente.

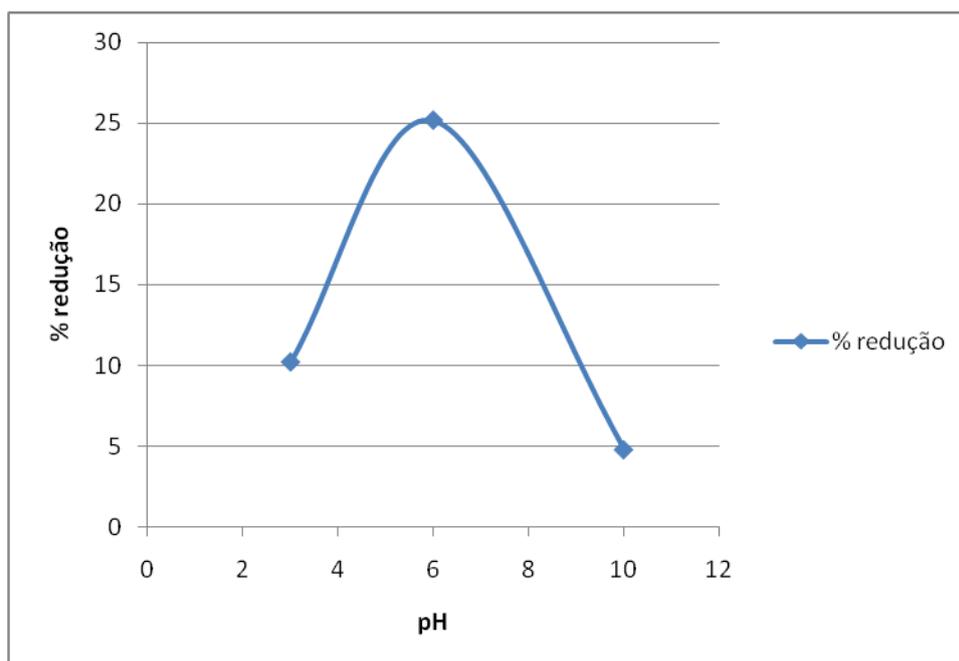


Figura 5.5. Efeito do pH do meio na capacidade de adsorção utilizando sistema de adsorção compostos por íons de Níquel em concentração de 25 mg.L^{-1} e 1g de biomassa *in natura* e tempo de agitação de 1 hora e tempo de contato de 48 horas.

Como pode ser observado na figura 5.5, a uma maior redução da concentração do metal em pH 6,0. A causa desse comportamento está associada ao fato que na faixa de pH entre 5,0 e 6,0 se encontram os valores de K_{ps} dos ácidos carboxílicos presentes da estrutura do biossorvente, ou seja, quando o pH do meio é próximo ao valor do K_{ps} (constante de dissociação) ocorre uma maior dissociação desses ácidos, gerando dessa forma, uma maior quantidade de espécies (COO^-) responsáveis pela adsorção dos íons metálicos.

Uma possível explicação para a redução da capacidade de adsorção em valores de pH superiores a 6,0 é a ocorrência da hidrólise dos íons metálicos. Essa hidrólise forma hidróxidos que estabilizam os íons metálicos não ocorrendo a adsorção (Vagheti, 2009).

Já em valores de pH inferior a 4,0 a biossorção está limitada a baixa presença de grupos carboxilatos (COO^-), conseqüência do deslocamento do equilíbrio de dissociação de ácidos carboxílicos presentes na estrutura do biossorvente para forma não ionizada dos mesmos (COOH), fato que reduz os sítios ativos de adsorção e por conseqüência a capacidade de adsorção do biossorvente.

5.2.3. Influência do Tempo de Agitação

Um fator de muita relevância nos experimentos de adsorção é o tempo de agitação da solução contendo o biossorvente, pois conforme os experimentos realizados observou-se que o aumento do tempo de agitação da amostra é diretamente proporcional a redução do metal presente na solução. O contato entre o biossorvente e o adsorvato foi efetivado em agitador magnético horizontal, trabalhando-se na freqüência de 120 rpm, e os tempos de agitação utilizados foram de 10, 30 e 60 min.

A figura 5.6 representa a variação da concentração em função do tempo de agitação.

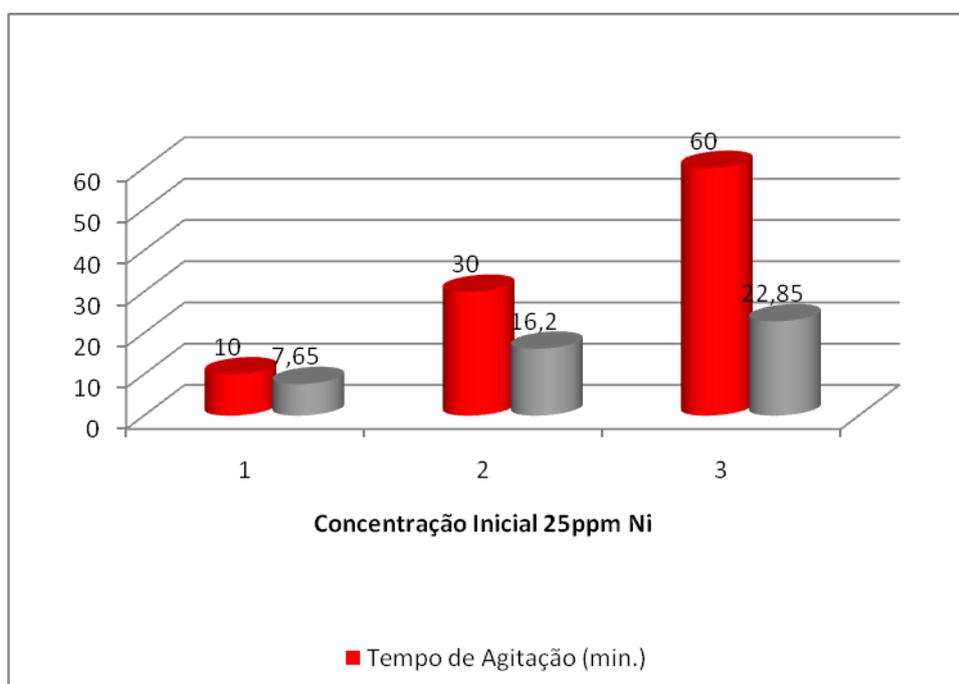


Figura 5.6. Efeito da agitação do meio na capacidade de adsorção utilizando sistema de adsorção compostos por íons de Níquel em concentração de 25 mg.L^{-1} e 1g de biomassa *in natura* e tempo de agitação de 10, 30 e 60 min. Tendo como tempo de contato entre o adsorvente e adsorvato 24 horas.

Pode-se observar conforme na figura 5.6, que a variação da redução da concentração nos tempos de 30 e 60 min., apresenta pouca diferença, fato esse que pode ser explicado devido ao sistema estar próximo de atingir o equilíbrio, pois sabe-se que a taxa transferência de massa aumenta em função da velocidade de agitação. Diminui a fronteira de espessura da camada com o aumento da velocidade de agitação que resulta em uma redução da resistência da camada superficial. Um aumento adicional na velocidade de agitação não apresenta um aumento na eficiência de bioadsorção (Aslan et al., 2006).

A melhor condição experimental foi encontrado para ser em aproximadamente 120 rpm. Esse resultado indicou que o contato entre o sólido e o líquido é bastante eficaz em uma velocidade moderada.

5.2.4. Teste Comparativo entre Biomassa *in natura*, Biomassa Preparada a 300°C e Carvão Ativado Comercial

De posse do carvão obtido em laboratório, pode-se realizar os experimentos para que posteriormente pudessem ser comparados as três formas de adsorventes.

Sendo assim, as soluções foram submetidas a dosagens de 1, 10 e 20g de bioadsorvente. As soluções foram analisadas por Espectroscopia de Absorção Atômica e o relatório de ensaio foi emitido pela LABORQUÍMICA – Laboratório de Análises Químicas.

Os resultados obtidos podem ser observados nas figuras 5.7, 5.8 e 5.9 abaixo apresentadas

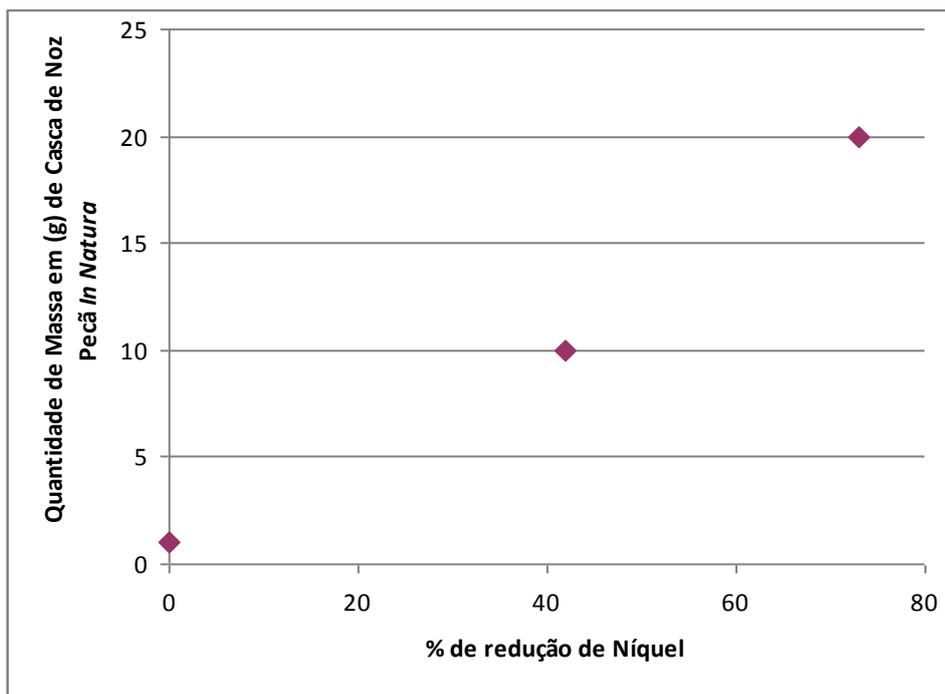


Figura 5.7. Soluções sintéticas contendo 25 ppm de níquel submetidas a diferentes dosagens de bioissorvente *in natura*

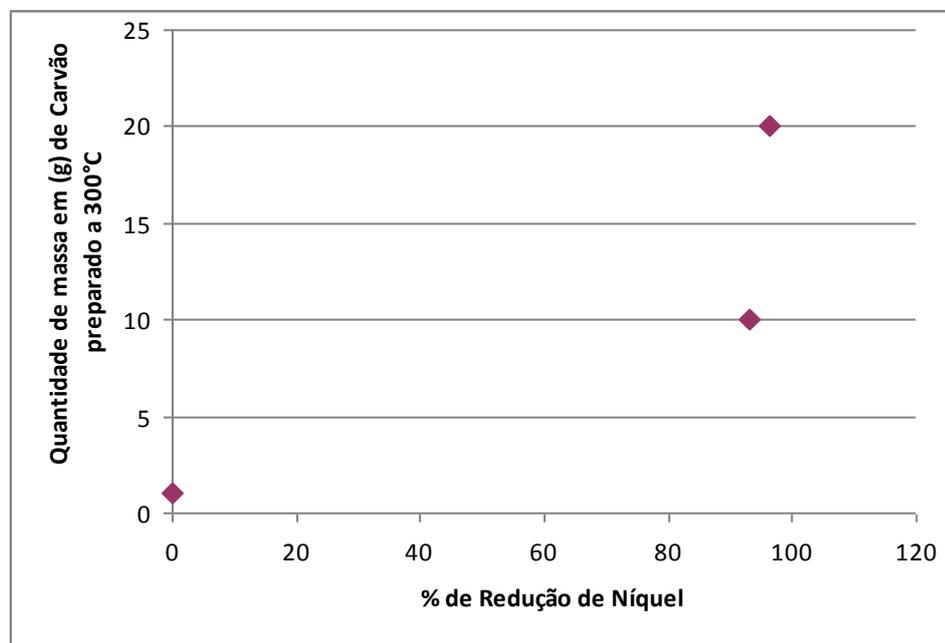


Figura 5.8. Soluções sintéticas contendo 25 ppm de níquel submetidas a diferentes dosagens de bioissorvente a 300°C.

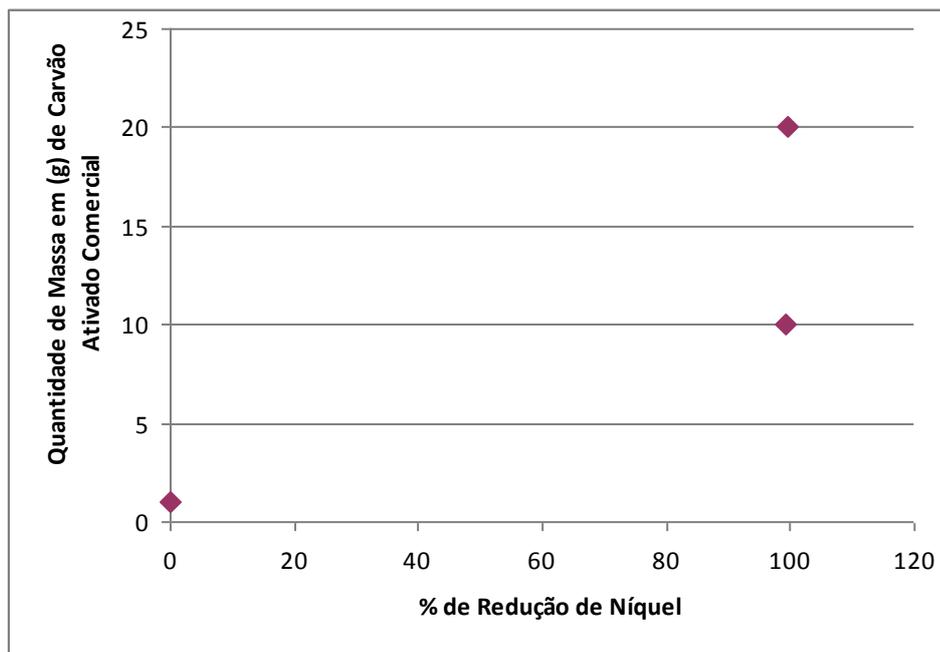


Figura 5.9. Soluções sintéticas contendo 25 ppm de níquel submetidas a diferentes dosagens de carvão ativado comercial.

De posse dos resultados, pode-se observar que o percentual de adsorção do carvão ativado comercial e o carvão preparado em laboratório são praticamente iguais, e que os mesmos se comportam quase que equivalentes quando submetidos a diferentes dosagens.

Isso se dá em função de carvões ativados serem materiais carbonosos porosos que apresentam uma forma microcristalina, não gráfica, que sofreram um processamento para aumentar a porosidade interna. Uma vez ativado o carvão apresenta uma porosidade interna comparável a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores e assim sucessivamente. Esta porosidade diferenciada é classificada segundo o tamanho em macro, meso e microporosidades. A característica incomparável do carvão é a larga superfície interna localizada dentro da rede de poros estreitos, onde a maior parte do processo de adsorção tomará lugar e cujo tamanho e forma dos poros também influenciam na seletividade da adsorção através do efeito de peneira molecular (Rodríguez-Reinoso, 2006). A princípio, qualquer material com alto teor de carbono, denominado de agente precursor pode ser transformado em carvão ativado. Em torno de 1/3 da produção mundial de carvão ativado é de origem vegetal, sendo esta proporção muito maior nos Estados Unidos da América e na Europa (Claudino, 2004).

O carvão produzido no laboratório apesar de não ter sido ativado, apresentou propriedades semelhantes ao carvão comercial e se tornou eficaz para processo de adsorção em batelada.

5.2.5. Estudos de Isotermas de Adsorção

As quantidades adsorvidas (Q , mg/g) foram calculadas como segue:

$$q = \frac{(C_o - C_f).V}{m} \quad (5)$$

Onde C_o e C_f são a concentração inicial e final da solução de níquel (mg/L), respectivamente, V é o volume utilizado da solução (L) e m é a massa utilizada da casca de noz pecã(g).

As isotermas de adsorção são importantes para descrever como o soluto interagem com o adsorvente. Portanto, para definir o modelo de adsorção neste estudo foram testadas três equações, Langmuir e Freundlich que utilizadas em suas formas lineares (equação 7 e equação 8, respectivamente) e utilizando o método de regressão linear com o auxílio de um software (Microsoft Excel 2007) foi possível determinar os coeficientes para cada modelo de isoterma mostrados nas Tabelas 5.1 e 5.2. Os valores das constantes das equações de isotermas são apresentados nessas tabelas.

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{a_L}{K_L} C_e \quad (7)$$

$$\log Q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (8)$$

Onde Q_e (mg/g) e C_e (mg/L) são a quantidade adsorvida do soluto por unidade de massa do adsorvente e a concentração final do soluto em solução no equilíbrio, respectivamente. K_L e a_L são as constantes isotérmicas de Langmuir. K_F é a constante de Freundlich e $1/n$ é o expoente da equação de Freundlich.

Tabela 5.3. Coeficientes da regressão linear e constantes determinados para a isoterma de Langmuir. Dados obtidos com o auxílio do software Microsoft Excel 2007.

Langmuir					
Q_e	C_e/Q_e	r^2	$K_L(L/g)$	$a_L(L/mg)$	
0		0	0,9707	0,072993	11,43
4,56	4,912280702				
3,92	5,918367347				
4,8	4,604166667				
4,96	4,415322581				
6,56	3,033536585				
4,4	5,136363636				

Tabela 5.4. Coeficientes da regressão linear e constantes determinados para a isoterma de Freundlich. Dados obtidos com o auxílio do software Microsoft Excel 2007.

Freundlich					
$\log C_e$	$\log Q_e$	R^2	K_f (mg/g)	(mg/L)	nF
1,44870632		0	0,9888	0,7035	0,307
1,35024802	0,658965				
1,36548798	0,593286				
1,34439227	0,681241				
1,34044411	0,695482				
1,29885308	0,816904				
1,35410844	0,643453				

Os coeficiente de correlação (r^2), apresentados nas tabelas acima indicam que a equação de Freundlich se ajustou melhor aos resultados experimentais do que a equação de Langmuir. No entanto, as curvas de adsorção mostradas na Figura 5.10 sugerem que o modelo de Langmuir também pode descrever este sistema, pois se aproxima consideravelmente aos valores encontrados em cada ponto de C_e .

Substituindo os valores para as constantes de Freundlich na Equação 8 é possível encontrar o valor teórico de aproximadamente 1,33mg/g que, quando comparado com o valor experimental de 4,8mg/g. Esse foge um pouco ao valor experimental. Entretanto, isso se deve a erros experimentais que podem ter ocorrido no decorrer do processo.

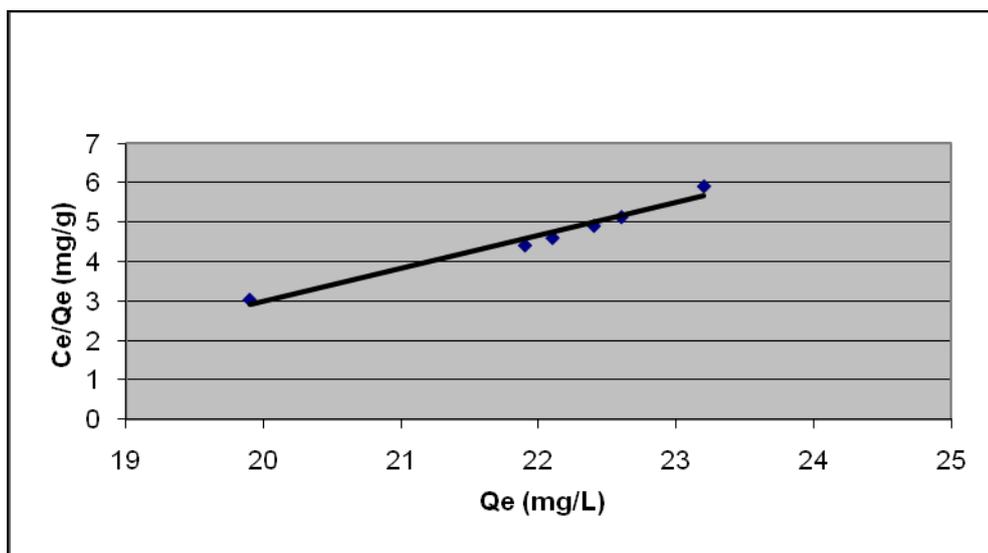


Figura 5.10. Isoterma de Langmuir

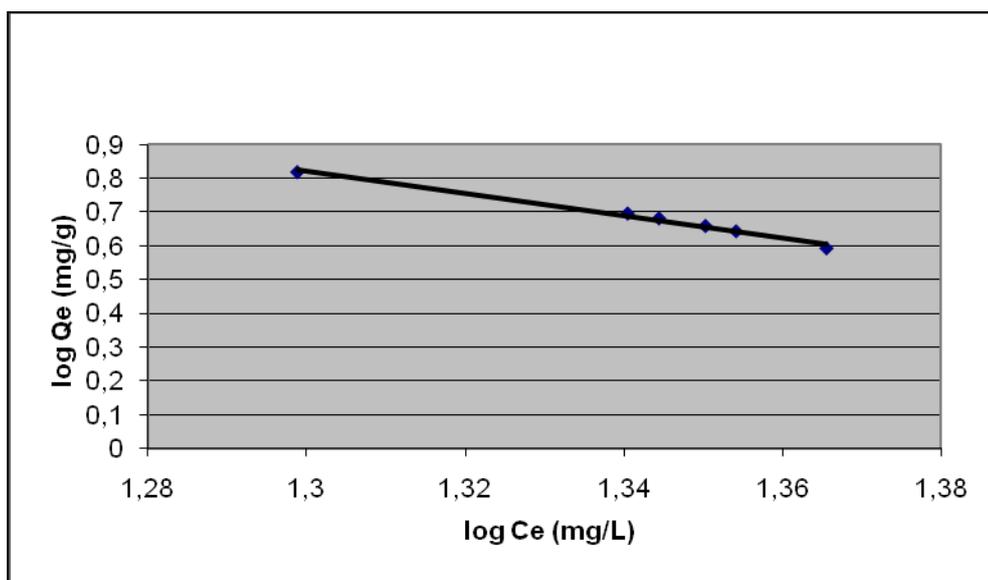


Figura 5.11. Isoterma de Freundlich

A partir das Figuras 5.10 e 5.11 se pode perceber que inicialmente a adsorção é maior. Conforme o aumento de tempo, durante os experimentos percebe-se que as quantidades adsorvidas são praticamente as mesmas, provavelmente, isto é possível devido a baixa atividade dos sítios ativos disponíveis no final do processo de adsorção e/ou a dificuldade do níquel metálico em se deslocar e penetrar no adsorvente indicando que o processo alcançou o equilíbrio (Özacar, 2008).

6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos no presente trabalho mostraram que a casca de noz pecã tem considerável potencial na remoção de níquel de soluções aquosas na forma *in natura*. Dentre os testes realizados, observa-se que a biomassa tem grande poder de adsorção em diferentes concentrações.

Uma maior redução da concentração do metal ocorre em pH 6. A causa desse comportamento esta associada ao fato que na faixa de pH entre 5 e 6, encontram-se os valores de K_{ps} dos ácidos carboxílicos presentes na estrutura do biossorvente. Isto é, quando o pH do meio é próximo ao valor do K_{ps} ocorre uma maior dissociação desses ácidos, gerando dessa forma, uma maior quantidade de espécies (COO^-) responsáveis pela adsorção dos íons metálicos.

A variável tempo demonstra que a concentração nos tempos de 30 e 60 min, apresenta pouca diferença, devido ao sistema atingir o equilíbrio. Sabe-se também que a taxa transferência de massa aumenta em função da velocidade de agitação. A maior eficiência foi encontrada em aproximadamente 120 rpm. Esse resultado indicou que o contato entre o sólido e o líquido é bastante eficaz em uma velocidade moderada.

A preparação do carvão em laboratório foi bem sucedida, no entanto, não foi possível preparar o carvão ativado.

Sendo assim a biomassa foi submetida a um processo de carbonização para que houvesse aumento de sua porosidade. Os resultados obtidos comparados com o carvão ativado comercial foram satisfatórios, pode-ser observado que o percentual de adsorção do carvão ativado comercial e o carvão preparado em laboratório são praticamente iguais, e que os mesmos se comportam quase que equivalentes

quando submetidos a diferentes dosagens. Isso se dá em função de carvões ativados serem materiais carbonosos porosos que apresentam uma forma microcristalina, não grafítica, que sofreram um processamento para aumentar a porosidade interna. A princípio, qualquer material com alto teor de carbono, denominado de agente precursor pode ser transformado em carvão ativado.

Nos estudos de adequação a isotermas, a equação de Freundlich se ajustou melhor aos resultados experimentais do que a equação de Langmuir. No entanto, o modelo de Langmuir também pode descrever este estudo, pois se aproxima consideravelmente aos valores encontrados em cada ponto de C_e .

Conforme o aumento do tempo, observa-se que as quantidades adsorvidas são praticamente iguais, provavelmente isto é possível devido a baixa atividade dos sítios ativos disponíveis no final do processo de adsorção e/ou a dificuldade do Níquel metálico em se deslocar e penetrar no adsorvente indicando que o processo alcançou o equilíbrio

7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Para a continuidade deste trabalho propõe-se a preparação do carvão e do carvão ativado a partir da casca de noz pecã. Entretanto, sugere-se que seja realizada através de parcerias já que não existe infra-estrutura no LOPE para a produção dos carvões a partir da casca moída das nozes pecã.

Outro estudo que poderá ser realizado posteriormente são testes em águas de lavagem do processo de eletrodeposição de níquel, já que não houve tempo disponível para tal. E assim, de posse dos dados experimentais, estimar os parâmetros para as isotermas adsorção.

Estudar a adsorção do cobre presente nas águas de lavagem de processos de eletrodeposição deste metal, visto que é outro metal de grande utilização na indústria de galvanoplastia. A extensão dos estudos para o cobre é uma proposta viável, já que as condições experimentais de otimização do processo de adsorção de níquel já foram realizadas. Assim, será possível empregar a metodologia similar para o cobre em um período de tempo bem menor.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASLAN, A. et al. **Biosorption of copper(II) by nonliving lichen biomass of *ladonia rangiformis***. Turkey: Department of Environmental Engineering, Atatürk University, 2006.

ATKINS, P. W. **Physical Chemistry**. 5th ed., Oxford University Press: Oxford, 1994.

BAI, R. S.; ABRAHAM, T. E. Low-cost supports used to immobilize fungi and reliable technique for removal hexavalent chromium in wastewater. **Bioresour. Technol.** v. 87, n. 17, 2003.

BAILEY S. E. et. alli. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. **Water Research**, v. 33, n. 11, p. 2469-2479, 1999.

BARROS JUNIOR, L. M. **Biosorção de metais pesados presentes em águas de produção de campos de petróleo**. Natal. 2001. 134p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil.

BARROW, N. J. The description of phosphate adsorption curve. **Soil Sci.** v. 29, n. 447, 1978.

BENVINDO DA LUZ, A. et. al. **Tratamento de minérios**. 3. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2002.

BIOMASA. **Manuales sobre energía renovable: Biomasa**. 1. ed. C. R: San José, 2002. 42p. Disponível em: <<http://www.bun-ca.org/publicaciones/BIOMASA.pdf>>. Acesso em: 10 dez. 2008.

BRASIL, J L. et al. **Química Nova**, 30, p. 548, 2007.

BROOKS, Robert R. **Plants that Hyperaccumulate heavy metals**, Cab International, New York, USA, 1998

CLAUDINO, A. et al. Adsorption Equilibrium and Breakthrough Analysis for NO Adsorption on Activated Carbons at Low Temperatures. **Carbon**, 2004.

CONAMA. **Resolução n. 357, de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a Classificação dos Corpos de Água e Padrões de Lançamentos de Efluentes. Brasília: Diário Oficial da União, 2005.

CAZIÑARES, R. O. Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana. **Revista Latinoamericana de Microbiología**, v. 42, p. 131-143, 2000.

CHANDRA, K. et al. Removal of heavy metals using a plant biomass with reference to environmental control, **International Journal of Mineral Processing**, v.68, p. 37 - 45, 2003.

CLAUDINO, A.; MINOZZO, A. P. **Projeto de uma Indústria de Carvão Ativado**. Trabalho Referente à Disciplina de Projetos, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, p. 6-7, Toledo, 2000.

DEL RIO, D. T. **Biossorção de cádmio por leveduras *Saccharomyces cerevisiae***. Piracicaba. 2004. 66 p. Dissertação (Mestrado em Agronomia). Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz". Universidade de São Paulo, Brasil.

DEMIRBAS, A. **A review**, **Journal of Hazardous Materials**, 157, p. 220, 2008.

DIVINUT. **Portal da Nóz Pecã**. Disponível em: <<http://www.divinut.com.br/nogueira.htm>>. Acesso em: 28 jun. 2008

GADD, G. F. Bioaccumulation and biosorption efficacy of *Trichoderma* isolate SP2F1 in removing copper (Cu(II)) from aqueous solutions. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, 84, p. 13, 2009

GARCIA-SANCHEZ, A.; ÁLVAREZ-AYUSO, E. Sorption of Zn, Cd, and Cr on calcite. Application to purification of industrial wastewaters, **Minerals Engineering**, v. 15, p. 539 -547, 2002.

GAVALLAH, L.; KILBERTUS, G. Recovery of metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 62, p. 241-286, 1998.

GOMIDE, Reinaldo. Operações unitárias: operações com sistemas sólidos granulares. **Separações Mecânicas**. v. 3.,1983.

HARTER, R. Applicability of adsorption models to the study of copper behavior in clayey soils. **Soil Sci. Soc. Am. J.** v. 48, n. 749, 1984.

KURNIAWAN, T. A. et. al. Improving Environment through The Use of Solid Waste as Low-Cost Materials for Heavy Metal Removal from Contaminated Wastewater . **Sci. Total Environ.** 366, p. 409, 2006.

JACQUES, R. A. et al. Kinetic and Pseudo-Second-Order Modeling of Lead Biosorption onto Pine Cone Powder. **Sep. Purf. Technol.** 57, p. 193, 2007.

LUA, S.; GIBB, S.W.; COCHRANE, E., Effective removal of zinc ions from aqueous solutions using crab carapace biosorbent. **Journal of Hazardous Materials**, 149:208, 2004.

ÖZACAR, M. et al. Equilibrium and kinetic data, and adsorption mechanism for adsorption of lead onto valonia tannin resin, **Elsevier-chemical engineering journal**, v. 143, p. 32-42. 2008.

PAVIA, D. L. et al. **Introduction to spectroscopy**. New York: Saunders Golden Sunburst Series: 1996.

PEREIRA NETO, Artur. et. al. Alternativas para o tratamento de efluentes da indústria galvânica. **Eng. Sanit. Ambient.** v. 13, n. 3, p. 263-270, 2008.

PETRONI, S. L. G.; PIRES, M. A. F.; MUNITA, C. S. Adsorção de zinco e cádmio em colunas de turfa. **Quim. Nova.** v. 23, n. 4. p. 477- 481, 2000.

PRADO-FILHO, L. G; SILVA, S. M. G. **Acúmulo de cádmio *Saccharomyces cerevisiae* fermentado mosto de caldo de cana**. São Paulo. 1999. 132 p. Dissertação (Mestrado em Microbiologia Agrícola). Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”. Universidade de São Paulo, Brasil.

MILIARUM. **Contaminación por metales pesados**. Disponível em: <<http://www.miliarium.com/Proyectos/Suelos/Manuales/Contmetalespesados.asp>>. Acesso em: 05 dez. 2008.

RAMALHO, R. S. **Introduction to wastewater treatment processes**. New York: 1977. 705p.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F. N. Porous carbons in gas separation and storage, **Security through Science Series**, p. 133-144, 2006.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption process**. Hardcover: John Wiley & Sons, p. 464, 1994.

SCHNEIDER, E. Rubio. **Plantas aquáticas: adsorventes naturais para melhoria da qualidade das águas**. Porto Alegre. 2003. Tese Doutorado. (Doutorado em Engenharia). Escola de Engenharia – PPGEM. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil. Disponível em: <<http://www.lapes.ufrgs.br/ltem/pdf/ivo-trabalho1.pdf>>. Acesso em: 04 dez. 2008.

SANTA HELENA, Renato Diaz de. **Estudo cinético e termodinâmico da utilização do tanino de acácia negra (*Acacia mearnsii*) na remoção de metais nobres para o processo de reciclagem de placas de circuito**, 2009. (Dissertação de Mestrado). Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

SANTOS, Fernanda Abreu dos. **Uso das escamas da pinha da *Araucaria angustifolia* para biosorção de metais pesados de afluente industrial de galvanoplastia**, 2007 (Dissertação de Mestrado). Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

SILVA, C. S. Balanço Mineral Brasileiro, 2001. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/dnpm_legis/Balanço01/pdf/niquel.pdf>. Acesso em: 13 nov. 2008.

SILVA, D. A.; BRITO, J. O. Pirólise de Turfa e Análise do seu Carvão. **Acta Amazônica** **20**, p. 284-303, 1990.

SOARES, A. G; **Adsorção de Gases em Carvão Ativado de Celulignina**, 2001. (Tese de Doutorado). Doutorado em Química. Universidade Estadual de Campinas, Brasil.

VAGHETTI, J. C. P. **Utilização de Biossorventes para Remediação de Efluentes Contaminados por Íons Metálicos**. 2009. (Tese de Doutorado) Doutorado em Química. Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

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

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

VOLESKY, B; Sorption and biosorption, **BV-Sorbex, Inc.**, Quebec: St.Lambert, 2004. 326p.

9. ANEXOS

**RELATORIO DE ENSAIO****Nº: 00006832/001**

Procedência: SINDICATO DA INDUSTRIA DA MARCENARIA
 Endereço: PRAÇA DOM FELICIANO 122/31
 Cidade: PORTO ALEGRE-RS

AMOSTRA

Tipo: Água sintética Recebimento: 14/12/2009
 Identificação: C. Fixa: 25ppm - Massa: 10g / 1ª Via

COLETA

Coletado por: Amostra coletada pelo interessado Conservada: Sim
 Responsável: Não Informado Condições Climáticas: Não Informada
 Data: Não Informada Temperatura Ar: Não Informada
 Local da Coleta: Não Informado Temperatura Amostra: Não Informada

Resultado da Análise

Ensaio	Unidade	Resultado	Metodologia	L.D.
Níquel	mg N/L	13,2	Standard Methods 3120 B-ICP	0,01

Legenda:

L.D.: Limite de detecção N.A.: Não aplicável N.O.: Não objetivo
 V.M.P.: Valor máximo permitido EPA: Environmental Protection Agency- USA
 ASTM: American Society for Testing and Materials NBR: Norma Brasileira
 Standard Methods: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 21ª ed.
 Prejud.: Ensaio prejudicado em função das características da amostra
 P.O.: Procedimento Operacional da Laborquímica

Nota:

Os resultados contidos neste relatório têm significado restrito e se aplicam somente à amostra ensaiada, só podendo ser reproduzidos na íntegra e com autorização da Laborquímica.
 A Laborquímica garante a realização dos ensaios dentro do prazo de validade da amostra. As datas de execução de cada ensaio constam nos dados brutos e estão disponíveis para consulta.

Canoas, 29 de dezembro de 2009.

José Carlos Bignetti
 Eng. Químico - CRQ-V 05300675
 Gerente da Qualidade

Flávia Terezinha Bignetti
 Químico - CRQ-V 05200128
 Gerente Técnica

Conferência eletrônica



RE Nº: 006832/001

Página: 1/ 1

Certificado de cadastro na FEPAM nº 23/2009 - DL - Responsável Técnico: Engº Químico José Carlos Bignetti - CRQ 05300675
 Rua Argentina, 294 - Bairro São Luis - Fone:(51) 3464.1144 - Fax: (51) 3425.0005 - CEP 92420-020 - Canoas - RS
 E-mail: laborquimica@laborquimica.com.br - Site: www.laborquimica.com.br
 CNPJ: 92.827.450/0001-70

**RELATORIO DE ENSAIO****Nº: 00006832/002**

Procedência: SINDICATO DA INDUSTRIA DA MARCENARIA

Endereço: PRAÇA DOM FELICIANO 122/31

Cidade: PORTO ALEGRE-RS

AMOSTRA

Tipo: Água sintética

Recebimento: 14/12/2009

Identificação: C. Fixa: 25ppm - Massa: 10g / 2ª Via

COLETA

Coletado por: Amostra coletada pelo interessado

Conservada: Sim

Responsável: Não Informado

Condições Climáticas: Não Informada

Data: Não Informada

Temperatura Ar: Não Informada

Local da Coleta: Não Informado

Temperatura Amostra: Não Informada

Resultado da Análise

Ensaio	Unidade	Resultado	Metodologia	L.D.
Níquel	mg N/L	15,2	Standard Methods 3120 B-ICP	0,01

Legenda:

L.D.: Limite de detecção N.A.: Não aplicável N.O.: Não objetivo
 V.M.P.: Valor máximo permitido EPA: Environmental Protection Agency- USA
 ASTM: American Society for Testing and Materials NBR: Norma Brasileira
 Standard Methods: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 21ª ed.
 Prejud.: Ensaio prejudicado em função das características da amostra
 P.O.: Procedimento Operacional da Laborquímica

Nota:

Os resultados contidos neste relatório têm significado restrito e se aplicam somente à amostra ensaiada, só podendo ser reproduzidos na íntegra e com autorização da Laborquímica.
 A Laborquímica garante a realização dos ensaios dentro do prazo de validade da amostra. As datas de execução de cada ensaio constam nos dados brutos e estão disponíveis para consulta.

Canoas, 29 de dezembro de 2009.

José Carlos Bignetti
 Eng. Químico - CRQ-V 05300675
 Gerente da Qualidade

Flávia Terezinha Bignetti
 Químico - CRQ-V 05200128
 Gerente Técnica

Conferência eletrônica



RE Nº: 006832/002

Página: 1/ 1

Certificado de cadastro na FEPAM nº 23/2009 - DL - Responsável Técnico: Engº Químico José Carlos Bignetti - CRQ 05300675
 Rua Argentina, 294 - Bairro São Luis - Fone:(51) 3464.1144 - Fax: (51) 3425.0005 - CEP 92420-020 - Canoas - RS
 E-mail: laborquimica@laborquimica.com.br - Site: www.laborquimica.com.br
 CNPJ: 92.827.450/0001-70

**RELATORIO DE ENSAIO****Nº: 00006832/003**

Procedência: SINDICATO DA INDUSTRIA DA MARCENARIA

Endereço: PRAÇA DOM FELICIANO 122/31

Cidade: PORTO ALEGRE-RS

AMOSTRA

Tipo: Água sintética

Recebimento: 14/12/2009

Identificação: 1g 300 °C - 1ª Via

COLETA

Coletado por: Amostra coletada pelo interessado

Conservada: Sim

Responsável: Não Informado

Condições Climáticas: Não Informada

Data: Não Informada

Temperatura Ar: Não Informada

Local da Coleta: Não Informado

Temperatura Amostra: Não Informada

Resultado da Análise

Ensaio	Unidade	Resultado	Metodologia	L.D.
Níquel	mg N/L	25,5	Standard Methods 3120 B-ICP	0,01

Legenda:

L.D.: Limite de detecção N.A.: Não aplicável N.O.: Não objetivo
 V.M.P.: Valor máximo permitido EPA: Environmental Protection Agency- USA
 ASTM: American Society for Testing and Materials NBR: Norma Brasileira
 Standard Methods: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 21ª ed.
 Prejud.: Ensaio prejudicado em função das características da amostra
 P.O.: Procedimento Operacional da Laborquímica

Nota:

Os resultados contidos neste relatório têm significado restrito e se aplicam somente à amostra ensaiada, só podendo ser reproduzidos na íntegra e com autorização da Laborquímica.
 A Laborquímica garante a realização dos ensaios dentro do prazo de validade da amostra. As datas de execução de cada ensaio constam nos dados brutos e estão disponíveis para consulta.

Canoas, 29 de dezembro de 2009.

José Carlos Bignetti
 Eng. Químico - CRQ-V 05300675
 Gerente da Qualidade

Flávia Terezinha Bignetti
 Químico - CRQ-V 05200128
 Gerente Técnica

Conferência eletrônica



RE Nº: 006832/003

Página: 1/ 1

**RELATORIO DE ENSAIO****Nº: 00006832/004**

Procedência: SINDICATO DA INDUSTRIA DA MARCENARIA
 Endereço: PRAÇA DOM FELICIANO 122/31
 Cidade: PORTO ALEGRE-RS

AMOSTRA

Tipo: Água sintética Recebimento: 14/12/2009
 Identificação: 1g 300 °C - 2ª Via

COLETA

Coletado por: Amostra coletada pelo interessado Conservada: Sim
 Responsável: Não Informado Condições Climáticas: Não Informada
 Data: Não Informada Temperatura Ar: Não Informada
 Local da Coleta: Não Informado Temperatura Amostra: Não Informada

Resultado da Análise

Ensaio	Unidade	Resultado	Metodologia	L.D.
Níquel	mg N/L	26,1	Standard Methods 3120 B-ICP	0,01

Legenda:

L.D.: Limite de detecção N.A.: Não aplicável N.O.: Não objetivo
 V.M.P.: Valor máximo permitido EPA: Environmental Protection Agency- USA
 ASTM: American Society for Testing and Materials NBR: Norma Brasileira
 Standard Methods: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 21ª ed.
 Prejud.: Ensaio prejudicado em função das características da amostra
 P.O.: Procedimento Operacional da Laborquímica

Nota:

Os resultados contidos neste relatório têm significado restrito e se aplicam somente à amostra ensaiada, só podendo ser reproduzidos na íntegra e com autorização da Laborquímica.
 A Laborquímica garante a realização dos ensaios dentro do prazo de validade da amostra. As datas de execução de cada ensaio constam nos dados brutos e estão disponíveis para consulta.

Canoas, 29 de dezembro de 2009.

José Carlos Bignetti
 Eng. Químico - CRQ-V 05300675
 Gerente da Qualidade

Flávia Terezinha Bignetti
 Químico - CRQ-V 05200128
 Gerente Técnica

Conferência eletrônica



RE Nº: 006832/004

Página: 1/ 1

**RELATORIO DE ENSAIO****Nº: 00006832/005**

Procedência: SINDICATO DA INDUSTRIA DA MARCENARIA

Endereço: PRAÇA DOM FELICIANO 122/31

Cidade: PORTO ALEGRE-RS

AMOSTRA

Tipo: Água sintética

Recebimento: 14/12/2009

Identificação: Carvão Ativado 20g / 1ª Via

COLETA

Coletado por: Amostra coletada pelo interessado

Conservada: Sim

Responsável: Não Informado

Condições Climáticas: Não Informada

Data: Não Informada

Temperatura Ar: Não Informada

Local da Coleta: Não Informado

Temperatura Amostra: Não Informada

Resultado da Análise

Ensaio	Unidade	Resultado	Metodologia	L.D.
Níquel	mg N/L	0,08	Standard Methods 3120 B-ICP	0,01

Legenda:

L.D.: Limite de detecção N.A.: Não aplicável N.O.: Não objetivo
 V.M.P.: Valor máximo permitido EPA: Environmental Protection Agency- USA
 ASTM: American Society for Testing and Materials NBR: Norma Brasileira
 Standard Methods: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 21ª ed.
 Prejud.: Ensaio prejudicado em função das características da amostra
 P.O.: Procedimento Operacional da Laborquímica

Nota:

Os resultados contidos neste relatório têm significado restrito e se aplicam somente à amostra ensaiada, só podendo ser reproduzidos na íntegra e com autorização da Laborquímica.
 A Laborquímica garante a realização dos ensaios dentro do prazo de validade da amostra. As datas de execução de cada ensaio constam nos dados brutos e estão disponíveis para consulta.

Canoas, 29 de dezembro de 2009.

José Carlos Bignetti
 Eng. Químico - CRQ-V 05300675
 Gerente da Qualidade

Flávia Terezinha Bignetti
 Químico - CRQ-V 05200128
 Gerente Técnica

Conferência eletrônica



RE Nº: 006832/005

Página: 1/ 1

**RELATORIO DE ENSAIO****Nº: 00006832/006**

Procedência: SINDICATO DA INDUSTRIA DA MARCENARIA
 Endereço: PRAÇA DOM FELICIANO 122/31
 Cidade: PORTO ALEGRE-RS

AMOSTRA

Tipo: Água sintética Recebimento: 14/12/2009
 Identificação: Carvão Ativado 20g / 2ª Via

COLETA

Coletado por: Amostra coletada pelo interessado Conservada: Sim
 Responsável: Não Informado Condições Climáticas: Não Informada
 Data: Não Informada Temperatura Ar: Não Informada
 Local da Coleta: Não Informado Temperatura Amostra: Não Informada

Resultado da Análise

Ensaio	Unidade	Resultado	Metodologia	L.D.
Níquel	mg N/L	0,08	Standard Methods 3120 B-ICP	0,01

Legenda:

L.D.: Limite de detecção N.A.: Não aplicável N.O.: Não objetivo
 V.M.P.: Valor máximo permitido EPA: Environmental Protection Agency- USA
 ASTM: American Society for Testing and Materials NBR: Norma Brasileira
 Standard Methods: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 21ª ed.
 Prejud.: Ensaio prejudicado em função das características da amostra
 P.O.: Procedimento Operacional da Laborquímica

Nota:

Os resultados contidos neste relatório têm significado restrito e se aplicam somente à amostra ensaiada, só podendo ser reproduzidos na íntegra e com autorização da Laborquímica.
 A Laborquímica garante a realização dos ensaios dentro do prazo de validade da amostra. As datas de execução de cada ensaio constam nos dados brutos e estão disponíveis para consulta.

Canoas, 29 de dezembro de 2009.

José Carlos Bignetti
 Eng. Químico - CRQ-V 05300675
 Gerente da Qualidade

Flávia Terezinha Bignetti
 Químico - CRQ-V 05200128
 Gerente Técnica

Conferência eletrônica



RE Nº: 006832/006

Página: 1/ 1

Certificado de cadastro na FEPAM nº 23/2009 - DL - Responsável Técnico: Engº Químico José Carlos Bignetti - CRQ 05300675
 Rua Argentina, 294 - Bairro São Luis - Fone:(51) 3464.1144 - Fax: (51) 3425.0005 - CEP 92420-020 - Canoas - RS
 E-mail: laborquimica@laborquimica.com.br - Site: www.laborquimica.com.br
 CNPJ: 92.827.450/0001-70

**RELATORIO DE ENSAIO****Nº: 00006832/007**

Procedência: SINDICATO DA INDUSTRIA DA MARCENARIA

Endereço: PRAÇA DOM FELICIANO 122/31

Cidade: PORTO ALEGRE-RS

AMOSTRA

Tipo: Água sintética

Recebimento: 14/12/2009

Identificação: C. Fixa: 25ppm - Massa 1g / 1ª Via

COLETA

Coletado por: Amostra coletada pelo interessado

Conservada: Sim

Responsável: Não Informado

Condições Climáticas: Não Informada

Data: Não Informada

Temperatura Ar: Não Informada

Local da Coleta: Não Informado

Temperatura Amostra: Não Informada

Resultado da Análise

Ensaio	Unidade	Resultado	Metodologia	L.D.
Níquel	mg N/L	27,0	Standard Methods 3120 B-ICP	0,01

Legenda:

L.D.: Limite de detecção N.A.: Não aplicável N.O.: Não objetivo
 V.M.P.: Valor máximo permitido EPA: Environmental Protection Agency- USA
 ASTM: American Society for Testing and Materials NBR: Norma Brasileira
 Standard Methods: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 21ª ed.
 Prejud.: Ensaio prejudicado em função das características da amostra
 P.O.: Procedimento Operacional da Laborquímica

Nota:

Os resultados contidos neste relatório têm significado restrito e se aplicam somente à amostra ensaiada, só podendo ser reproduzidos na íntegra e com autorização da Laborquímica.
 A Laborquímica garante a realização dos ensaios dentro do prazo de validade da amostra. As datas de execução de cada ensaio constam nos dados brutos e estão disponíveis para consulta.

Canoas, 29 de dezembro de 2009.

José Carlos Bignetti
 Eng. Químico - CRQ-V 05300675
 Gerente da Qualidade

Flávia Terezinha Bignetti
 Químico - CRQ-V 05200128
 Gerente Técnica

Conferência eletrônica



RE Nº: 006832/007

Página: 1/ 1

**RELATORIO DE ENSAIO****Nº: 00006832/008**

Procedência: SINDICATO DA INDUSTRIA DA MARCENARIA
 Endereço: PRAÇA DOM FELICIANO 122/31
 Cidade: PORTO ALEGRE-RS

AMOSTRA

Tipo: Água sintética Recebimento: 14/12/2009
 Identificação: C. Fixa: 25ppm - Massa 1g / 2ª Via

COLETA

Coletado por: Amostra coletada pelo interessado Conservada: Sim
 Responsável: Não Informado Condições Climáticas: Não Informada
 Data: Não Informada Temperatura Ar: Não Informada
 Local da Coleta: Não Informado Temperatura Amostra: Não Informada

Resultado da Análise

Ensaio	Unidade	Resultado	Metodologia	L.D.
Níquel	mg N/L	27,0	Standard Methods 3120 B-ICP	0,01

Legenda:

L.D.: Limite de detecção N.A.: Não aplicável N.O.: Não objetivo
 V.M.P.: Valor máximo permitido EPA: Environmental Protection Agency- USA
 ASTM: American Society for Testing and Materials NBR: Norma Brasileira
 Standard Methods: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 21ª ed.
 Prejud.: Ensaio prejudicado em função das características da amostra
 P.O.: Procedimento Operacional da Laborquímica

Nota:

Os resultados contidos neste relatório têm significado restrito e se aplicam somente à amostra ensaiada, só podendo ser reproduzidos na íntegra e com autorização da Laborquímica.
 A Laborquímica garante a realização dos ensaios dentro do prazo de validade da amostra. As datas de execução de cada ensaio constam nos dados brutos e estão disponíveis para consulta.

Canoas, 29 de dezembro de 2009.

José Carlos Bignetti
 Eng. Químico - CRQ-V 05300675
 Gerente da Qualidade

Flávia Terezinha Bignetti
 Químico - CRQ-V 05200128
 Gerente Técnica

Conferência eletrônica



RE Nº: 006832/008

Página: 1/ 1

Certificado de cadastro na FEPAM nº 23/2009 - DL - Responsável Técnico: Engº Químico José Carlos Bignetti - CRQ 05300675
 Rua Argentina, 294 - Bairro São Luis - Fone:(51) 3464.1144 - Fax: (51) 3425.0005 - CEP 92420-020 - Canoas - RS
 E-mail: laborquimica@laborquimica.com.br - Site: www.laborquimica.com.br
 CNPJ: 92.827.450/0001-70

**RELATORIO DE ENSAIO****Nº: 00006832/009**

Procedência: SINDICATO DA INDUSTRIA DA MARCENARIA
 Endereço: PRAÇA DOM FELICIANO 122/31
 Cidade: PORTO ALEGRE-RS

AMOSTRA

Tipo: Água sintética Recebimento: 14/12/2009
 Identificação: Carvão Ativado 10g / 1ª Via

COLETA

Coletado por: Amostra coletada pelo interessado Conservada: Sim
 Responsável: Não Informado Condições Climáticas: Não Informada
 Data: Não Informada Temperatura Ar: Não Informada
 Local da Coleta: Não Informado Temperatura Amostra: Não Informada

Resultado da Análise

Ensaio	Unidade	Resultado	Metodologia	L.D.
Níquel	mg N/L	0,20	Standard Methods 3120 B-ICP	0,01

Legenda:

L.D.: Limite de detecção N.A.: Não aplicável N.O.: Não objetivo
 V.M.P.: Valor máximo permitido EPA: Environmental Protection Agency- USA
 ASTM: American Society for Testing and Materials NBR: Norma Brasileira
 Standard Methods: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 21ª ed.
 Prejud.: Ensaio prejudicado em função das características da amostra
 P.O.: Procedimento Operacional da Laborquímica

Nota:

Os resultados contidos neste relatório têm significado restrito e se aplicam somente à amostra ensaiada, só podendo ser reproduzidos na íntegra e com autorização da Laborquímica.
 A Laborquímica garante a realização dos ensaios dentro do prazo de validade da amostra. As datas de execução de cada ensaio constam nos dados brutos e estão disponíveis para consulta.

Canoas, 29 de dezembro de 2009.

José Carlos Bignetti
 Eng. Químico - CRQ-V 05300675
 Gerente da Qualidade

Flávia Terezinha Bignetti
 Químico - CRQ-V 05200128
 Gerente Técnica

Conferência eletrônica



RE Nº: 006832/009

Página: 1/ 1

Certificado de cadastro na FEPAM nº 23/2009 - DL - Responsável Técnico: Engº Químico José Carlos Bignetti - CRQ 05300675
 Rua Argentina, 294 - Bairro São Luis - Fone:(51) 3464.1144 - Fax: (51) 3425.0005 - CEP 92420-020 - Canoas - RS
 E-mail: laborquimica@laborquimica.com.br - Site: www.laborquimica.com.br
 CNPJ: 92.827.450/0001-70

**RELATORIO DE ENSAIO****Nº: 00006832/010**

Procedência: SINDICATO DA INDUSTRIA DA MARCENARIA

Endereço: PRAÇA DOM FELICIANO 122/31

Cidade: PORTO ALEGRE-RS

AMOSTRA

Tipo: Água sintética

Recebimento: 14/12/2009

Identificação: Carvão Ativado 10g / 2ª Via

COLETA

Coletado por: Amostra coletada pelo interessado

Conservada: Sim

Responsável: Não Informado

Condições Climáticas: Não Informada

Data: Não Informada

Temperatura Ar: Não Informada

Local da Coleta: Não Informado

Temperatura Amostra: Não Informada

Resultado da Análise

Ensaio	Unidade	Resultado	Metodologia	L.D.
Níquel	mg N/L	0,15	Standard Methods 3120 B-ICP	0,01

Legenda:

L.D.: Limite de detecção N.A.: Não aplicável N.O.: Não objetivo
 V.M.P.: Valor máximo permitido EPA: Environmental Protection Agency- USA
 ASTM: American Society for Testing and Materials NBR: Norma Brasileira
 Standard Methods: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 21ª ed.
 Prejud.: Ensaio prejudicado em função das características da amostra
 P.O.: Procedimento Operacional da Laborquímica

Nota:

Os resultados contidos neste relatório têm significado restrito e se aplicam somente à amostra ensaiada, só podendo ser reproduzidos na íntegra e com autorização da Laborquímica.
 A Laborquímica garante a realização dos ensaios dentro do prazo de validade da amostra. As datas de execução de cada ensaio constam nos dados brutos e estão disponíveis para consulta.

Canoas, 29 de dezembro de 2009.

José Carlos Bignetti
 Eng. Químico - CRQ-V 05300675
 Gerente da Qualidade

Flávia Terezinha Bignetti
 Químico - CRQ-V 05200128
 Gerente Técnica

Conferência eletrônica



RE Nº: 006832/010

Página: 1/ 1

Certificado de cadastro na FEPAM nº 23/2009 - DL - Responsável Técnico: Engº Químico José Carlos Bignetti - CRQ 05300675
 Rua Argentina, 294 - Bairro São Luis - Fone: (51) 3464.1144 - Fax: (51) 3425.0005 - CEP 92420-020 - Canoas - RS
 E-mail: laborquimica@laborquimica.com.br - Site: www.laborquimica.com.br
 CNPJ: 92.827.450/0001-70

**RELATORIO DE ENSAIO****Nº: 00006832/011**

Procedência: SINDICATO DA INDUSTRIA DA MARCENARIA

Endereço: PRAÇA DOM FELICIANO 122/31

Cidade: PORTO ALEGRE-RS

AMOSTRA

Tipo: Água sintética

Recebimento: 14/12/2009

Identificação: 10g 300°C - 1ª Via

COLETA

Coletado por: Amostra coletada pelo interessado

Conservada: Sim

Responsável: Não Informado

Condições Climáticas: Não Informada

Data: Não Informada

Temperatura Ar: Não Informada

Local da Coleta: Não Informado

Temperatura Amostra: Não Informada

Resultado da Análise

Ensaio	Unidade	Resultado	Metodologia	L.D.
Níquel	mg N/L	2,04	Standard Methods 3120 B-ICP	0,01

Legenda:

L.D.: Limite de detecção N.A.: Não aplicável N.O.: Não objetivo
 V.M.P.: Valor máximo permitido EPA: Environmental Protection Agency- USA
 ASTM: American Society for Testing and Materials NBR: Norma Brasileira
 Standard Methods: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 21ª ed.
 Prejud.: Ensaio prejudicado em função das características da amostra
 P.O.: Procedimento Operacional da Laborquímica

Nota:

Os resultados contidos neste relatório têm significado restrito e se aplicam somente à amostra ensaiada, só podendo ser reproduzidos na íntegra e com autorização da Laborquímica.
 A Laborquímica garante a realização dos ensaios dentro do prazo de validade da amostra. As datas de execução de cada ensaio constam nos dados brutos e estão disponíveis para consulta.

Canoas, 29 de dezembro de 2009.

José Carlos Bignetti
 Eng. Químico - CRQ-V 05300675
 Gerente da Qualidade

Flávia Terezinha Bignetti
 Químico - CRQ-V 05200128
 Gerente Técnica

Conferência eletrônica



RE Nº: 006832/011

Página: 1/ 1

Certificado de cadastro na FEPAM nº 23/2009 - DL - Responsável Técnico: Engº Químico José Carlos Bignetti - CRQ 05300675
 Rua Argentina, 294 - Bairro São Luis - Fone: (51) 3464.1144 - Fax: (51) 3425.0005 - CEP 92420-020 - Canoas - RS
 E-mail: laborquimica@laborquimica.com.br - Site: www.laborquimica.com.br
 CNPJ: 92.827.450/0001-70

**RELATORIO DE ENSAIO****Nº: 00006832/012**

Procedência: SINDICATO DA INDUSTRIA DA MARCENARIA
 Endereço: PRAÇA DOM FELICIANO 122/31
 Cidade: PORTO ALEGRE-RS

AMOSTRA

Tipo: Água sintética Recebimento: 14/12/2009
 Identificação: 10g 300°C - 2ª Via

COLETA

Coletado por: Amostra coletada pelo interessado Conservada: Sim
 Responsável: Não Informado Condições Climáticas: Não Informada
 Data: Não Informada Temperatura Ar: Não Informada
 Local da Coleta: Não Informado Temperatura Amostra: Não Informada

Resultado da Análise

Ensaio	Unidade	Resultado	Metodologia	L.D.
Níquel	mg N/L	1,40	Standard Methods 3120 B-ICP	0,01

Legenda:

L.D.: Limite de detecção N.A.: Não aplicável N.O.: Não objetivo
 V.M.P.: Valor máximo permitido EPA: Environmental Protection Agency- USA
 ASTM: American Society for Testing and Materials NBR: Norma Brasileira
 Standard Methods: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 21ª ed.
 Prejud.: Ensaio prejudicado em função das características da amostra
 P.O.: Procedimento Operacional da Laborquímica

Nota:

Os resultados contidos neste relatório têm significado restrito e se aplicam somente à amostra ensaiada, só podendo ser reproduzidos na íntegra e com autorização da Laborquímica.
 A Laborquímica garante a realização dos ensaios dentro do prazo de validade da amostra. As datas de execução de cada ensaio constam nos dados brutos e estão disponíveis para consulta.

Canoas, 29 de dezembro de 2009.

José Carlos Bignetti
 Eng. Químico - CRQ-V 05300675
 Gerente da Qualidade

Flávia Terezinha Bignetti
 Químico - CRQ-V 05200128
 Gerente Técnica

Conferência eletrônica



RE Nº: 006832/012

Página: 1/ 1

Certificado de cadastro na FEPAM nº 23/2009 - DL - Responsável Técnico: Engº Químico José Carlos Bignetti - CRQ 05300675
 Rua Argentina, 294 - Bairro São Luis - Fone:(51) 3464.1144 - Fax: (51) 3425.0005 - CEP 92420-020 - Canoas - RS
 E-mail: laborquimica@laborquimica.com.br - Site: www.laborquimica.com.br
 CNPJ: 92.827.450/0001-70

**RELATORIO DE ENSAIO****Nº: 00006832/013**

Procedência: SINDICATO DA INDUSTRIA DA MARCENARIA
 Endereço: PRAÇA DOM FELICIANO 122/31
 Cidade: PORTO ALEGRE-RS

AMOSTRA

Tipo: Água sintética Recebimento: 14/12/2009
 Identificação: 20g 300 °C

COLETA

Coletado por: Amostra coletada pelo interessado Conservada: Sim
 Responsável: Não Informado Condições Climáticas: Não Informada
 Data: Não Informada Temperatura Ar: Não Informada
 Local da Coleta: Não Informado Temperatura Amostra: Não Informada

Resultado da Análise

Ensaio	Unidade	Resultado	Metodologia	L.D.
Níquel	mg N/L	0,90	Standard Methods 3120 B-ICP	0,01

Legenda:

L.D.: Limite de detecção N.A.: Não aplicável N.O.: Não objetivo
 V.M.P.: Valor máximo permitido EPA: Environmental Protection Agency- USA
 ASTM: American Society for Testing and Materials NBR: Norma Brasileira
 Standard Methods: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 21ª ed.
 Prejud.: Ensaio prejudicado em função das características da amostra
 P.O.: Procedimento Operacional da Laborquímica

Nota:

Os resultados contidos neste relatório têm significado restrito e se aplicam somente à amostra ensaiada, só podendo ser reproduzidos na íntegra e com autorização da Laborquímica.
 A Laborquímica garante a realização dos ensaios dentro do prazo de validade da amostra. As datas de execução de cada ensaio constam nos dados brutos e estão disponíveis para consulta.

Canoas, 29 de dezembro de 2009.

José Carlos Bignetti
 Eng. Químico - CRQ-V 05300675
 Gerente da Qualidade

Flávia Terezinha Bignetti
 Químico - CRQ-V 05200128
 Gerente Técnica

Conferência eletrônica



RE Nº: 006832/013

Página: 1/ 1

Certificado de cadastro na FEPAM nº 23/2009 - DL - Responsável Técnico: Engº Químico José Carlos Bignetti - CRQ 05300675
 Rua Argentina, 294 - Bairro São Luis - Fone:(51) 3464.1144 - Fax: (51) 3425.0005 - CEP 92420-020 - Canoas - RS
 E-mail: laborquimica@laborquimica.com.br - Site: www.laborquimica.com.br
 CNPJ: 92.827.450/0001-70

**RELATORIO DE ENSAIO****Nº: 00006832/014**

Procedência: SINDICATO DA INDUSTRIA DA MARCENARIA

Endereço: PRAÇA DOM FELICIANO 122/31

Cidade: PORTO ALEGRE-RS

AMOSTRA

Tipo: Água sintética

Recebimento: 14/12/2009

Identificação: C. Fixa: 25ppm - Massa: 20g

COLETA

Coletado por: Amostra coletada pelo interessado

Conservada: Sim

Responsável: Não Informado

Condições Climáticas: Não Informada

Data: Não Informada

Temperatura Ar: Não Informada

Local da Coleta: Não Informado

Temperatura Amostra: Não Informada

Resultado da Análise

Ensaio	Unidade	Resultado	Metodologia	L.D.
Níquel	mg N/L	6,25	Standard Methods 3120 B-ICP	0,01

Legenda:

L.D.: Limite de detecção N.A.: Não aplicável N.O.: Não objetivo
 V.M.P.: Valor máximo permitido EPA: Environmental Protection Agency- USA
 ASTM: American Society for Testing and Materials NBR: Norma Brasileira
 Standard Methods: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 21ª ed.
 Prejud.: Ensaio prejudicado em função das características da amostra
 P.O.: Procedimento Operacional da Laborquímica

Nota:

Os resultados contidos neste relatório têm significado restrito e se aplicam somente à amostra ensaiada, só podendo ser reproduzidos na íntegra e com autorização da Laborquímica.
 A Laborquímica garante a realização dos ensaios dentro do prazo de validade da amostra. As datas de execução de cada ensaio constam nos dados brutos e estão disponíveis para consulta.

Canoas, 29 de dezembro de 2009.

José Carlos Bignetti
 Eng. Químico - CRQ-V 05300675
 Gerente da Qualidade

Flávia Terezinha Bignetti
 Químico - CRQ-V 05200128
 Gerente Técnica

Conferência eletrônica



RE Nº: 006832/014

Página: 1/ 1

Certificado de cadastro na FEPAM nº 23/2009 - DL - Responsável Técnico: Engº Químico José Carlos Bignetti - CRQ 05300675
 Rua Argentina, 294 - Bairro São Luis - Fone: (51) 3464.1144 - Fax: (51) 3425.0005 - CEP 92420-020 - Canoas - RS
 E-mail: laborquimica@laborquimica.com.br - Site: www.laborquimica.com.br
 CNPJ: 92.827.450/0001-70

**RELATORIO DE ENSAIO****Nº: 00006832/015**

Procedência: SINDICATO DA INDUSTRIA DA MARCENARIA

Endereço: PRAÇA DOM FELICIANO 122/31

Cidade: PORTO ALEGRE-RS

AMOSTRA

Tipo: Água sintética

Recebimento: 14/12/2009

Identificação: Carvão Ativado 1g / 1ª Via

COLETA

Coletado por: Amostra coletada pelo interessado

Conservada: Sim

Responsável: Não Informado

Condições Climáticas: Não Informada

Data: Não Informada

Temperatura Ar: Não Informada

Local da Coleta: Não Informado

Temperatura Amostra: Não Informada

Resultado da Análise

Ensaio	Unidade	Resultado	Metodologia	L.D.
Níquel	mg N/L	26,4	Standard Methods 3120 B-ICP	0,01

Legenda:

L.D.: Limite de detecção N.A.: Não aplicável N.O.: Não objetivo
 V.M.P.: Valor máximo permitido EPA: Environmental Protection Agency- USA
 ASTM: American Society for Testing and Materials NBR: Norma Brasileira
 Standard Methods: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 21ª ed.
 Prejud.: Ensaio prejudicado em função das características da amostra
 P.O.: Procedimento Operacional da Laborquímica

Nota:

Os resultados contidos neste relatório têm significado restrito e se aplicam somente à amostra ensaiada, só podendo ser reproduzidos na íntegra e com autorização da Laborquímica.
 A Laborquímica garante a realização dos ensaios dentro do prazo de validade da amostra. As datas de execução de cada ensaio constam nos dados brutos e estão disponíveis para consulta.

Canoas, 29 de dezembro de 2009.

José Carlos Bignetti
 Eng. Químico - CRQ-V 05300675
 Gerente da Qualidade

Flávia Terezinha Bignetti
 Químico - CRQ-V 05200128
 Gerente Técnica

Conferência eletrônica



RE Nº: 006832/015

Página: 1/ 1

**RELATORIO DE ENSAIO****Nº: 00006832/016**

Procedência: SINDICATO DA INDUSTRIA DA MARCENARIA
 Endereço: PRAÇA DOM FELICIANO 122/31
 Cidade: PORTO ALEGRE-RS

AMOSTRA

Tipo: Água sintética Recebimento: 14/12/2009
 Identificação: Carvão Ativado 1g / 2ª Via

COLETA

Coletado por: Amostra coletada pelo interessado Conservada: Sim
 Responsável: Não Informado Condições Climáticas: Não Informada
 Data: Não Informada Temperatura Ar: Não Informada
 Local da Coleta: Não Informado Temperatura Amostra: Não Informada

Resultado da Análise

Ensaio	Unidade	Resultado	Metodologia	L.D.
Níquel	mg N/L	27,5	Standard Methods 3120 B-ICP	0,01

Legenda:

L.D.: Limite de detecção N.A.: Não aplicável N.O.: Não objetivo
 V.M.P.: Valor máximo permitido EPA: Environmental Protection Agency- USA
 ASTM: American Society for Testing and Materials NBR: Norma Brasileira
 Standard Methods: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 21ª ed.
 Prejud.: Ensaio prejudicado em função das características da amostra
 P.O.: Procedimento Operacional da Laborquímica

Nota:

Os resultados contidos neste relatório têm significado restrito e se aplicam somente à amostra ensaiada, só podendo ser reproduzidos na íntegra e com autorização da Laborquímica.
 A Laborquímica garante a realização dos ensaios dentro do prazo de validade da amostra. As datas de execução de cada ensaio constam nos dados brutos e estão disponíveis para consulta.

Canoas, 29 de dezembro de 2009.

José Carlos Bignetti
 Eng. Químico - CRQ-V 05300675
 Gerente da Qualidade

Flávia Terezinha Bignetti
 Químico - CRQ-V 05200128
 Gerente Técnica

Conferência eletrônica



RE Nº: 006832/016

Página: 1/ 1