



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO TOCANTINS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA AMBIENTAL**

DENER ALVES DE SOUZA

**ADSORÇÃO DE COBRE EM MEIO AQUOSO UTILIZANDO
CARVÕES ATIVADOS DA CASCA DE ARROZ**

**PALMAS – TO
OUTUBRO/2017**

DENER ALVES DE SOUZA

**ADSORÇÃO DE COBRE EM MEIO AQUOSO UTILIZANDO
CARVÕES ATIVADOS DA CASCA DE ARROZ**

Dissertação apresentada ao Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Tocantins, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental. Área de Concentração: Saneamento e Recursos Hídricos.

Orientador: Prof. Dr Emerson Adriano Guarda

PALMAS – TO
OUTUBRO/2017

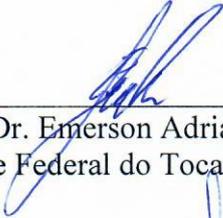
FOLHA DE APROVAÇÃO

DENER ALVES DE SOUZA

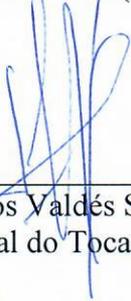
ADSORÇÃO DE COBRE EM MEIO AQUOSO UTILIZANDO CARVÕES
ATIVADOS DA CASCA DE ARROZ

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental,
Nível Mestrado Profissional, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre
em Engenharia Ambiental. A presente dissertação foi aprovada pela Banca
Examinadora composta pelos membros abaixo relacionados:

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Emerson Adriano Guarda
Universidade Federal do Tocantins (Presidente)



Prof. Dr. Juan Carlos Valdés Serra
Universidade Federal do Tocantins



Prof. Dr. Donizete Xavier da Silva
Universidade Federal do Tocantins

Aprovada em: 11 de outubro de 2017

Local de defesa: Sala 40 do bloco 3

Universidade Federal do Tocantins, Campus Universitário de Palmas

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
(CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do
Tocantins**

- S729a Souza, Dener Alves de.
Adsorção de Cobre em Meio Aquoso Utilizando Carvões
Ativados da Casca de Arroz. / Dener Alves de Souza. – Palmas,
TO, 2017.
61 f.

Dissertação (Mestrado Profissional) - Universidade Federal do
Tocantins - Câmpus Universitário de Palmas - Curso de Pós-
Graduação (Mestrado) Profissional em Engenharia Ambiental,
2017.
Orientador: Emerson Adriano Guarda

1. Metais pesados. 2. Cobre. 3. Adsorção. 4. Carvões
ativados da casca de Arroz. I. Título

CDD 628

TODOS OS DIREITOS RESERVADOS - A reprodução total ou parcial, de
qualquer forma ou por qualquer meio deste documento é autorizado
desde que citada a fonte. A violação dos direitos do autor (Lei nº
9.610/98) é crime estabelecido pelo artigo 184 do Código Penal.

**Elaborado pelo sistema de geração automática de ficha
catalográfica da UFT com os dados fornecidos pelo(a)
autor(a).**

AGRADECIMENTOS

Venho por meio deste agradecer todos aqueles em que estiveram comigo nestes anos de caminhada da graduação até o presente momento:

A Deus, por permitir a realização deste trabalho.

Especialmente aos meus pais Antônio e Marilene por todo apoio incondicional.

Ao meu irmão Lucas.

A minha namorada Deyse, por ser fundamental em diversos momentos.

Ao professor Emerson, por me orientar e a professora Patrícia por suas contribuições.

Ao Jorge por engajar-se no laboratório.

Ao Filipe por participar da elaboração deste trabalho.

Aos amigos Alef, Alexandre, Cláudio, Marcelo (Robinho), Welton e Renê.

Aos amigos de laboratório Álvaro, Rachel, Anna Luiza, Danylo, Fabrício, Larissa e Mayana.

A todos os professores Adão, Aurélio, Donizete, Elisandra e Juan por estes anos de convívio na UFT.

RESUMO

SOUZA, D. A. **Adsorção de Cobre em Meio Aquoso Utilizando Carvões Ativados da Casca de Arroz**. 2017. 59 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal do Tocantins, Palmas.

A contaminação por metais pesados em corpos hídricos tem sido extensivamente tratada com motivo de grande preocupação sobretudo nos aspectos ambientais e efeitos para a saúde humana. Metais pesados apresentam respostas deletérias ao homem, sendo causa de intoxicações agudas e crônicas, além do desenvolvimento de doenças, para o meio ambiente a bioacumulação e os efeitos adversos as espécies podem criar o desequilíbrio ambiental de ecossistemas. As fontes de metais pesados em corpos d'água, muita das vezes advém de esgotos domésticos e industriais, tratados ou não, de forma que os sistemas convencionais de tratamento de esgotos não são aptos a removerem os metais pesados de seus sistemas, assim sendo necessário outras tecnologias para sua remoção. São tecnologias utilizadas para a extração de metais pesados de efluentes os sistemas de adsorção, troca-iônica, filtração por membranas, extração líquido-líquido, e outros. A adsorção por carvão ativado é uma técnica eficiente de remoção de contaminantes orgânico e inorgânicos. Tendo em vista que a casca de arroz é um resíduo abundante é com amplo potencial de aplicação em diversos processos esta tem sido aplicado na produção de carvões ativados. Dessa forma, este trabalho investigou a eficiência da remoção de cobre em meio aquoso utilizando carvões ativados da casca de arroz. O processo de ativação por impregnação ácido e básica produziu carvões ativados com diferentes características químicas e respostas na extração de cobre em meio aquoso. Os ensaios para avaliação das variáveis independentes utilizaram do planejamento experimental por modelo fatorial. O carvão da casca de arroz ativado por hidróxido de potássio (CA-KOH) é um bom adsorvente de íons de cobre em solução com eficiências de remoção superiores a 96%. Enquanto a melhor condição para aplicação do carvão ativado por ácido fosfórico de casca de arroz (CA-H₃PO₄) ocorreu em pH de 7,3 por 65 minutos de tempo de contato com a remoção de 92,9% de cobre em solução. Foram estimados a partir do planejamento experimental os modelos de regressão para predição de extração de cobre, bem como suas superfícies de resposta. O CA-KOH apresentou alto potencial para aplicação em sistemas de tratamento de efluentes, sendo que a aplicação deste para atingir valores ótimos de extração deverá ocorrer em pH entre os intervalos inferior a 4 e superior 7 com o emprego de uma dosagem de 15-20 g de carvão/L de efluente.

Palavras-chave: Metais pesados, Adsorção e Carvões Ativados da Casca de Arroz.

ABSTRACT

The contamination by heavy metals in water bodies has been extensively treated because of great concern mainly on environmental aspects and effects on human health. Heavy metals present deleterious responses to humans, causing acute and chronic intoxications, besides the development of diseases, to the environment bioaccumulation and adverse effects species can create the environmental imbalance of ecosystems. Sources of heavy metals in bodies of water often come from domestic and industrial sewage, treated or untreated, so that conventional sewage treatment systems are not able to remove heavy metals from their systems, so it is necessary other technologies for its removal. The adsorption, ion exchange, membrane filtration, liquid-liquid extraction, and other technologies are used for the extraction of heavy metals from effluents. Activated carbon for adsorption is an efficient technique for removal of organic and inorganic contaminants. Considering that the rice husk is an abundant residue, it has a wide potential of application in several processes, this has been applied in the production of activated carbons. Thus, this work investigated the efficiency of the removal of copper in aqueous media using activated carbons of rice husk. The activation process by acid and basic impregnation produced activated carbons with different chemical characteristics and responses in copper extraction in aqueous medium. The trials for evaluation of the independent variables used experimental planning by factorial model. Potassium hydroxide-activated rice husk charcoal (CA-KOH) is a good solution of copper ions adsorbent with removal efficiencies greater than 96%. While the best condition for the application of activated carbon by phosphoric acid rice husk (CA-H₃PO₄) occurred in pH of 7.3 for 65 minutes of contact time with the removal of 92.9% copper solution. The regression models for copper extraction prediction, as well as their response surfaces, were estimated from the experimental design. The CA-KOH presented high potential for application in effluent treatment systems, and it is recommended to apply this in pH between the intervals below 4 and higher 7 using a dosage of 15-20 g of coal / L of effluent.

Key Words: Heavy Metals, Adsorption and Activated Carbon Rice Husk

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura da casca de arroz.....	18
Figura 2 – Fluxograma de produção de carvões ativado por H_3PO_4 e KOH	20
Figura 3 – Espectro de infravermelho para casca de arroz e carvão bruto.....	28
Figura 4 – Espectro de infravermelho dos carvões bruto e ativados	30
Figura 5 – Gráfico das variáveis significativas sob os efeitos padronizados para CA- H_3PO_4	40
Figura 6 – Gráfico de valores observados vs preditos para modelo de extração em CA- H_3PO_4	42
Figura 7 – Gráfico de resíduos para validação do modelo experimental com CA- H_3PO_4	43
Figura 8 – Superfície de reposta para o CA- H_3PO_4	44
Figura 9 – Curvas de contorno do planejamento experimental para CA- H_3PO_4	44
Figura 10 – Gráfico das variáveis significativas sob os efeitos padronizados para CA-KOH	46
Figura 11 – Gráfico de resíduos para validação do modelo experimental com CA-KOH.....	47
Figura 12 – Superfície de reposta para o CA-KOH	48
Figura 13 - Curvas de contorno do planejamento experimental para CA-KOH	49
Figura 14 – Gráfico de correlações das taxas de adsorção de cobre x potássio	50

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Número de ensaios.....	22
Equação 2 – Rendimento da remoção de cobre.....	24
Equação 3 – Precipitação do cobre em meio básico.....	35
Equação 4 – Modelo matemático de extração de cobre para o CA-H ₃ PO ₄	40
Equação 5 – Mecanismo de troca iônica do CA-KOH.....	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Efeitos de metal cobre na saúde humana	16
Tabela 2 – Variáveis e níveis utilizados no DCCR a partir do carvão da casca de arroz.....	23
Tabela 3 – Critério de rejeição de Chauvenet.....	23
Tabela 4 – Ensaios de análise de adsorção	24
Tabela 5 – Carbonização de casca de arroz (sem aquecimento prévio)	25
Tabela 6 – Carbonização de casca de arroz (com aquecimento prévio).....	25
Tabela 7 – Caracterização química dos óxidos do carvão da casca de arroz	26
Tabela 8 – Composição química dos carvões ativados produzidos.....	27
Tabela 9 – Estruturas identificadas na casca e carvão da casca de arroz	29
Tabela 10 – Planejamento experimental obtido	31
Tabela 11 – Ensaios de extrações de cobre obtidas por CA-H ₃ PO ₄	31
Tabela 12 – Ensaios de extrações de cobre obtidas por CA-KOH.....	32
Tabela 13 – Aplicação do Critério de Chauvenet para CA-H ₃ PO ₄	32
Tabela 14 – Aplicação do Critério de Chauvenet para CA-KOH	33
Tabela 15 – Estatísticas dos ensaios em CA-H ₃ PO ₄	33
Tabela 16 – Estatísticas dos ensaios em CA-KOH.....	34
Tabela 17 – Remoções de cobre	35
Tabela 18 – Remoção de metais pesados por carvões ativados da casca de arroz	37
Tabela 19 – Remoção de cobre por carvões ativados de diferentes biomassas.....	37
Tabela 20 – Planejamento experimental do DCCR na extração de cobre com CA-H ₃ PO ₄	38
Tabela 21 – Coeficientes de regressão da extração (%) para CA-H ₃ PO ₄	39
Tabela 22 – ANOVA do modelo reparametrizado da extração em CA-H ₃ PO ₄	41
Tabela 23 – Valores da extração observadas e previstas pelo modelo e os desvios para DCCR	42
Tabela 24 – Planejamento experimental do DCCR na extração de cobre com CA-KOH	45
Tabela 25 – Coeficientes de regressão da extração (%) para CA-KOH.....	46
Tabela 26 - ANOVA do modelo reparametrizado da extração em CA-KOH.....	47
Tabela 27 – Adsorção de cobre no CA-KOH.....	50

LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS

Al	Alumínio;
Al ₂ O ₃	Óxido de alumínio;
ANOVA	Análise de variância;
C	Carbono;
Ca	Cálcio;
CA-H ₃ PO ₄	Carvão ativado por H ₃ PO ₄ ;
CA-KOH	Carvão ativado por KOH;
CaO	Óxido de cálcio;
CCA	Carvão ativado de casca de arroz
Cd	Cádmio;
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente;
Cr	Cromo;
Cu	Cobre;
Cu(OH) ₂	Hidróxido de cobre;
DCCR	Delineamento por composto central rotacional;
d _i	Desvio da amostra;
DPR	Desvios-padrões relativos;
E-FRX	Espectrometria de fluorescência de raios-X;
E-IV	Espectrometria no infravermelho;
Fe ₂ O ₃	Óxido de ferro;
FTIR	Infravermelho - Transformada de Fourier
H ₃ PO ₄	Ácido fosfórico;
Hg	Mercúrio;
IV	Infravermelho;
K	Potássio;
K ₂ O	Óxido de potássio;
KOH	Hidróxido de potássio;
LAPEQ	Laboratório de Pesquisa em Química Ambiental e Biocombustíveis;
m/v	Massa/volume;
m/m	Massa/massa;
MEV	Microscopia eletrônica de varredura;
Mn	Manganês;
MnO	Óxido de manganês;
N ₂	Nitrogênio gasoso;
Na	Sódio;
Ni	Níquel;
P	Fósforo;
P ₂ O ₅	Óxido de fósforo;
Pb	Chumbo;
Si	Silício;
SiO ₂	Óxido de silício;
UFT	Universidade Federal do Tocantins;
Zn	Zinco;
σ	Desvio-padrão amostral;

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	12
2	OBJETIVOS.....	14
	2.1 Objetivo Geral	14
	2.2 Objetivos Específicos	14
3	REFERENCIAL TEÓRICO.....	15
	3.1 Metais Pesados em Tratamento de Efluentes	15
	3.2 Casca de Arroz.....	17
	3.3 Adsorção	18
	3.3.1 Carvões Ativados	18
	3.4 Planejamento Experimental	19
4	METODOLOGIA	20
	4.1 Produção dos Carvões ativados da casca de Arroz.....	20
	4.1.1 Processo de ativação com o hidróxido de potássio (KOH).....	21
	4.1.2 Processo de ativação com o ácido fosfórico (H ₃ PO ₄)	22
	4.2 Caracterização dos Carvões Ativados	22
	4.3 Planejamento Experimental	22
	4.3.1 Eliminação de dados.....	23
	4.4 Extração de Cobre em Meio Aquoso.....	24
	4.5 Adsorção de Cobre em Carvão Ativado	24
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
	5.1 Produção de Carvões Ativados	25
	5.2 Planejamento Experimental	30
	5.3 Remoção de Cobre do Meio Aquoso.....	34
	5.4 Análises das Variáveis e Superfície de Resposta	38
	5.4.1 Carvão da casca de arroz ativado por H ₃ PO ₄	38
	5.4.2 Carvão da casca de arroz ativado por KOH	45
	5.5 Adsorção de Cobre no Carvão Ativado	49
6	CONCLUSÕES.....	51
7	RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	52
	REFERÊNCIAS	53

1 INTRODUÇÃO

A água encontra-se disponível sob várias formas e é uma das substâncias mais comuns existentes na natureza, cobrindo cerca de 70% da superfície do planeta (BRAGA et al., 2002, p. 73). Como recurso natural a água tem seus usos no abastecimento para consumo humano, irrigação, insumo para indústria, navegação e outros. Os usos da água para abastecimento humano e na indústria implicam na geração de efluentes, quando não bem gerenciados e tratados adequadamente o lançamento de efluentes em corpos hídricos provoca graves problemas ambientais que limitam e inibem a água para outros usos. As fontes de água contaminadas são a principal causa de transmissão de doenças de importância para a saúde pública (SINGH, KAUSHIK e MUKHERJI, 2017). Dessa forma, o controle de contaminantes de efluentes tem sido regulamentado por legislações em limites aceitáveis de lançamento, com vista à segurança da saúde pública e à manutenção do meio ambiente equilibrado.

A alteração de parâmetros físico-químicos por contaminantes afetam diretamente a qualidade da água (MILLER-PIERCE e RHOADS, 2016). As fontes de poluição de águas são várias, sendo de origens naturais ou provenientes das atividades humanas. As principais fontes de poluição de corpos d'águas por atividades humanas são: os esgotos domésticos e industriais tratados ou não (GHOLIZADEH, MELESSE e REDDI, 2016; JASINSKA et al., 2015). A atividade industrial apresenta por natureza águas residuárias com maior potencial de danos ao meio ambiente, em virtude de os compostos contidos serem tóxicos ao meio ambiente e danosos à saúde humana, a exemplo dos pesticidas, metais pesados, hidrocarbonetos e outros.

Pesticidas, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e metais pesados são distribuídos no ambiente em todo o mundo e podem ser poluentes orgânicos e inorgânicos altamente persistentes (AMARANENI, 2006). Os metais pesados contidos nos efluentes industriais ou por processos de contaminação como a mineração em sistemas aquáticos naturais tem como consequência, impactos ambientais negativos na qualidade de vida da população, contaminação de águas (LIMA, 2013), bioacumulação (CASTRO-GONZÁLEZ e MÉNDEZ-ARMENTA, 2008) e danos à saúde humana (SHARMA e AGRAWAL, 2005; ZENG et al., 2016).

Os metais pesados são contaminantes importantes e têm como fontes: indústrias de processamentos de metais, fertilizantes, resíduos animais não tratados, bem como poeiras de ruas que são transportados para rios com a água da chuva (SINDERN et al., 2016), consequentemente contaminando águas e sedimentos. Os metais pesados são elementos químicos de alta reatividade e de bioacumulação em seres vivos, sua toxicidade está relacionada a sua interação direta com estrutura bioquímica de células e os efeitos de seus metabolitos.

As medidas de controle são de fundamental importância para que substâncias, então, tóxicas e contaminantes de águas residuárias sejam tratadas para minimização dos impactos ambientais negativos. Para o tratamento de esgotos domésticos, é necessário que o efluente passe por processos biológicos para a remoção de nutrientes (nitrogênio, fósforo e potássio) e matéria orgânica (TOPARE, ATTAR e MANFE, 2011). Já o tratamento de efluentes contendo metais pesados envolve processos físico-químicos de precipitação, troca-iônica, adsorção e extração com solventes (JIMENEZ, DAL BOSCO e CARVALHO, 2004). As espécies químicas capazes de tratar e remover metais pesados em efluentes são diversificadas e sua eficiência e aplicação dependem das suas propriedades físico-químicas, como solubilidade, densidade e solvatação. A adsorção é um processo químico de interação entre a superfície do adsorvente e adsorvato, sendo aplicado na remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos.

O processo da adsorção que utiliza carvão ativado comercial é muito eficaz para a remoção de contaminantes de águas residuárias, entretanto seu custo elevado promove a busca de alternativas por adsorventes de baixo custo (CRUZ Jr, 2010). Os adsorventes têm sua eficiência no processo de adsorção dependentes de fatores como: (i) natureza do adsorvente, (ii) adsorvato e as (iii) condições de adsorção (MARCKMANN, 2016). Ademais, diversos estudos desenvolvidos a partir de biomassas a baixo custo estudam a remoção de metais pesados de águas por adsorção (LO et al., 2012; TOUNSADI et al., 2016; WAHID et al., 2017). Os carvões ativados ou biocarvões de biomassa tem potencial para remediar o solo e a água contaminada com vários contaminantes orgânicos e/ou inorgânicos, no entanto, um tipo de biocarvão pode não ser apropriado para a remoção de todos os contaminantes (AHMAD et al., 2014).

A casca de arroz é uma biomassa residual proveniente do beneficiamento do arroz, e é rica em silício. A alta quantidade de silício contida nas cascas de arroz fazem deste um precursor de diversos produtos, em especial, suas cinzas podem ser aplicadas para produção de carvão de silício, sílica pura, cimento, bem como um adsorvente (FOLETTTO et al., 2005). Em consequência, as cinzas e carvões ativados da casca de arroz apresentam alto potencial de adsorção de metais pesados. Alguns trabalhos já desenvolvem a remoção de pesticidas (REIS, SILVA e NEVES, 2015) e metais pesados (OLIVEIRA et al., 2011; SUGASHINI e BEGUM, 2015) a partir de carvões ativados da casca de arroz.

Assim, neste trabalho objetiva-se produzir carvões ativados da casca de arroz, a fim de identificar o potencial destes compostos na extração de cobre de meio aquoso por adsorção com vistas a aplicação em sistema de tratamento de esgotos avançados.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como proposta investigar a eficiência da remoção de cobre em meio aquoso por adsorção utilizando carvões ativados da casca de arroz.

2.2 Objetivos Específicos

- Ativar a superfície dos carvões de casca de arroz com os agentes ativantes: ácido fosfórico (H_3PO_4) e hidróxido de potássio (KOH);
- Caracterizar os carvões ativados produzidos;
- Adsorver íons de cobre do meio aquoso;
- Analisar a influência das variáveis de tempo de contato, pH e dosagem de carvão pelo método de análise de variância (ANOVA); e
- Obter as condições ótimas de remoção de cobre, mediante o método estatístico de superfície de resposta.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Metais Pesados em Tratamento de Efluentes

Apesar dos esforços institucionais para a melhoria da qualidade da água e da infraestrutura sanitária, cerca de 1,1 bilhões de pessoas não têm acesso a um suprimento adequado de água e esgoto, especialmente em países da África, Ásia e América Latina (BRITTO e RANGEL, 2008). Os fatores de contaminação por lançamento de efluentes ricos em espécies tóxicas colaboram no sentido de elevarem a restrições de vários corpos hídricos. A exemplo do que acontece nos processos naturais de autodepuração dos corpos de água, os esgotos brutos ou tratados, ao serem lançados no solo, têm sua carga poluidora diminuída por processos físicos, químicos e biológicos (PAGANINI, SOUZA e BOCCHIGLIERI, 2004). Nos processos biológicos os microrganismos são os responsáveis pela recuperação das águas, através da decomposição dos materiais orgânicos que nelas são lançados (AGUIAR, NOVAES e GUARINO, 2002).

A presença de contaminantes tóxicos, em níveis de ppm, afetam significativamente as propriedades organolépticas da água (ZHOU e FANG, 1997). Os metais pesados, assim como os compostos orgânicos persistentes são alvos de pesquisas no sentido de avaliar seus potenciais danos à saúde (MOREIRA e MOREIRA, 2004). Os impactos dos efluentes genotóxicos no ambiente e o significado para a saúde humana são, de fato, difíceis de prever, porque eles são misturas complexas de substâncias químicas (MORAES e JORDÃO, 2002).

É sabido que metais pesados são tóxicos à saúde humana e danosos ao meio ambiente. Os altos níveis de metais pesados em águas representativas é uma séria ameaça para a vida aquática e humana (LEE et al., 2016). Alguns metais pesados podem se transformar em compostos metálicos persistentes com alta toxicidade que acumulam nos organismos e tornar-se ampliado na cadeia alimentar, ameaçando a saúde humana (LI et al., 2015).

A toxicidade de um metal, assim como sua disponibilidade estão relacionadas com vários fatores como: a forma química em que o metal se encontra no ambiente; as vias de introdução do metal no organismo humano; a sua capacidade de biotransformação em subprodutos mais ou menos tóxicos, etc (BRASIL, Ministério da Saúde, 2008). Os efeitos para a saúde humana podem ser neurológicos, hematológicos, endocrinológicos, sobre o crescimento, renais, sobre a reprodução e o desenvolvimento, carcinogênicos, cardiovasculares e gastrintestinais (MOREIRA e MOREIRA, 2004). Alguns efeitos deletérios e crônicos da exposição do homem ao cobre são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Efeitos de metal cobre na saúde humana

Metal pesado	Efeitos por exposição
Cobre	Doença de Addison, anemia aplástica, síndrome de Banti, certos carcinomas, distúrbios do sistema nervoso central, doenças do colágeno, diabetes, doença de Hodgkin, anemia ferropriva, hipertireoidismo, leucemia, malária, anemia perniciosa, anemia falciforme, esquizofrenia e talassemia.

Fonte: Harris (1983) apud Copper Development Association (1984)

Os metais pesados, como o cobre, podem ser lançados em corpos d'água por diversas formas, desde despejos de efluentes industriais e domésticos estando restritamente ligado a fonte primária de geração. Por conseguinte, Al-Musharafia, Mahmoudb e Al-bahry (2013) identificaram a presença de metais pesados após o tratamento de esgotos domésticos. Os estudos que avaliam a aplicação de esgotos tratados em sistemas irrigação, também consideram os possíveis riscos de seu emprego. Sendo assim a utilização de esgotos sanitários tratados para irrigação de hortaliças oferece baixos riscos potenciais para a saúde, devido aos baixos níveis de metais pesados contidos em efluentes domésticos (QURESHI et al., 2016), embora não aplicável a águas residuárias de qualidade diferentes.

Os metais Cu, Zn e Cd não levam diminuições na reprodução das comunidades de fitoplânctons, desta forma, as taxas de biosorção destes organismos são essenciais para os estágios iniciais de poluição de reservatórios (SMOLYAKOV, RYZHIKH e ROMANOV, 2010). Todavia, a biosorção de metais passando de um nível trófico inferior para um superior tem como consequência a bioacumulação, processo observado para diversos metais pesados, conforme relata Castro-González e Méndez-Armenta (2008).

Saha et al. (2016) investigaram as concentrações de metais em peixes de uma baía, onde nos resultados foram observados uma flutuação sazonal dos valores, que pode estar relacionado com o período de chuvas e inundações. Além disso, é observado o risco de câncer considerável devido à exposição pelas concentrações de Arsênio encontrados.

Para a biota os metais como Pb, Hg, Cu, Cd, Cr e Mn possuem efeitos neurotóxicos em concentrações elevadas (75 a 200 μM), causando neurodegeneração em nematoides (DU e WANG, 2009). Para Bian, Zhou e Fang (2016) em seus estudos demonstraram que há correlações significativas entre a abundância e biomassa de macro-invertebrados bentônicos e a presença de metais pesados em sedimentos do Rio Taihu, China.

Não obstante, a presença de poluição de águas em rios sejam um forte indicativo de preocupação para investigação realizada por Islam et al. (2015) na qual a bioacumulação em águas de rios urbanos contaminados por metais, especialmente, Cr, Cu e Pb, embora seja

identificada a bioacumulação de metais pesados em peixes não havia nenhum risco a saúde humana para os consumidores, devido à ingestão dos metais, com exceção daqueles com a presença de Arsênio.

Muitas oficinas e pequenas plantas industriais ou de produção que utilizam processamento químico e eletroquímico de metais não têm suas próprias estações de tratamento de águas residuais, e é canalizada diretamente para o esgoto municipal (JABŁOŃSKA e SIEDLECKA, 2015), resultando em alterações das condições ambientais originais.

Os metais pesados são os mais importantes contaminantes de águas residuárias que não podem ser removidos a partir do tratamento de efluentes convencionais, sendo observados altas quantidade de Cu, Ni e Zn em efluentes tratados (AL-MUSHARAFIA, MAHMOUD E AL-BAHRY, 2013). Efluentes industriais podem contaminar sistemas aquáticos por metais pesados, cromo em especial, por exemplo, com a atividade específica das indústrias de curtimento de couros (JORDÃO et al., 1999).

As técnicas para remoção de metais pesados de águas são diversas e incluem a precipitação química, troca iônica, adsorção (AHMARUZZAMAN e GUPTA, 2011; DEMIRAL E GÜNGÖR, 2016), filtração por membranas, coagulação e floculação, tratamento eletroquímica (FU e WANG, 2011) e extração líquido-líquido (KHOUTOUL et al., 2016).

3.2 Casca de Arroz

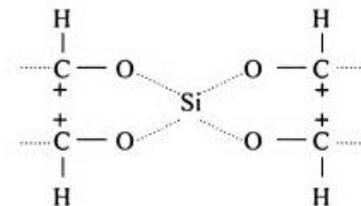
O arroz é um dos cereais mais produzidos e consumidos no mundo, caracterizando-se como principal alimento para mais da metade da população mundial. Sua importância é destacada principalmente em países em desenvolvimento, tais como o Brasil, desempenhando papel estratégico em níveis econômico e social (WALTER, MARCHEZAN e AVILA, 2008). Anualmente o Brasil gera 381.000 toneladas de casca de arroz (FERNANDES, SABINO e ROSSETTO, 2014).

Embora a composição varie de acordo com a safra do arroz, as condições ambientais e a localização, ela é composta em média por 50% de celulose, 30% de lignina e 20% na forma de resíduos inorgânicos (POUEY, 2006).

Conforme Della, Kühn e Hotza (2001) a limitação da geração de resíduos industriais e agrícolas, principalmente os que não possuem destinação adequada tem-se incentivado a partir do reaproveitamento dentro do processo industrial ou como matéria-prima em produção com outros fins, buscar a melhoria de custo/benefício das produções, nisso inclui o uso de matéria-prima alternativa, como a casca de arroz por exemplo. Sabe-se que alguns compostos orgânicos estão presentes em cascas de arroz e a ligação do silício com essas moléculas orgânicas foram

confirmadas no estudo de Aktas e Morcali (2011). O silício é o elemento com maior quantidade em massa na casca de arroz (CHAVES et al., 2009; DELLA, KÜHN e HOTZA, 2001 e FRANÇA, 2014) estando quimicamente ligado aos demais compostos orgânicos a partir de ligações com oxigênio (Figura 1).

Figura 1 – Estrutura da casca de arroz



Fonte: Adaptado de Aktas e Morcali (2011)

3.3 Adsorção

A adsorção é um processo da interação de uma espécie denominada adsorvato com outra contendo sítios adsorventes (DUARTE Neto et al., 2014). O adsorvente é um material sólido capaz de reter soluto em solução, com a adsorção na superfície do adsorvente tem-se o adsorvato. O processo de adsorção é influenciado por fatores como a natureza do adsorvente, adsorvato e as condições do processo de adsorção.

As características do adsorvente estão relacionadas a sua área específica, granulometria, porosidade, diâmetro e estrutura dos poros (KEHL, 2015). Já a natureza do adsorvato depende do tamanho da molécula, solubilidade, acidez ou basicidade e as diferentes espécies de adsorvato, que podem provocar competições por sítios de adsorção (BARROS, 2014). Nos processos de adsorção as variáveis de tempo de contato, dosagem de adsorvente, pH e temperatura são responsáveis por determinar a cinética de adsorção.

3.3.1 Carvões Ativados

O carvão Ativado é um composto carbônico obtido através de um processo denominado de processo de ativação, onde se utilizam variedades de materiais carbônicos como fontes de materiais precursores (GOLIN, 2007). Existem dois processos para preparação de carvão ativado: ativação química e ativação física. A ativação química é conhecida como um método de único passo na presença de agentes químicos. A ativação física envolve a carbonização de um material carbonáceo seguida de ativação do carvão resultante na presença de agentes ativantes como CO₂ ou vapor (MOLETTA, 2011).

O poder adsorvente do carvão ativado é proveniente da alta área superficial e da presença de uma variedade de grupos funcionais em sua superfície (GUILARDUCI et al., 2006). Ademais, o carvão ativado possui uma elevada área superficial porosa, com a grande vantagem de possibilidade de poder se regenerar, ou seja, é possível descontaminar o carvão e adquirir novamente seu poder de adsorção (LAS CASAS, 2004). As diferenças nas características de adsorção estão relacionadas com a estrutura dos poros do material (CLAUDINO, 2003). O tamanho dos poros em carvões ativados é variado, e sua formação depende dos processos e parâmetros utilizado para ativação.

Os carvões ativados têm sido frequentemente utilizados no controle da poluição ambiental, como na remoção de corantes (DOTTO et al., 2011), pesticidas (LOUREIRO, 2012; COELHO, VAZZOLER e LEAL 2012), metais pesados (GOLIN, 2007; YAHAYAA, LATIFFA e ABUSTANA, 2010; SUGASHINI e BEGUM, 2015) e outros contaminantes (VERAS, 2006).

3.4 Planejamento Experimental

O planejamento experimental reduz o número de repetições e melhora a qualidade da informação obtida através dos resultados, o que significa uma sensível diminuição do trabalho e, conseqüentemente, do tempo e do custo final (GENEVRO et al., 2009).

O planejamento fatorial é umas das técnicas mais conhecidas no qual estão envolvidos k fatores (ou variáveis) cada um deles presente em diferentes níveis (SILVA, 2009), em planejamento experimental. Além disso, ele possui características interessantes para a busca do ponto que dê a resposta ótima, que são: um número menor de tratamentos em relação aos fatoriais completos e pode ser realizado sequencialmente, de forma a caminhar no sentido da otimização do sistema (MATEUS, BARBIN e CONAGIN, 2001). A resposta ótima ocorre pela apresentação de modelos matemáticos de primeira ou segunda ordem que são representações gráficas denominadas superfícies de resposta.

Existem diferentes planejamentos que são realizados para a obtenção da superfície de resposta. Uma das estratégias mais comuns é o planejamento composto central. Neste método, o planejamento é realizado de maneira similar ao planejamento fatorial completo com a adição de experimentos nos chamados pontos axiais (α) (CRUZ, 2014). A metodologia do planejamento composto central rotacional (DCCR) consiste em um grupo de procedimentos, estatísticos e matemáticos, que podem ser usados no estudo das inter-relações entre uma ou mais respostas (variáveis dependentes) com inúmeros fatores (variáveis independentes) (MATTIETTO e MATTA, 2012).

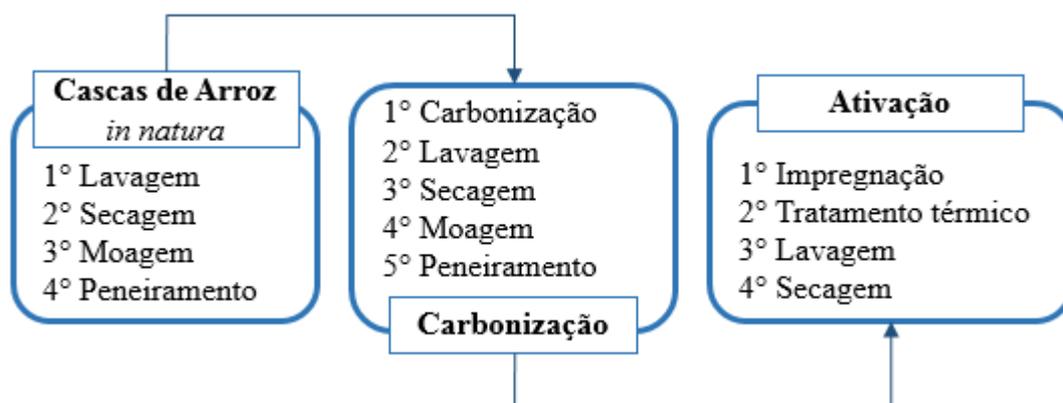
4 METODOLOGIA

O presente trabalho foi realizado no Laboratório de Pesquisa em Química Ambiental e Biocombustíveis (LAPEQ) da Universidade Federal do Tocantins (UFT).

4.1 Produção dos Carvões ativados da casca de Arroz

As amostras de cascas de arroz *in natura* utilizadas no trabalho foram fornecidas por uma empresa local do município de Palmas – TO. O processo de produção dos carvões ativados da casca de arroz utilizado neste trabalho é o descrito por Moraes (2014) e Silva (2009) com adaptações. O fluxograma (Figura 2) dispõe dos procedimentos de produção de carvões adotados. O procedimento é similar em todas etapas, sendo variado o agente ativante na etapa de impregnação, respectivamente, ácido fosfórico (H_3PO_4) ou hidróxido de potássio (KOH).

Figura 2 – Fluxograma de produção de carvões ativado por H_3PO_4 e KOH



Fonte: Autoria própria

Inicialmente as amostras de casca de arroz *in natura* foram lavadas em água corrente para remoção de sólidos grosseiros. A lavagem foi finalizada com o enxágue das amostras com água destilada. As amostras lavadas foram secas em uma estufa por 24 h a 65 °C.

A moagem das cascas de arroz *in natura* lavadas e secas ocorreu em um moinho de facas móveis da marca TECNAL, modelo TE-648, sendo o equipamento de moagem cedido pelo Laboratório de Bromatologia da Faculdade Católica do Tocantins – Campus 2. Após a moagem, as cascas foram peneiradas de forma que o pó de casca de arroz apresentasse granulometria máxima de 35 mesh.

A carbonização é crucial para formação de carvões ativados. Ambientes oxidantes reduzem a eficiência de produção de carvão, produzindo cinzas. Para tanto, foi reproduzido a metodologia de Moraes (2014) que objetivou reduzir a atmosfera oxidante em forno mufla.

Os carvões ativados de cascas de arroz produzidos pela metodologia descrita por Moraes (2014), ocorreram com a introdução das amostras de casca de arroz peneiradas em um forno mufla para carbonização a 500 °C com aquecimento prévio, onde, após poucos segundos de estabilização da temperatura, as carbonizações das amostras foram conduzidas por 30 min. Ademais, foi conduzido outro processo de carbonização no qual o forno mufla não foi preaquecido e o tempo de carbonização de 30 minutos contabilizados a partir do momento em que foi atingido a temperatura de 500 °C.

Os ciclos consecutivos de lavagem na produção de carvões ativados são utilizados para remoção dos resíduos que possam impedir a formação da superfície de contato no carvão. Ao término da carbonização as amostras foram lavadas em água destilada sob agitação por 30 min a 90 °C numa razão de 100 ml de água por 1 grama de amostra carbonizada, e então secas em estufa a 65 °C por 12h. Após a carbonização, as cascas de arroz foram moídas e peneiradas com a seleção das partículas menores ou iguais a 150 mesh.

A casca de arroz carbonizada e homogeneizada após o peneiramento são ativadas. Para ativação do carvão da casca de arroz foi utilizado ácido fosfórico (H_3PO_4) e hidróxido de potássio (KOH). Dessa forma, foi possível testar um ácido e uma base e avaliar qual possui a melhor função ativante para remoção de cobre de meio aquoso.

A ativação foi realizada com o uso de 100 ml de solução ativante por 1 g de carvão. A impregnação do ativante foi conduzida com a mistura da solução e casca de arroz carbonizada sob agitação por 1 hora em temperatura ambiente. As amostras ativadas foram secas em estufa por 12 h a 65 °C, sendo novamente carbonizada a 500 °C por 30 min em forno mufla previamente aquecido. Pois, a produção de carvões ativados gerados por pirólise rápida com duas etapas térmicas resulta em produtos de maior reatividade (MARCILLA et al., 2000). A remoção do excesso de ativante sob a superfície do carvão produzido foi realizada pela lavagem do carvão em água destilada, na proporção de 100 ml por 1 grama de carvão. Por fim, com a lavagem, o carvão ativado de casca de arroz foi seco em estufa por 12 h a 65 °C.

4.1.1 Processo de ativação com o hidróxido de potássio (KOH)

O processo de ativação química com o uso de hidróxido de potássio conforme o trabalho de Silva (2009) utilizou de soluções dos reagentes ativantes de 1,5 e 3% e tempos de impregnação de 30 e 60 minutos. Neste trabalho foi adotado a concentração de KOH a 3% (m/m) para impregnação da casca de arroz carbonizada. Sendo a proporção de 1 g de carvão por 100 ml de solução ativante no processo de impregnação sob agitação por 60 min em temperatura ambiente.

4.1.2 Processo de ativação com o ácido fosfórico (H_3PO_4)

No trabalho de Morais (2010) a ativação com o ácido fosfórico foi realizada com soluções de H_3PO_4 com concentrações de 1,2 e 0,9% (m/m) haja vista os trabalhos de Jaguaribe et al. (2005) e Cambuim (2009), respectivamente. Todavia, a fim de que se padronizasse o consumo de agente ativante, assim como no processo de ativação com o uso de KOH a solução ativante foi estabelecida na concentração de 3% (m/m). O processo de impregnação foi então conduzido em temperatura ambiente por 60 minutos sob agitação, na mesma razão (m/v) de carvão carbonizado para solução ativante utilizada na ativação do KOH.

4.2 Caracterização dos Carvões Ativados

Para a caracterização dos carvões ativados produzidos neste trabalho utilizou-se da espectrometria no infravermelho (E-IV) e espectrometria de fluorescência de raios-X (E-FRX).

A identificação dos grupos funcionais e estruturas foram obtidas pela ativação dos carvões produzidos ocorreu por Espectrometria de Infravermelho no aparelho modelo FTIR CARY 630 da marca Agilent Technologies do LAPEQ – UFT. A fração seca dos carvões ativados da casca de arroz tiveram sua constituição química determinada por espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva no espectrômetro de marca Shimadzu, modelo EDX 720 do Laboratório de Materiais Compósitos – UFT.

4.3 Planejamento Experimental

O planejamento experimental foi utilizado neste trabalho para obter as superfícies de resposta dos carvões ativados na remoção do cobre de meio aquoso. Sendo observados os parâmetros que influenciam a remoção de cobre (II) em meio aquoso por carvões ativados.

Os parâmetros delimitados para as análises nas extrações foram: pH da solução, quantidade de massa de carvão ativado e tempo de contato. O modelo experimental adotado para predição das funções de respostas de variáveis foi o delineamento por composto central rotacional (DCCR). Para o DCCR foram adotados dois pontos axiais, três pontos centrais, tendo em vista as três variáveis independentes (pH, quantidade de carvão e tempo), o número de ensaios foi estimado pela Equação 1:

$$\text{Número de ensaios} = 2^n + n \times pa + pc$$

Onde:

n, quantidade de variáveis independentes;

pa, número de pontos axiais; *e*

pc, número de pontos centrais.

$$\text{Equação 1 – Número de ensaios}$$

Na Tabela 2 encontram-se os valores de entrada das variáveis independentes e os seus níveis. Gonçalves (2017) delimitou seu trabalho experimental com uso de cinza de casca de arroz ativada os valores para os níveis das variáveis: pH, quantidade de carvão e tempo de contato, no estudo da remoção de cobre de meio aquoso, assim adotou-se neste trabalho os valores de variáveis e níveis obtidos por este autor. A avaliação estatística dos resultados ocorreu pelo método ANOVA. Os tratamentos estatísticos e modelagem de superfície de resposta ocorreram nos softwares: *Microsoft Excel 2013* e *Statistica 12.0*, respectivamente.

Tabela 2 – Variáveis e níveis utilizados no DCCR a partir do carvão da casca de arroz

Variáveis	Níveis				
	-1,68	-1	0	1	1,68
Tempo (min)	10	32	65	98	120
Massa (g)	0,6	1	1,6	2,2	2,6
pH	3,7	4,4	5,5	6,6	7,3

Fonte: Adaptado de Gonçalves (2017)

4.3.1 Eliminação de dados

Uma amostra de dados pode conter valores espúrios ou duvidosos, que podem constituir erros graves (SCHNEIDER, 2007). Em detrimento de n medições sob uma distribuição Gaussiana é esperado para que os valores medidos estejam dispersos sob média dos eventos. Por conseguinte, baseado numa distribuição Gaussiana se exclui dados inconsistentes, isto é, dispersos além dos limites de média e desvio-padrão amostral sob o critério de Chauvenet.

O desvio da amostra (d_i) é dado por sua diferença em relação à média ($x_i - x_m$), sendo para o conjunto de amostras admitido o limite aceitável de distribuição expresso por ($|d_{\max}/\sigma|$), onde o desvio da amostra (d_i) sob o desvio-padrão amostral (σ) não deve ser superior aos valores apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Critério de rejeição de Chauvenet

Número de amostras	$ d_{\max}/\sigma $
3	1,38
4	1,54
5	1,65
6	1,73
7	1,80
10	1,96

Fonte: Adaptado de Orlando (2004) apud Schneider (2007)

4.4 Extração de Cobre em Meio Aquoso

Inicialmente foram preparadas as soluções padronizadas de nitrato de cobre (II) em água pura a 100 ppm de concentração. As extrações ocorreram sob agitação à temperatura ambiente. As extrações foram elaboradas em triplicada para assegurar a reprodutibilidade dos ensaios e os valores médios apresentados como resultados. A repetibilidade dos ensaios foi medida pelo desvio padrão relativo das amostras nas suas respectivas extrações. Para obter os valores de remoção de cobre do meio aquoso foi utilizado da espectrometria no ultravioleta/visível, no aparelho HACH, modelo DR5000. Por conseguinte, a determinação do rendimento da remoção de cobre a partir das soluções aquosas utilizou-se da Equação 2:

$$\text{Extração (\%)} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad \text{Equação 2 – Rendimento da remoção de cobre}$$

Onde:

C_i , concentração inicial do metal da solução em extração; e

C_f , concentração final do metal após a extração.

4.5 Adsorção de Cobre em Carvão Ativado

O processo de adsorção do cobre quanto a relação em massa de carvão ativado utilizado foi avaliado a partir de diferentes níveis de concentração do metal em solução: 250, 500, 1000 e 2000 ppm (Tabela 4). O carvão ativado produzido com maior eficiência de remoção de cobre foi selecionado e quantificados por E-FRX as quantidades de cobre adsorvidos.

Tabela 4 – Ensaios de análise de adsorção

Carvão ativado (g)	Concentração de Cobre (Cu)		
	ppm	mg/L	g/L
1	250	250	0,25
1	500	500	0,5
1	1000	1000	1
1	2000	2000	2

Fonte: Autoria própria

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Produção de Carvões Ativados

Para verificar a redução do ambiente de oxidação do forno mufla foram realizados dois testes de carbonização de casca arroz, um teste utilizando um ambiente sem aquecimento prévio do forno mufla, enquanto outro previamente aquecido para carbonização na condição de temperatura à 500°C por 30 minutos. Os resultados com as perdas de massa das cascas de arroz nos processos de carbonização são apresentados nas Tabela 5 e Tabela 6.

Na Tabela 5 é observado o teor médio de massa residual de 14,40%, este valor é próximo ao encontrado no trabalho de Gouveia et al. (2002) no qual determinaram o teor de cinzas para a casca de arroz de 17,5% para uma condição de incineração em forno mufla de 800 a 1200 °C por 2 h. A carbonização sem o prévio aquecimento do forno mufla oxida totalmente a matéria orgânica contida na casca de arroz, produzindo cinzas de cascas de arroz ao invés do carvão.

Tabela 5 – Carbonização de casca de arroz (sem aquecimento prévio)

Amostra	Amostra bruta (g)	Amostra Carbonizada (g)	Massa residual (%)
1	1,079	0,159	14,72
2	1,012	0,146	14,44
3	1,045	0,147	14,03
Média			14,40

Fonte: Autoria própria

Para a carbonização com o aquecimento prévio é identificado que a massa de casca de arroz carbonizada é aproximadamente o dobro da encontrada sem aquecimento, sendo de 29,13% em média (Tabela 6). A carbonização com aquecimento para redução do ambiente oxidativo apresentou valores de massa residual próximo aqueles encontrados por Almeida (2010) para ambientes anóxicos utilizando do processo de pirólise de casca de arroz sob atmosfera de N₂ a 700°C por 10 min de combustão com a produção de 31,1% a 40,5% de massa de carvão.

Tabela 6 – Carbonização de casca de arroz (com aquecimento prévio)

Amostra	Amostra bruta (g)	Amostra Carbonizada (g)	Massa residual (%)
1	30,113	8,711	28,93
2	30,611	8,942	29,21
3	30,259	8,852	29,26
Média			29,13

Fonte: Autoria própria

O carvão formado a partir da casca de arroz, isto é, advindo do processo de carbonização com aquecimento prévio apresentou 88,41% (Tabela 7) de óxido de silício (SiO_2). A casca de arroz é um material rico em silício (Si). Na revisão da composição de cinza de casca de arroz do trabalho de Kieling (2016) foram pesquisados diversos trabalhos em diferentes países quanto a composição de cinzas de cascas de arroz, no qual teor de SiO_2 variou de 76,4 a 97,9%. Assim, a quantidade de 88,41% de SiO_2 obtida é um valor médio daqueles encontrados nas cinzas de cascas de arroz na literatura. As diferentes técnicas de quantificação, bem como as metodologias empregadas de produção de cinzas e carvões (tempo, temperatura e ambiente oxidativo) de cascas de arroz podem interferir nos valores quantificados de óxidos, principalmente para o SiO_2 .

Tabela 7 – Caracterização química dos óxidos do carvão da casca de arroz

Óxido	Carvão da casca de Arroz	França (2014)	Chaves et al. (2009)	Della, Kühn e Hotza (2001)
SiO_2	88,41%	92,3%	88,13%	97,87%
K_2O	3,37%	1,4%	6,54%	0,88%
Al_2O_3	2,98%	0,2%	0,27%	0,13%
CaO	2,56%	0,8%	2,83%	0,50%
P_2O_5	1,49%	0,7%	1,21%	0,71%
MnO	0,37%	0,2%	0,53%	0,25%
Fe_2O_3	0,28%	0,1%	0,33%	0,06%

Fonte: Autoria própria

Além do SiO_2 também são encontrados nas cascas de arroz carbonizadas outros óxidos metálicos incorporados por elementos básicos (Na, K, Ca, P, etc.) na estrutura das cascas, devido condições climáticas e disponibilidade de nutrientes para o desenvolvimento do arroz. Assim como nos trabalhos de França (2014), Chaves et al. (2009) e Della, Kühn e Hotza (2001) são encontrados nas cinzas de cascas de arroz os óxidos: K_2O , Al_2O_3 , CaO , P_2O_5 , MnO e Fe_2O_3 , bem como outros elementos traços. Cordeiro (2009) tratam esses óxidos como impurezas, onde K_2O e Na_2O em altas quantidades dependem do solo e/ou fertilizante usado no cultivo do arroz.

O processo de impregnação com uso dos agentes ativantes KOH e H_3PO_4 visa ativar a superfície do carvão pela formação de poros em sua estrutura, além de incorporar elementos ativos capazes de adsorver elementos/substâncias. A Tabela 8 demonstra que a constituição química dos carvões de casca de arroz é alterada pela impregnação. Dessa forma, o alumínio é eliminado da superfície dos carvões produzidos e os agentes ativantes KOH e H_3PO_4 incorporados na superfície do carvão.

Tabela 8 – Composição química dos carvões ativados produzidos

Elemento	Carvão Bruto (%)	Carvão ativado por KOH (%)	Carvão ativado por H₃PO₄ (%)
Al	1,54	-	-
Br	0,09	0,09	0,26
Ca	5,72	7,78	2,58
Cu	0,03	0,04	0,04
Fe	0,63	0,77	0,59
K	7,97	26,16	0,60
Mn	0,94	1,26	0,66
P	2,82	1,05	9,11
S	0,56	0,31	0,29
Si	79,51	62,24	85,83
Zn	0,05	0,08	0,05

Fonte: Autoria própria

A quantidade de potássio (K) é drasticamente elevada com a ativação por KOH, ao final do processo de impregnação e tratamento térmico o teor de potássio é de 26,16%. Assim, o potencial de troca de íons é incrementado a partir da fixação de potássio na superfície do carvão. A mesma proporção percentual de adição de potássio também é vista para o fósforo (P). O processo de impregnação além de alterar a composição superficial dos carvões ativados modifica a quantidade de Si encontrado. O uso da base (KOH) reduz a quantidade de Si, no qual a quantidade potássio é elevada em razão do segundo tratamento térmico possivelmente fundir este na superfície recobrando o Si. Enquanto a ativação com H₃PO₄ tem efeito inverso no teor de Si, pois o processo de desidratação de hidroxila em silanois pode expor o Si da estrutura dos carvões, em consequência elevando sua quantidade de 79,51 para 85,83%.

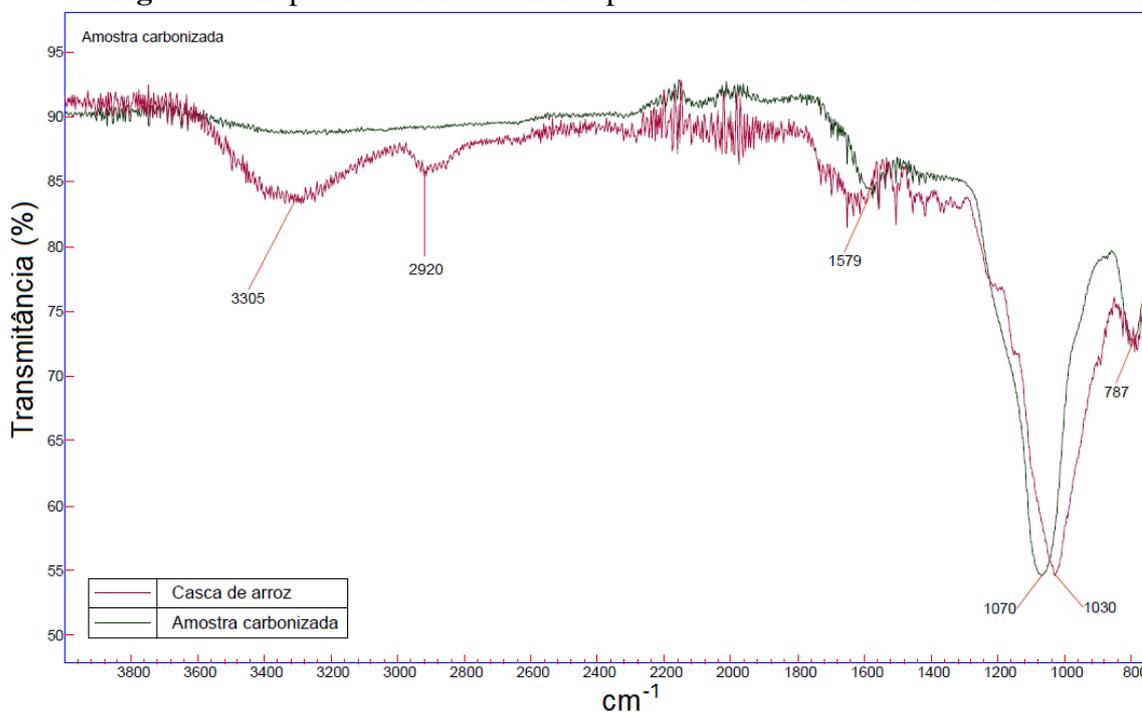
A ativação ou o uso do termo ativado para carvões refere-se a um material modificado que teve um acréscimo em sua porosidade (MOLINA-SABIO e RODRIGUEZ-REINOSO, 2004). A porosidade é uma propriedade avaliada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) que é capaz de identificar e quantificar a formação de poros (micro e mesóporos). Embora seja uma importante técnica de avaliação do nível de ativação para produção de carvões ativados não foi possível realizar este tipo técnica neste trabalho, sendo assim a ativação mensurada a partir da composição química supramencionada na Tabela 8, pelo incremento de potássio e fósforo nos seus respectivos carvões ativados.

O carvão ativado é um material composto basicamente de carbono (C) e que apresenta grande porosidade e alta capacidade de adsorção (FRANÇA, 2014). A técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X (E-FRX) não quantifica a presença de elementos leves como carbono e nitrogênio, identificando principalmente as frações metálicas dos analitos na forma elementar ou de óxido.

Na E-IV as estruturas moleculares contidas no carvão formado são identificadas por vibrações, alongamento e estiramento das estruturas químicas. As caracterizações físicas da casca de arroz e cinza/carvões de cascas de arroz apontam algumas propriedades, como a presença de grupos funcionais (carbóxico, silanol, etc.) que tornam possíveis os processos de adsorção (AHMARUZZAMAN e GUPTA, 2011).

Os espectros no infravermelho (IV) médio da casca de arroz e do carvão bruto (amostra carbonizada) são apresentados na Figura 3. A casca de arroz apresenta absorções em 3305, 2920, 2191, 1579, 1030 e 787 cm^{-1} , enquanto o carvão bruto, possui as mesmas bandas de absorção de energia com leves deslocamentos, executando os picos em 3305 e 2920 cm^{-1} .

Figura 3 – Espectro de infravermelho para casca de arroz e carvão bruto



Fonte: Autoria própria

A absorção na região de 3400-3500 cm^{-1} ocorre devido as hidroxilas ($-\text{OH}$) dos grupos silanois ($\text{Si}-\text{OH}$) presentes nas cascas de arroz, portanto o pico em 3305 cm^{-1} próximo a esta região, é associado a esse grupo presente nas cascas arroz, também encontrados por (COUTINHO, 2015; PANDEY, KHAN e CHATTREE, 2015-2016; MANIQUE, 2011; VIEIRA et al., 2014). O pico em 2920 cm^{-1} que aparece no espectro da casca de arroz indica a presença de grupos metilas e metilenos a partir das vibrações da ligação $\text{C}-\text{H}$ presentes nos grupos de metila ($-\text{CH}_3$) e metileno ($-\text{CH}_2-$). Estas estruturas entre 2890-2950 cm^{-1} (AHMARUZZAMAN e GUPTA, 2011; TARLEY e ARRUDA, 2004) estão associadas a celulose, hemicelulose e lignina contidas nas cascas de arroz.

Em 1070 cm^{-1} deve-se ao modo de estiramento vibracional do Si-O-Si por que esse valor é próximo ao encontrado por Vieira et al. (2014) de 1090 cm^{-1} , onde os autores atribuíram a esse grupo estrutural. Por fim, a banda em 787 cm^{-1} é a estrutura do anel tetraedro de silício (SiO_4) onde Manique (2011) propõe que a banda 800 cm^{-1} está relacionada com tal a estrutura de silício.

Com o processo de carbonização da casca de arroz os grupos ($-\text{OH}$, $-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2-$) sofrem oxidação, tal reação é observada no espectro do carvão bruto formado (Figura 3 e Tabela 9) em que suas absorções características no IV médio não são mais observadas.

Coutinho (2015) relata que na casca de arroz as bandas entre 1736 e 1636 cm^{-1} são características do estiramento da carbonila ($\text{C}=\text{O}$) de aldeído e cetonas que podem ser conjugados ou não a anéis aromáticos, ademais na banda em 1512 cm^{-1} do estiramento ($\text{C}=\text{C}$) está associada à anéis aromáticos.

No carvão bruto a banda com maior absorção em 1090 cm^{-1} deve-se ao modo de estiramento vibracional do Si-O-Si (VIEIRA et al., 2014) e a banda em 800 cm^{-1} é atribuída à estrutura de anel do tetraedro SiO_4 (MANIQUE, 2011). A natureza da ligação de silício na casca de arroz é complexa e parece estar ligada apenas aos carboidratos (GENIEVA et al., 2009).

Os principais grupos na casca de arroz e carvão são apresentados na Tabela 9.

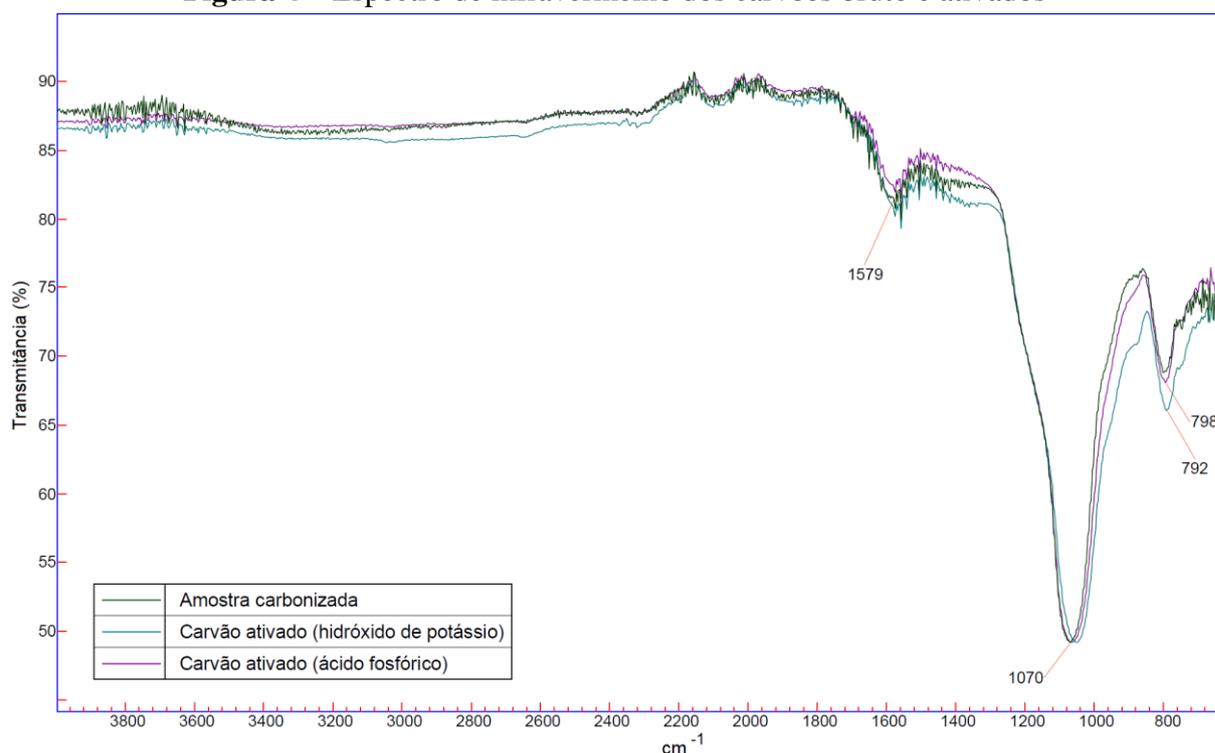
Tabela 9 – Estruturas identificadas na casca e carvão da casca de arroz

IR (cm^{-1})	Amostra		Estrutura
	Casca de Arroz	Carvão Bruto	
3400-3500	Banda Larga	Ausente	($-\text{OH}$) Si-OH
2890-2950	Banda Larga	Ausente	C-H ($-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2-$)
1579	Banda Larga	Banda Larga	C=C (Aromáticos)
1030-1070	Pico	Pico	Si-O-Si
787	Pico	Pico	SiO_4

Fonte: Autoria própria

Após a impregnação para ativação do carvão bruto não é observado quaisquer alterações dos grupos funcionais contidos nas amostras de carvão como visto na sobreposição dos espectros (Figura 4) da casca de arroz carbonizada (carvão bruto) e dos carvões ativados por KOH (CA-KOH) e por H_3PO_4 (CA- H_3PO_4).

Como relatado, o processo de ativação consiste no acréscimo de poros e incorporação de elementos capazes de realizar a adsorção, dessa forma é esperado a alteração da estrutura física do carvão, não sendo refletido alterações de grupo funcionais (estrutura química), principalmente para as absorções características das amostras de casca de arroz carbonizada e carvões ativados nos grupos de sílica: Si-O-Si e SiO_4 .

Figura 4 – Espectro de infravermelho dos carvões bruto e ativados

Fonte: Autoria própria

5.2 Planejamento Experimental

No planejamento experimental utilizou-se do modelo fatorial para estimar o número de ensaios a serem realizados. Dessa forma, a influência das variáveis de pH, quantidade de carvão e tempo de contato foram avaliadas para a remoção de cobre por adsorção nos carvões ativados da casca de arroz. O experimento fatorial de três variáveis (2^3), ainda considerou para plotagem do modelo de superfície de resposta dois pontos axiais e os três pontos centrais em replicatas. Considerando a Equação 1 ($2^n + n \times pa + pc$) foram conduzidos 17 ensaios [$2^3 + (3 \times 2) + 3$].

No trabalho realizado por Gonçalves (2017) estimou os valores dos parâmetros para os níveis de planejamento fatorial na remoção de cobre por cinza de casca de arroz ativada por H_3PO_4 em soluções padrões de cobre (II) de 100 ml a 100 ppm. Esses valores foram utilizados neste trabalho, todavia a massa de carvão ativado foi redimensionada para ensaios com extração em 20 ml a 100 ppm.

Como visto na Tabela 10 os parâmetros para remoção do cobre em meio aquoso variam em tempo de contato sob agitação de: 10, 32, 65, 98 e 120 minutos, massa de carvão ativado de: 0,120, 0,200, 0,320, 0,400 e 0,440 gramas e pH da solução de cobre para extração de 3,7, 4,4, 5,5, 6,6 e 7,3. Os ensaios no ponto central foram realizados na condição de tempo de contato de 65 minutos, massa de carvão ativado de 0,320 gramas e pH da solução a 5,5, respectivamente os ensaios 15, 16 e 17, onde (©) representam os ensaios no ponto central em triplicata.

Tabela 10 – Planejamento experimental obtido

Ensaio	Tempo (min)	Massa (g)	pH
1	32	0,200	4,4
2	32	0,200	6,6
3	32	0,440	4,4
4	32	0,440	6,6
5	98	0,200	4,4
6	98	0,200	6,6
7	98	0,440	4,4
8	98	0,400	6,6
9	10	0,320	5,5
10	120	0,320	5,5
11	65	0,120	5,5
12	65	0,520	5,5
13	65	0,320	3,7
14	65	0,320	7,3
15 ©	65	0,320	5,5
16 ©	65	0,320	5,5
17 ©	65	0,320	5,5

Fonte: Autoria própria

As Tabela 11 e Tabela 12 apresentam os valores dos ensaios de extração de cobre para o CA-H₃PO₄ e o CA-KOH, respectivamente.

Tabela 11 – Ensaios de extrações de cobre obtidas por CA-H₃PO₄

Ensaio	Extração 1	Extração 2	Extração 3
1	19,1%	37,2%	28,1%
2	51,1%	48,1%	59,3%
3	38,3%	46,2%	42,3%
4	57,3%	65,2%	64,3%
5	19,7%	32,2%	32,8%
6	67,9%	75,8%	73,8%
7	47,0%	46,7%	42,3%
8	72,6%	77,9%	79,4%
9	28,5%	33,2%	40,8%
10	37,3%	35,9%	29,9%
11	16,7%	38,9%	12,3%
12	66,3%	29,6%	45,8%
13	68,6%	32,8%	30,6%
14	97,4%	85,1%	96,1%
15 ©	31,8%	47,7%	49,3%
16 ©	38,1%	29,9%	40,0%
17 ©	37,5%	35,6%	30,7%

Fonte: Autoria própria

Tabela 12 – Ensaios de extrações de cobre obtidas por CA-KOH

Ensaio	Extração 1	Extração 2	Extração 3
1	97,6%	97,8%	96,7%
2	99,7%	99,4%	99,7%
3	99,5%	99,5%	99,5%
4	99,4%	99,2%	98,9%
5	99,2%	99,5%	99,2%
6	98,9%	98,3%	99,4%
7	97,6%	97,6%	98,1%
8	98,0%	98,3%	98,6%
9	99,5%	99,5%	99,5%
10	97,3%	97,5%	98,1%
11	71,8%	74,0%	74,8%
12	96,2%	96,4%	97,0%
13	99,2%	99,4%	99,7%
14	99,0%	99,0%	99,0%
15 ©	99,2%	99,2%	99,2%
16 ©	99,2%	98,9%	99,2%
17 ©	98,9%	99,5%	99,2%

Fonte: Autoria própria

A eliminação de dados sob o critério de rejeição de Chauvenet foi calculada para os ensaios realizados para remoção de cobre por CA-H₃PO₄ (Tabela 13) e ensaios com CA-KOH (Tabela 14), no qual nenhum $|d_i/\sigma|$ superou o limite máximo de 1,38 para eliminação de dados.

Tabela 13 – Aplicação do Critério de Chauvenet para CA-H₃PO₄

Ensaio	Extração 1	Extração 2	Extração 3	Extração 1	Extração 2	Extração 3
	$d_i=X_i-X_m$	$d_i=X_i-X_m$	$d_i=X_i-X_m$	$ d_i/\sigma $	$ d_i/\sigma $	$ d_i/\sigma $
1	-9,0	9,0	0,0	1,0	1,0	0,0
2	-1,8	-4,7	6,5	0,3	0,8	1,1
3	-4,0	3,9	0,1	1,0	1,0	0,0
4	-5,0	2,9	2,1	1,1	0,7	0,5
5	-8,6	4,0	4,6	1,2	0,5	0,6
6	-4,6	3,3	1,3	1,1	0,8	0,3
7	1,6	1,4	-3,0	0,6	0,5	1,2
8	-4,0	1,3	2,8	1,1	0,4	0,8
9	-5,7	-1,0	6,7	0,9	0,2	1,1
10	2,9	1,6	-4,5	0,7	0,4	1,1
11	-5,9	16,3	-10,3	0,4	1,1	0,7
12	19,1	-17,6	-1,5	1,0	1,0	0,1
13	24,6	-11,2	-13,4	1,2	0,5	0,6
14	4,5	-7,8	3,2	0,7	1,1	0,5
15	-11,1	4,7	6,4	1,2	0,5	0,7
16	2,1	-6,1	4,0	0,4	1,1	0,7
17	2,9	1,0	-3,9	0,8	0,3	1,1

Fonte: Autoria própria

Tabela 14 – Aplicação do Critério de Chauvenet para CA-KOH

Ensaio	Extração 1	Extração 2	Extração 3	Extração 1	Extração 2	Extração 3
	$d_i=x_i-x_m$	$d_i=x_i-x_m$	$d_i=x_i-x_m$	$ d_i/\sigma $	$ d_i/\sigma $	$ d_i/\sigma $
1	0,2	0,5	-0,6	0,3	0,8	1,1
2	0,1	-0,2	0,1	0,6	1,2	0,6
3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
4	0,3	0,0	-0,3	1,0	0,0	1,0
5	-0,1	0,2	-0,1	0,6	1,2	0,6
6	0,0	-0,6	0,6	0,0	1,0	1,0
7	-0,2	-0,2	0,4	0,6	0,6	1,2
8	-0,3	0,0	0,3	1,0	0,0	1,0
9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
10	-0,4	-0,1	0,5	0,9	0,2	1,1
11	-1,7	0,5	1,3	1,1	0,3	0,8
12	-0,4	-0,1	0,5	0,9	0,2	1,1
13	-0,3	0,0	0,3	1,0	0,0	1,0
14	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
16	0,1	-0,2	0,1	0,6	1,2	0,6
17	-0,3	0,3	0,0	1,0	1,0	0,0

Fonte: Autoria própria

As Tabela 15 e Tabela 16 estão tabuladas as estatísticas básicas de média, desvio-padrão amostral e relativo dos ensaios de extração de cobre para o CA-H₃PO₄ e o CA-KOH, respectivamente.

Tabela 15 – Estatísticas dos ensaios em CA-H₃PO₄

Ensaio	Média	Desvio-padrão amostral	Desvio-padrão relativo
1	28,1%	9,0	32%
2	52,9%	5,8	11%
3	42,3%	4,0	9%
4	62,3%	4,4	7%
5	28,2%	7,4	26%
6	72,5%	4,1	6%
7	45,4%	2,6	6%
8	76,6%	3,6	5%
9	34,2%	6,2	18%
10	34,3%	3,9	11%
11	22,6%	14,2	63%
12	47,2%	18,4	39%
13	44,0%	21,4	49%
14	92,9%	6,8	7%
15 ©	42,9%	9,7	23%
16 ©	36,0%	5,4	15%
17 ©	34,6%	3,5	10%

Fonte: Autoria própria

Tabela 16 – Estatísticas dos ensaios em CA-KOH

Ensaio	Média	Desvio-padrão amostral	Desvio-padrão relativo
1	97,4%	0,6	1%
2	99,6%	0,2	0%
3	99,5%	0,0	0%
4	99,2%	0,3	0%
5	99,3%	0,2	0%
6	98,9%	0,6	1%
7	97,7%	0,3	0%
8	98,3%	0,3	0%
9	99,5%	0,0	0%
10	97,6%	0,4	0%
11	73,5%	1,6	2%
12	96,5%	0,4	0%
13	99,4%	0,3	0%
14	99,0%	0,0	0%
15 ©	99,2%	0,0	0%
16 ©	99,1%	0,2	0%
17 ©	99,2%	0,3	0%

Fonte: Autoria própria

Considera-se desvios-padrões relativos (DPR) aceitáveis para replicatas em escala de concentração de ppm aqueles abaixo de 16% (WOOD, 1999). Neste critério todos os ensaios com CA-KOH e os ensaios 2, 3, 4, 6, 7, 8, 10, 14, 16 e 17 do CA-H₃PO₄ estão no limite aceitável de dispersão de dados, cabendo a exclusão dos dados fora do limite aceitável de dispersão de dados em relação ao DPR.

Embora os ensaios com o uso de CA-H₃PO₄ apresentem elevados valores de DPR conforme os valores limites apresentados por Wood (1999) para analitos na concentração de ppm, no teste de rejeição de Chauvenet de amostras estes ficaram dentro do limite de 1,38 (Tabela 3), portanto não sendo excluídos tais valores para composição da média calculada de remoção do cobre em meio aquoso.

No critério de Chauvenet não se garante que as leituras rejeitadas sejam efetivamente provenientes de erros de medidas, porém é muito provável que essa seja a explicação para o desvio (WORTHING e GEFFNER, 1943 apud SOUTO, 2009).

5.3 Remoção de Cobre do Meio Aquoso

Para obtenção das soluções de cobre (II) com pH superior a 5,5 é necessário a adição de base para elevação do pH.

As soluções de cobre com pH 6,6 e 7,3 foram corrigidas com uma solução de KOH a 0,1 mol/L. Todavia, adição de base em soluções de metais alcalinos precipitam o metal na forma de hidróxido, o hidróxido de cobre ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) (Equação 3).



Demiral e Güngör (2016) limitaram seu estudo de adsorção de cobre (II) em carvão ativado de bagaço de uva no intervalo de pH de 2-6, uma vez que o cobre precipitava em pH acima de 6. As soluções de cobre (II) a 100 ppm e com pH ajustados para 6,6 e 7,3, devido à baixa concentração mantém o precipitado em suspensão na forma coloidal, portanto não sendo removido pelo processo de adsorção.

O percentual de cobre precipitado é então descontado do cálculo de rendimento das extrações apresentados na forma das médias obtidas na Tabela 17.

Tabela 17 – Remoções de cobre

Ensaio	CA-H₃PO₄	CA-KOH
1	28,1	97,4
2	52,9	99,6
3	42,3	99,5
4	62,3	99,2
5	28,2	99,3
6	72,5	98,9
7	45,4	97,7
8	76,6	98,3
9	34,2	99,5
10	34,3	97,6
11	22,6	73,5
12	47,2	96,5
13	44,0	99,4
14	92,9	99,0
15 ©	42,9	99,2
16 ©	36,0	99,1
17 ©	34,6	99,2

Fonte: Autoria própria

A aplicação do CA-H₃PO₄ na remoção do cobre (Tabela 17) é fortemente influenciada pelo pH da solução. Nos ensaios com pH ácidos de 3,7 (ensaio 13) e pH 4,4 (ensaios 1, 3, 5 e 7) apresentaram respostas de extração inferiores quando comparados a pH próximo da neutralidade, sendo no ensaio 14 no pH de 7,3 a maior remoção de cobre com 92,9% de eficiência.

Em relação ao efeito da extração com o emprego de CA-KOH observar-se na Tabela 17 que as taxas de remoção de cobre são superiores a 96%, executado no ensaio 11. Neste ensaio o rendimento inferior de extração é uma resposta da quantidade de carvão empregada, visto que neste ponto utiliza-se 0,120 g de CA-KOH, enquanto no ponto central (ensaios 15, 16 e 17) foram calculados o uso de 0,320 g de CA-KOH.

Silva (2009) relata que carvões ativados tratados com bases apresentariam maior capacidade de troca de ânions, enquanto sua referência (JANKOWSKA et al., 1991 apud VALÊNCIA, 2007) mencionam o ganho na capacidade de cátions na acidificação de superfície. Este efeito no incremento da capacidade de adsorção do CA-H₃PO₄ não é visto, pelo contrário o carvão ativado em meio básico (CA-KOH) com maior potencial de troca aniônica foi o carvão produzido com maior adsorção dos cátions de cobre.

Ademais, o tratamento térmico após o processo de impregnação do CA-H₃PO₄ pode ter eliminado os sítios ácidos funcionalizados na superfície do carvão. Para tanto, Aggarwal et al. (1999) identificaram a eliminação de grupos ácidos na superfície de carvões ativados em detrimento da temperatura de ativação, em que à 400 °C uma parte dos grupos superficiais ácidos foram eliminados e a eliminação total à 650 °C. Logo, os sítios ácidos do CA-H₃PO₄ poderiam ter sido reduzidos no tratamento térmico a 500 °C.

A biomassa de casca de arroz é uma matéria-prima percussora de diversos tipos de carvões ativados. A ativação do carvão da casca de arroz pode ser realizada por ácidos, bases, óxidos e sais ao observar os ativantes descritos na Tabela 18. A alta eficiência de adsorção de metais pesados (Ni, Cr, Cu e Zn) está associada ao tipo de ativação química do carvão e suas condições de produção como tempo, temperatura e atmosfera de combustão.

A influência das condições de extração é refletida nas taxas de remoção dos metais do meio aquoso. Por exemplo, o carvão da casca de arroz ativado por ácido fosfórico no trabalho de Gonçalves (2017) extraiu 98,61% de cobre, enquanto o carvão ativado por CO₂ removem 50% do cobre em solução. Os agentes ativantes são diversos podendo incrementar na superfície do carvão ativado elementos trocáveis como o potássio e sódio, bem como funcionalizar a superfície do carvão por meio de grupos ácidos, básicos e metálicos.

Além do potencial de adsorção do carvão produzido as condições do adsorvato como pH, dosagem de carvão, tempo de contato e a concentração do íon observados nos trabalhos dispostos na Tabela 18 são parâmetros para definição das taxas de adsorção, a significância destas variáveis de resposta são então avaliadas pelo método de análise de variância (ANOVA).

Tabela 18 – Remoção de metais pesados por carvões ativados da casca de arroz

Ativante	Condição	Íon	Eficiência máxima	Referência
Ozônio	pH: 2 Dosagem: 0,2 g/50ml Tempo (h): 2,5 Concentração (mg/l): 100	Cr ⁴⁺	94%	Sugashini e Begum (2015)
NaOH	pH: - Dosagem: 0,1 g/25ml Tempo (h): 1 Concentração (mg/l): 25	Ni ²⁺	99,7%	Taha et al. (2001)
H ₃ PO ₄ *	pH: 4,4 Dosagem: 2,2 g/100ml Tempo (h): 1,63 Concentração (mg/l): 100	Cu ²⁺	98,61%	Gonçalves (2017)
ZnCl ₂	pH: - Dosagem: 0,3 g/100ml Tempo (h): - Concentração (mg/l): 50	Zn ²⁺	40,87%	Yahayaa, Latiffa e Abustana (2010)
CO ₂	pH: - Dosagem: 1 g/20ml Tempo (h): 3h Concentração (mg/l): -	Cu ²⁺	50%	Jameel e Hussain (2009)

* Cinza de casca de arroz

Fonte: Autoria própria

Diferentes tipos de biomassa podem ser aplicados para obtenção de carvões ativados, sendo meios eficientes de remoção de cobre vide os trabalhos apresentados na Tabela 19.

Tabela 19 – Remoção de cobre por carvões ativados de diferentes biomassas

Biomassa	Ativante	Condição	Eficiência	Referência
Casca de Arroz	KOH	pH: 6,6 Dosagem: 0,2 g/20ml Tempo: 32 min Concentração (mg/L): 100	99,6%	Trabalho
Cascas de avelã	ZnCl ₂	pH: 6,7 Dosagem: 0,3 g/25ml Tempo (h): 1h Concentração (mg/L): 5	99,6%	Imamoglu e Tekir (2008)
Resíduos de Coco	ZnCl ₂	pH: 4-5 Dosagem: 0,45 g/50ml Tempo (h): - Concentração (mg/L): 126	73%	Kadirvelu, Thamaraiselvi e Namasivayam (2001)
Resíduos de Oliva	H ₃ PO ₄	pH: 5 Dosagem: 1,2 g/L Tempo (h): 1 Concentração (mg/L): 60	96%	Ibrahim, Maraie e Elhebshi (2016)

Fonte: Autoria própria

Em relação a extração de cobre para o CA-KOH produzido neste trabalho de 99,6% quando comparados aos estudos com emprego de outras biomassas como as cascas de avelã de Imamoglu e Tekir (2008) e resíduos de coco por Kadirvelu, Thamaraiselvi e Namasivayam (2001) identificasse o melhor desempenho em relação as condições mais brandas de extração.

5.4 Análises das Variáveis e Superfície de Resposta

5.4.1 Carvão da casca de arroz ativado por H_3PO_4

Em decorrência das diferentes respostas com as variáveis independentes propostas para as extrações com uso do carvão ativado por agente ácido (CA- H_3PO_4) foi proposto um DCCR. O planejamento experimental aplicado no DCCR utilizou das variáveis independentes nos seus valores reais e codificados e a variável resposta dispostos na Tabela 20.

Tabela 20 – Planejamento experimental do DCCR na extração de cobre com CA- H_3PO_4

Ensaio	Variáveis Codificadas			Variáveis Reais			Resposta Extração (%)
	Tempo (min)	Massa (g)	pH	Tempo (min)	Massa (g)	pH	
1	-1	-1	-1	32	1	4,4	28,1%
2	-1	-1	1	32	1	6,6	57,3%
3	-1	1	-1	32	2,2	4,4	42,3%
4	-1	1	1	32	2,2	6,6	65,9%
5	1	-1	-1	98	1	4,4	28,2%
6	1	-1	1	98	1	6,6	75,1%
7	1	1	-1	98	2,2	4,4	45,4%
8	1	1	1	98	2	6,6	78,8%
9	-1,68	0	0	10	1,6	5,5	34,2%
10	1,68	0	0	120	1,6	5,5	34,3%
11	0	-1,68	0	65	0,6	5,5	22,6%
12	0	1,68	0	65	2,6	5,5	47,2%
13	0	0	-1,68	65	1,6	3,7	44,0%
14	0	0	1,68	65	1,6	7,3	92,9%
15 ©	0	0	0	65	1,6	5,5	42,9%
16 ©	0	0	0	65	1,6	5,5	36,0%
17 ©	0	0	0	65	1,6	5,5	34,6%

Fonte: Autoria própria

No ensaio 14 com o pH de 7,3 por 65 minutos de tempo de contato com o uso CA- H_3PO_4 é encontrada a maior para remoção de cobre com 92,9%, esse resultado corrobora com a literatura uma vez que na comparação com Song et al. (2015) em pH igual 7 removeram 98,16% de Cu^{2+} em carvão ativado de *Typha latifolia L.* Em pH 5 Oliveira et al. (2011) utilizando cinza de casca de arroz tratada com H_2SO_4 adsorveu 91% de Cu^{2+} .

O pH é uma importante variável nas adsorções, pois alteram a natureza elétrica da superfície dos carvões ativados. Nas extrações realizadas observou-se que pH ácidos reduzem a eficiência de adsorção do cobre. Ao passo que o pH é reduzido, os íons de hidrogênio competem com os íons metálicos para os sítios de sorção no adsorvente; a carga total de superfície no adsorvente torna-se positiva e dificulta a ligação de íons metálicos carregados positivamente (DEMIRAL e GÜNGÖR, 2016). É comum concordar que a sorção de cátions metálicos aumenta com o aumento do pH, à medida que as espécies iônicas metálicas se tornam menos estáveis na solução (TUMIN et al., 2008). Além do mais, as aplicações de carvões ativados para adsorções em pH básicos não ocorrem em função da precipitação dos íons de cobre nas formas de hidróxidos.

Nos ensaios 9 e 10 (Tabela 20) a massa de carvão ativado e pH são as mesmas, sendo variado o tempo de contato em 10 min e 120 min, não havendo variação insignificativa na resposta desta variável. No trabalho de Zhang et al. (2014) é observado altas taxas de adsorção nos momentos iniciais de adsorção sendo rapidamente estabilizado sua resposta. Estes autores relacionam esse processo aos locais de adsorção vagos na superfície adsorvente, em que inicialmente há a sorção de locais de superfície vazias disponíveis, com a adsorção de metais os locais de superfície vagos remanescentes podem ser dificilmente ocupados, devido às forças repulsivas entre as moléculas de soluto na superfície adsorvente e a fase em massa.

Os coeficientes de regressão e os modelos matemáticos que descrevem a influência das condições experimentais sobre a variável dependente da extração de cobre foram calculados no software *Statistica v.12.0*, sendo apresentados os coeficientes de regressão na Tabela 21.

Tabela 21 – Coeficientes de regressão da extração (%) para CA-H₃PO₄

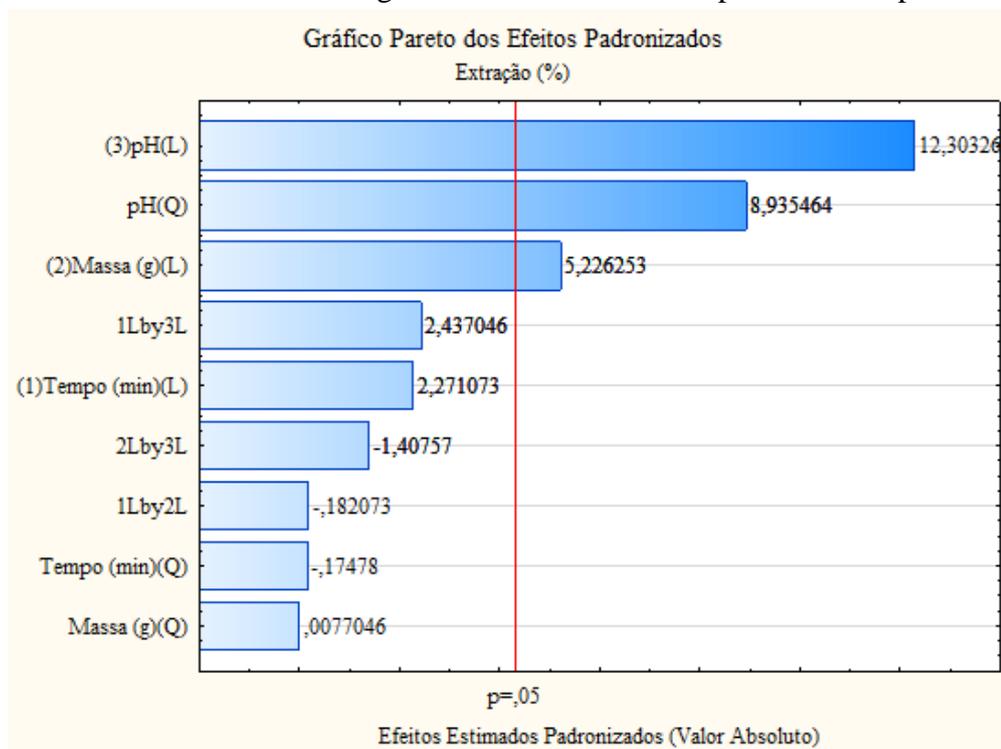
Fatores	Efeito	Erro Padrão	t(2)	p-valor	Coeficientes
Média**	0,3754	0,025674	14,62074	0,004645	0,37537**
(1)Tempo (min)(L)	0,0548	0,024113	2,27107	0,151128	0,02738
Tempo (min)(Q)	-0,0046	0,026540	-0,17478	0,877345	-0,00232
(2)Massa (g)(L)**	0,1260	0,024113	5,22625	0,034716	0,06301**
Massa (g)(Q)	0,0002	0,026540	0,00770	0,994552	0,00010
(3)pH(L)**	0,2967	0,024113	12,30326	0,006542	0,14834**
pH (Q)**	0,2372	0,026540	8,93546	0,012294	0,11858**
1L * 2L	-0,0057	0,031506	-0,18207	0,872309	-0,00287
1L * 3L	0,0768	0,031506	2,43705	0,135081	0,03839
2L * 3L	-0,0443	0,031506	-1,40757	0,294560	-0,02217

** Possui significância a um nível de 5%.

Fonte: Autoria própria

O gráfico de Pareto, representado na Figura 5, mostra as variáveis em ordem de importância para o modelo de regressão. A linha vertical mostra que os coeficientes estão significativos ao nível de significância de 5% ($p < 0,05$).

Figura 5 – Gráfico das variáveis significativas sob os efeitos padronizados para CA-H₃PO₄



Fonte: Autoria própria

De acordo com Rodrigues e Iemma (2014) a grande variabilidade inerente dos processos que envolvem a extração, pode-se considerar inicialmente significativos os parâmetros com p valores menores que 5%, caso não haja significância desejada entre as variáveis estudadas, optar-se por parâmetros com p -valores menores que 10%. Através dos resultados obtidos na Tabela 21 e Figura 5, observa-se, que apenas as variáveis massa (linear) e pH (linear e quadrática) foram estatisticamente significativas ao nível de significância de 5% ($p < 0,05$).

Ademais, a Tabela 22, descreve o modelo de regressão a partir dos valores codificados. Os termos lineares estão associados a letra “L” e os termos quadráticos a letra “Q”. A partir das variáveis significativas ao nível de 5% de significância, a Equação 4, descreve a extração prevista pelo modelo em função das variáveis codificadas significativas. Onde x_2 representa a massa e x_3 representa o pH.

$$\text{Extração (\%)} = 0,37537 + 0,06301 * x_2 + 0,14834 * x_3 + 0,11858 * x_3^2$$

Equação 4 – Modelo matemático de extração de cobre para o CA-H₃PO₄

A partir do modelo reparametrizado devido a significância das variáveis encontradas, na Tabela 22, foi realizado uma ANOVA para verificar a significância e falta de ajuste do modelo reparametrizado encontrado.

Tabela 22 – ANOVA do modelo reparametrizado da extração em CA-H₃PO₄

Fonte de Variação	Soma de Quadrado	Grau de Liberdade	Quadrado Médio	F-Calculado	p-valor
Regressão**					
(2) Massa (g)(L)**	0,054	1	0,0542	27,3137	0,034716
(3) pH(L)**	0,3005	1	0,3005	151,3702	0,006542
pH(Q)**	0,1847	1	0,1847	93,0637	0,010575
Resíduos	0,0459	13	0,0058		
Falta de Ajuste	0,0419	11	0,0038	1,9204	0,3920
Erro Puro	0,0040	2	0,0020		
Total	0,5854	16			

$R^2 = 92,16\%$

** Possui significância a um nível de 5%.

Fonte: Autoria própria

O coeficiente de determinação fornece uma medida da proporção da variação explicada pela equação de regressão em relação à variação total das respostas. Desta forma, o R^2 foi de 0,9216, ou seja, 92,16% dos dados foram bem representadas pelo modelo gerado e este valor é bom para um planejamento estatístico.

A magnitude do coeficiente de determinação pode fornecer informações importantes para a formulação de interpretações sobre o experimento. No entanto, outros parâmetros como a falta de ajuste podem complementar sobre as discussões.

A regressão de acordo com a Tabela 22, foi altamente significativa ao nível de 5% de significância, a falta de ajuste não apresentou significância, por tais razões, o modelo encontrado pode ser considerado preditivo (CASARIN et al., 2016; CAMILIOS Neto et al., 2005; RIBEIRO et al., 2008).

A Tabela 23 apresenta os valores observados experimentalmente e os previstos pelo modelo para a extração, contendo os erros de ajuste e os erros relativos para cada ensaio do DCCR.

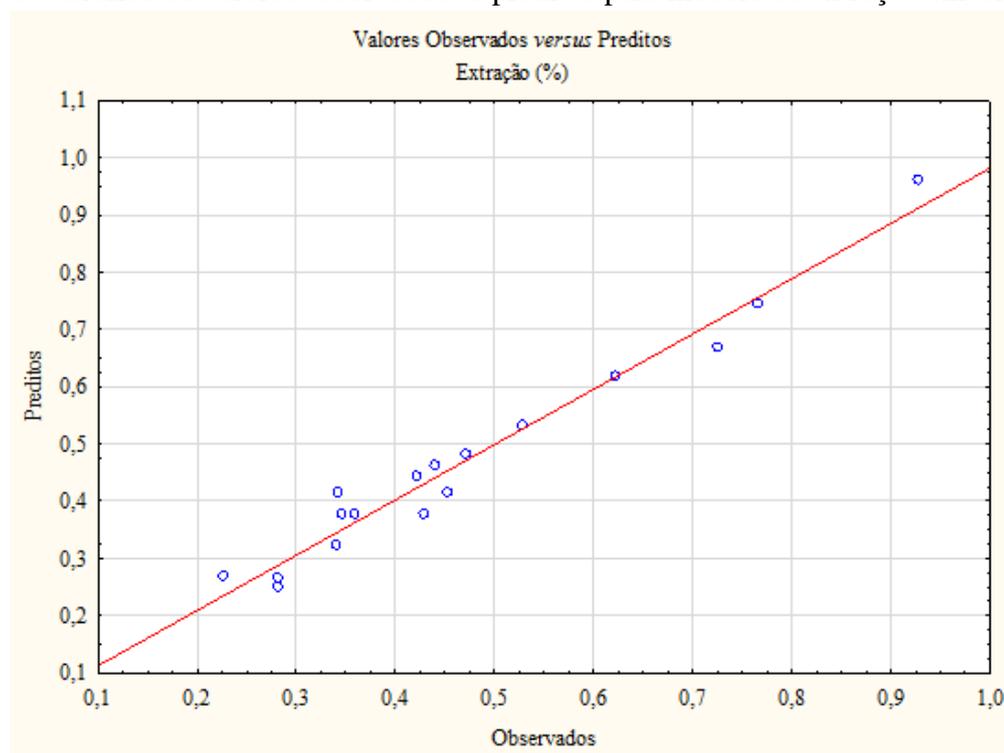
Nos gráficos apresentados nas Figura 6 e Figura 7 permitem avaliar a qualidade do ajuste e a força da associação através da relação entre os valores observados e preditos pelo valor de R^2 e o comportamento dos resíduos obtidos pelo modelo.

Tabela 23 – Valores da extração observadas e previstas pelo modelo e os desvios para DCCR

Ensaio	Valores Observados	Valores Preditos	Resíduos	Erro Relativo (%)
1	0,28142	0,2663	0,0151	-5,35527
2	0,52900	0,5306	-0,0016	0,30049
3	0,42259	0,4425	-0,0199	4,70183
4	0,62300	0,6180	0,0050	-0,80218
5	0,28233	0,2501	0,0323	-11,42728
6	0,72500	0,6679	0,0571	-7,87996
7	0,45355	0,4147	0,0389	-8,56573
8	0,76600	0,7438	0,0222	-2,89681
9	0,34155	0,3228	0,0188	-5,50135
10	0,34338	0,4149	-0,0715	20,81787
11	0,22648	0,2697	-0,0432	19,07677
12	0,47215	0,48163	-0,00949	2,009618
13	0,43981	0,46128	-0,02147	4,881031
14	0,9290	0,96023	-0,03123	3,361322
15©	0,42923	0,37537	0,05385	-12,54608
16©	0,35982	0,37537	-0,01555	4,323199
17©	0,34612	0,37537	-0,02925	8,452086

Fonte: Autoria própria

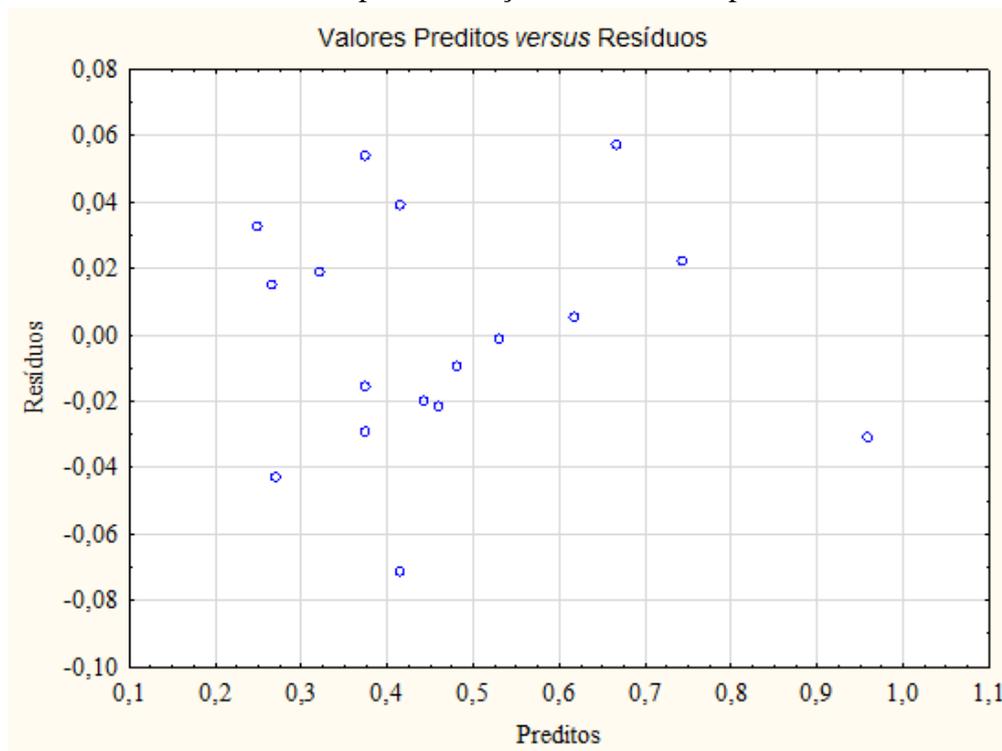
Na Figura 6 é verificado que o modelo ajustado para função de resposta de extração é bem ajustado.

Figura 6 – Gráfico de valores observados vs preditos para modelo de extração em CA-H₃PO₄

Fonte: Autoria própria

Ao observar o gráfico (Figura 6) os dados padronizados observados por meio dos ensaios experimentais e seus respectivos valores preditos tendem a se distribuir em torno de uma reta, dessa forma evidenciando o bom fator de correlação do modelo. Os resíduos, ou a dispersão dos dados em relação ao modelo são dispostos na Figura 7. Quanto maior a dispersão dos resíduos menor a discrepância dos ensaios experimentais, tendo os resíduos se distribuídos em toda a área gráfico é um indicativo de baixa discrepância dos dados fornecido ao modelo.

Figura 7 – Gráfico de resíduos para validação do modelo experimental com CA-H₃PO₄

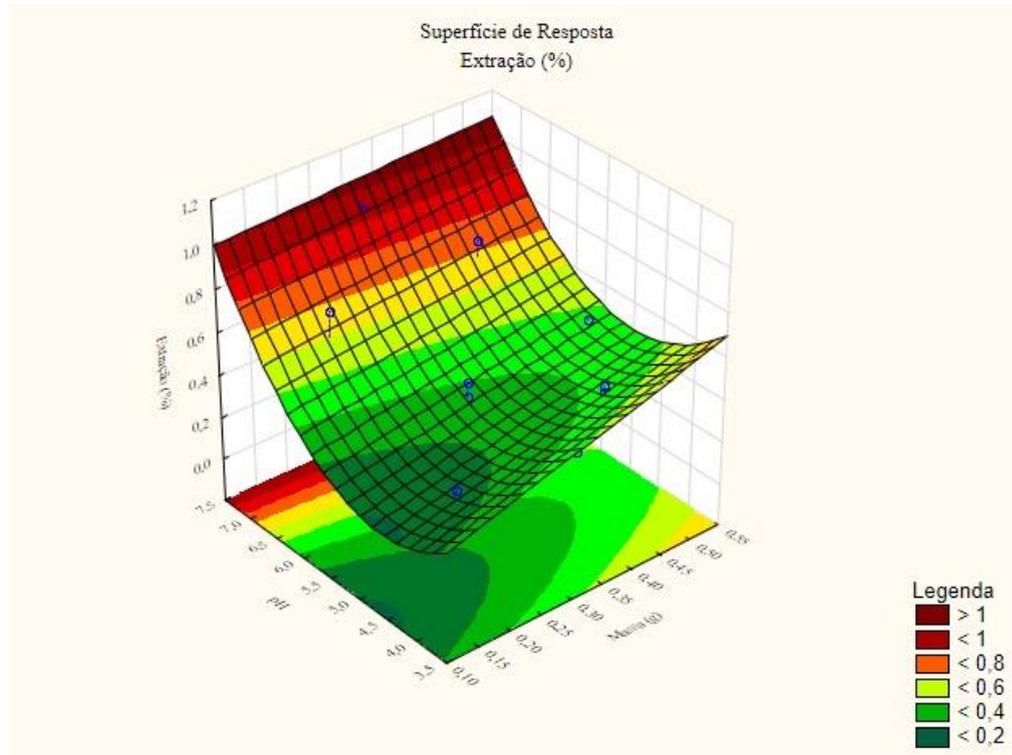


Fonte: Autoria própria

Pode-se observar que os erros relativos encontrados na Tabela 23 foram baixos na região do alfa (+1,68) (vide valores de alfa na Tabela 20) no ensaio 12 para massa, ou seja, o modelo se ajusta bem a altos valores da massa de carvão e também se ajusta bem tanto para valor baixo quanto para valor alto de pH, representados nos ensaios 13 e 14 na região do alfa (-1,68 e +1,68). Assim, o modelo gerado apresentou uma boa concordância dos dados. Em relação Figura 7, um modelo ajustado deve apresentar em seus resíduos comportamentos aleatórios e valores próximo ao zero ou não muito distantes de zero, sendo assim, o modelo obtido atende a estas características como bem representado no gráfico (RODRIGUES e IEMMA, 2014).

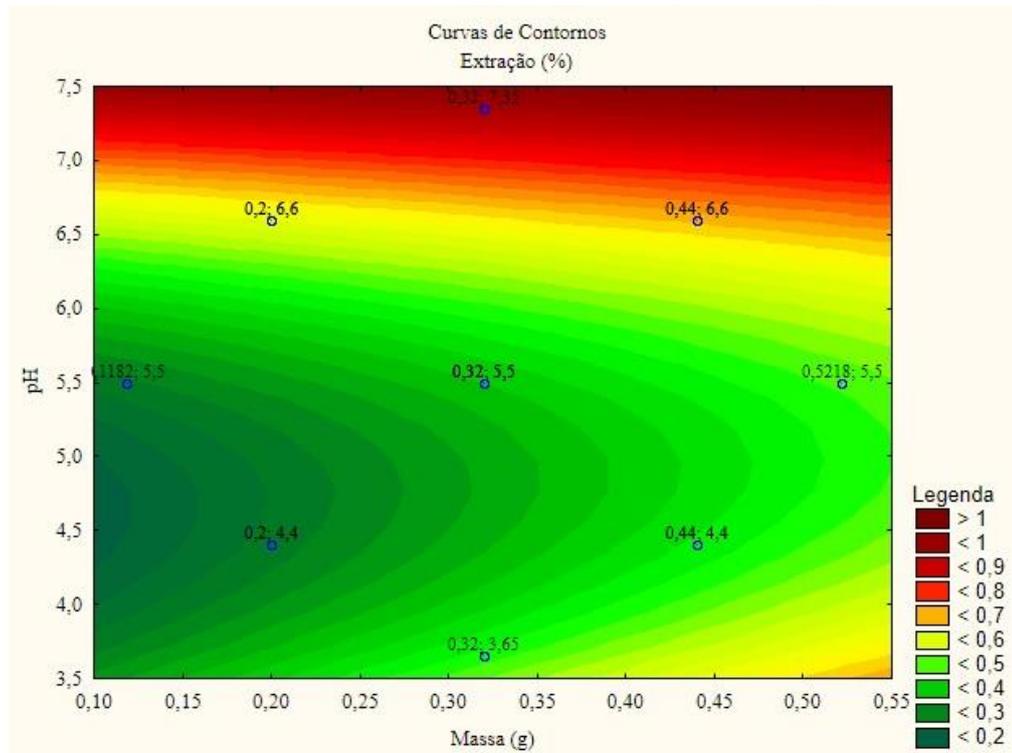
Com a confirmação do excelente ajuste e do estudo dos resíduos através do modelo obtido por este planejamento experimental ao nível de 5% de significância foram gerados a superfície de resposta e as curvas de contornos nas Figura 8 e Figura 9, respectivamente.

Figura 8 – Superfície de resposta para o CA-H₃PO₄



Fonte: Autoria própria

Figura 9 – Curvas de contorno do planejamento experimental para CA-H₃PO₄



Fonte: Autoria própria

5.4.2 Carvão da casca de arroz ativado por KOH

Os resultados das eficiências de extração superiores a 99% apresentados na Tabela 24 expõem o alto nível de adsorção do carvão da casca de arroz ativado em meio básico. Todavia, a baixa dispersão dos dados de extrações compromete a análise de variância para determinação dos pesos das variáveis independentes no processo de extração.

O planejamento experimental adotado para obtenção de respostas em relação as variáveis devem ter novos limites extrapolados, a fim de que se possa analisar a influência das variáveis em modelos matemáticos.

Por conseguinte, a condição ótima adotada para o adsorvente é aquela com valores mais brandos e amigavelmente ambientais em termos de consumo de reagentes e energia, isto é, o ensaio 9. No ensaio 9 com CA-KOH são necessários o tempo de contato de 10 minutos e massa de CA-KOH de 0,320 g para um volume de extração de 20 ml no pH 5,5 obtendo 99,5% de remoção de cobre do meio aquoso.

Com intuito de analisar os ensaios experimentais sobre a variável dependente de extração com o uso do CA-KOH são apresentados assim os coeficientes de regressão na Tabela 25.

Tabela 24 – Planejamento experimental do DCCR na extração de cobre com CA-KOH

Ensaio	Variáveis Codificadas			Variáveis Reais			Resposta
	Tempo (min)	Massa (g)	pH	Tempo (min)	Massa (g)	pH	Extração (%)
1	-1	-1	-1	32	1	4,4	97,4%
2	-1	-1	1	32	1	6,6	99,7%
3	-1	1	-1	32	2,2	4,4	99,5%
4	-1	1	1	32	2,2	6,6	99,2%
5	1	-1	-1	98	1	4,4	99,3%
6	1	-1	1	98	1	6,6	99,0%
7	1	1	-1	98	2,2	4,4	97,7%
8	1	1	1	98	2	6,6	98,5%
9	-1,68	0	0	10	1,6	5,5	99,5%
10	1,68	0	0	120	1,6	5,5	97,6%
11	0	-1,68	0	65	0,6	5,5	73,5%
12	0	1,68	0	65	2,6	5,5	96,5%
13	0	0	-1,68	65	1,6	3,7	99,4%
14	0	0	1,68	65	1,6	7,3	99,2%
15 ©	0	0	0	65	1,6	5,5	99,2%
16 ©	0	0	0	65	1,6	5,5	99,1%
17 ©	0	0	0	65	1,6	5,5	99,2%

Fonte: Autoria própria

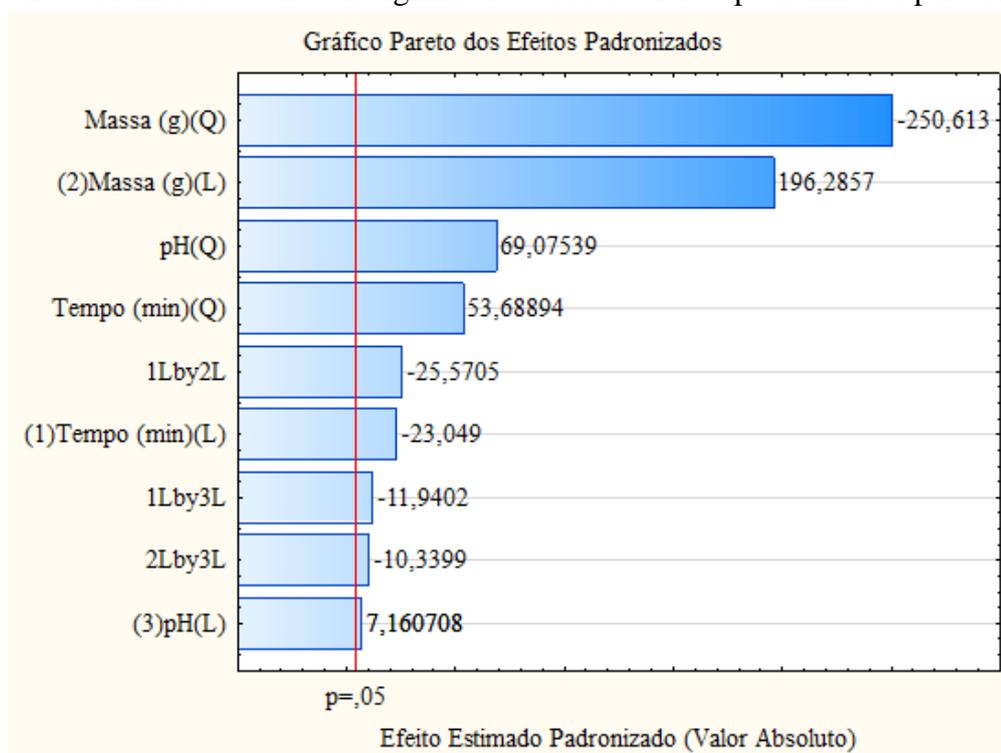
Tabela 25 – Coeficientes de regressão da extração (%) para CA-KOH

Fatores	Efeito	Erro Padrão	t(2)	p-valor	Coefficientes
Média**	0,9884	0,000304	3253,27237	0,000000	0,98840
(1)Tempo (min)(L)**	-0,0066	0,000285	-23,04900	0,001877	-0,00329
Tempo (min)(Q)**	0,0169	0,000314	53,68894	0,000347	0,00843
(2)Massa (g)(L)**	0,0560	0,000285	196,28567	0,000026	0,02801
Massa (g)(Q)**	-0,0787	0,000314	-250,61326	0,000016	-0,03936
(3)pH(L)**	0,0020	0,000285	7,16071	0,018950	0,00102
**pH (Q)	0,0217	0,000314	69,07539	0,000210	0,01085
1L * 2L**	-0,0095	0,000373	-25,57047	0,001526	-0,00477
1L * 3L**	-0,0045	0,000373	-11,94023	0,006941	-0,00223
2L * 3L**	-0,0039	0,000373	-10,33988	0,009224	-0,00193

** Possui significância a um nível de 5%.

Fonte: Autoria própria

Através dos resultados obtidos, observa-se, que todas as variáveis foram estatisticamente significativas ao nível de significância de 5% ($p < 0,05$). O gráfico de Pareto, representado na Figura 10, mostra as variáveis em ordem de importância para o modelo de regressão. A linha vertical mostra que os coeficientes estão significativos ao nível de significância de 5% ($p < 0,05$).

Figura 10 – Gráfico das variáveis significativas sob os efeitos padronizados para CA-KOH

Fonte: Autoria própria

Os coeficientes de regressão foram obtidos por ANOVA para verificar a significância e falta de ajuste do modelo reparametrizado, e apresentados na Tabela 26 e na Figura 11.

Tabela 26 - ANOVA do modelo reparametrizado da extração em CA-KOH

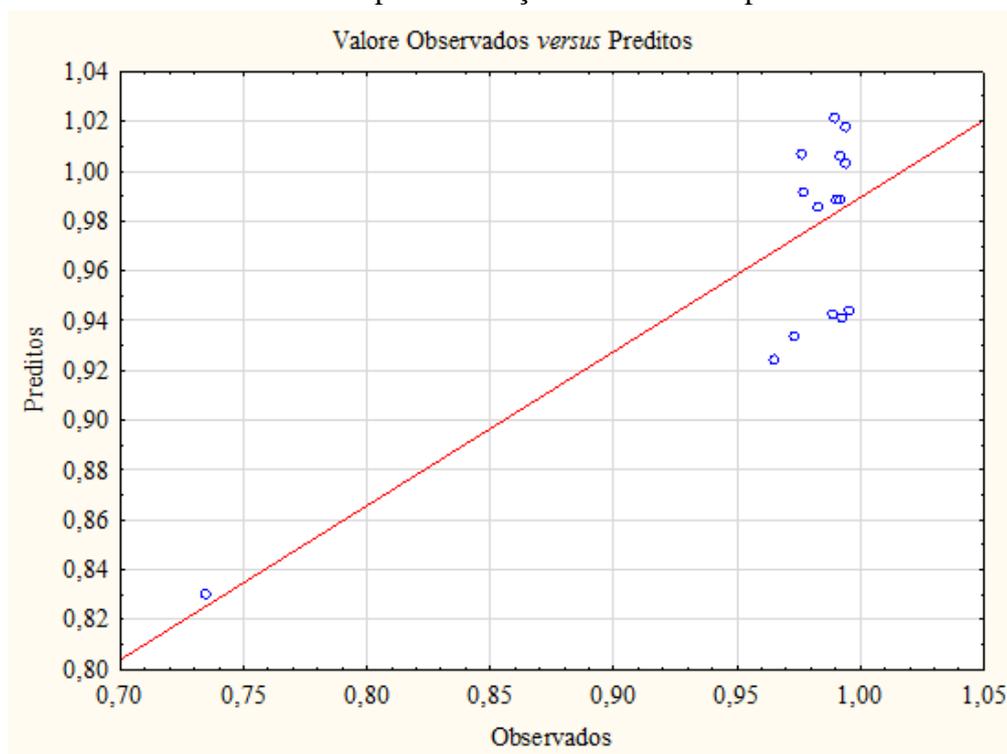
Fonte de Variação	Soma de Quadrado	Grau de Liberdade	Quadrado Médio	F-Calculado	p-valor
Regressão**					
(1)Tempo (min)(L)**	0,000148	1	0,000148	531,26	0,001877
Tempo (min)(Q)**	0,000801	1	0,000801	2882,50	0,000347
(2)Massa (g)(L)**	0,010711	1	0,010711	38528,06	0,000026
Massa (g)(Q)**	0,017461	1	0,017461	62807,01	0,000016
(3)pH (L)**	0,000014	1	0,000014	51,28	0,018950
pH(Q)**	0,001326	1	0,001326	4771,41	0,000210
1L * 2L**	0,000182	1	0,000182	653,85	0,001526
1L * 3L**	0,000040	1	0,000040	142,57	0,006941
2L * 3L**	0,000030	1	0,000030	106,91	0,009224
Falta de Ajuste**	0,023260	5	0,004652	16733,83	0,000060
Erro Puro	0,000001	2	0,000000		
Total	0,060988	16			

$R^2 = 61,86\%$

** Possui significância a um nível de 5%

Fonte: Autoria própria

Figura 11 – Gráfico de resíduos para validação do modelo experimental com CA-KOH



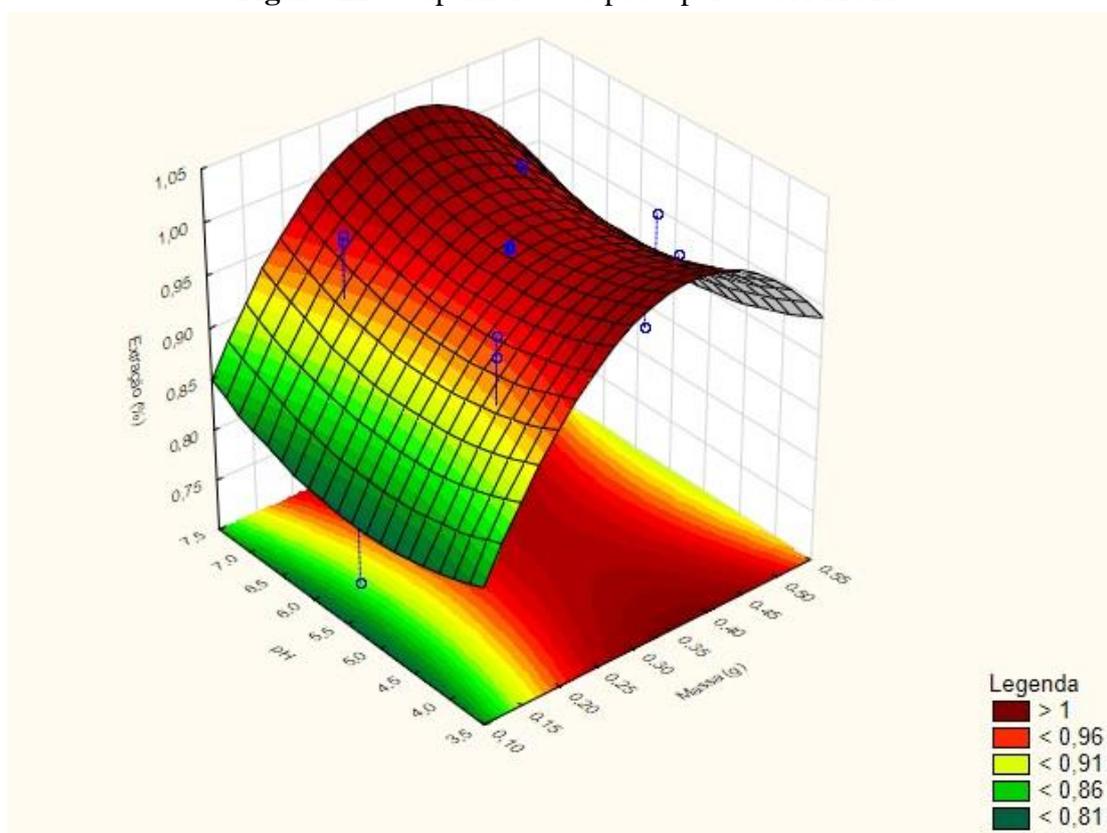
Fonte: Autoria própria

A resposta concentração, o R^2 foi de 0,6186, ou seja, 61,86% dos dados representados pela regressão acima, a Figura 11 apresenta graficamente o baixo valor de R^2 . Analisando os valores obtidos, observa-se que o modelo apresentou regressão significativa, contudo o modelo não pode ser considerado preditivo, devido à falta de ajuste também ter sido significativa (p – valor ter sido significativo a um $p < 0,05$), no entanto o modelo pode ser utilizado para descrever a tendência dos resultados obtidos, com limitações para fins preditivos.

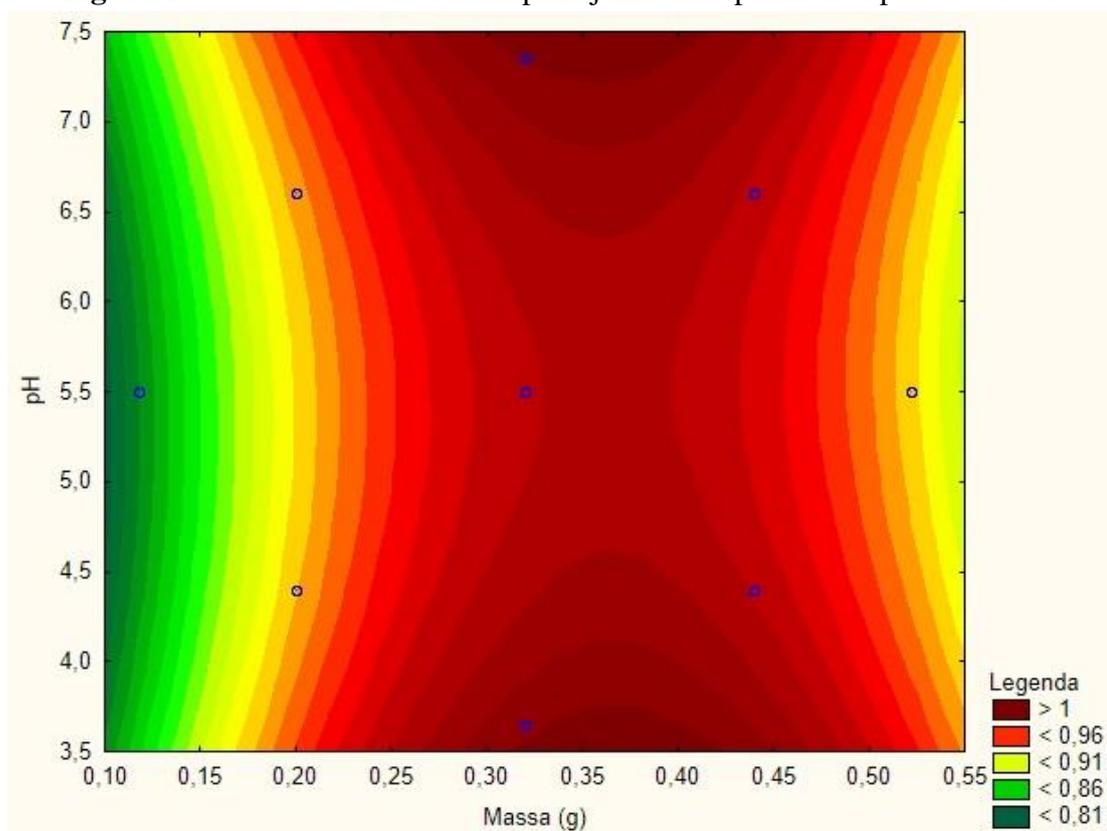
Como a massa e o pH foram significativos e mesmo o modelo possuindo uma falta de ajuste significativa, gerou o gráfico de superfície de resposta e de curvas de contorno para indicar a tendência do processo.

Na tendência observada pelas Figura 12 e Figura 13 em relação à eficiência de remoção de cobre do meio aquoso, quando comparado o limite do padrão de lançamento de efluente para o cobre segundo a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) N.º 430/11 de 1,0 mg de Cobre/L são condições de remoção de cobre com vista o tratamento de efluentes utilizando o CA-KOH, o pH entre os intervalos inferior a 4 e superior 7 com o emprego de 0,3 a 0,4 gramas de CA-KOH para o volume de extração de 25 ml, isto é, uma dosagem de 15-20 g/L.

Figura 12 – Superfície de resposta para o CA-KOH



Fonte: Autoria própria

Figura 13 - Curvas de contorno do planejamento experimental para CA-KOH

Fonte: Autoria própria

5.5 Adsorção de Cobre no Carvão Ativado

O CA-KOH foi selecionado devido seus altos rendimentos de remoção de cobre de meio aquoso para os testes de adsorção em diferentes concentrações. O pH da solução para extração utilizado foi de 5,5 de forma a evitar a formação de precipitado de cobre. Ao analisar os dados tabulados na Tabela 27 é identificado uma relação diretamente proporcional de cobre na superfície do carvão ativado e concentração deste em solução. Em compensação a quantidade de potássio tem seus valores de concentração reduzidos.

Aguiar, Novaes e Guarino (2002) relatam que em aluminossilicatos a presença de cátions alcalinos ou chamados de cátions de compensação, intersticiais ou trocáveis, o Na^+ , K^+ ou Ca^{2+} podem ser trocados por outros cátions em solução em processos de remoção de metais pesados. Dessa forma, o potássio impregnado na superfície do CA-KOH é um trocador de cátions. Este processo é favorecido pela presença de grupos polares na superfície dos carvões em que são susceptíveis de capacidade de troca de cátions considerável aos adsorventes (HO, CHIANG e HSU, 2001).

Tabela 27 – Adsorção de cobre no CA-KOH

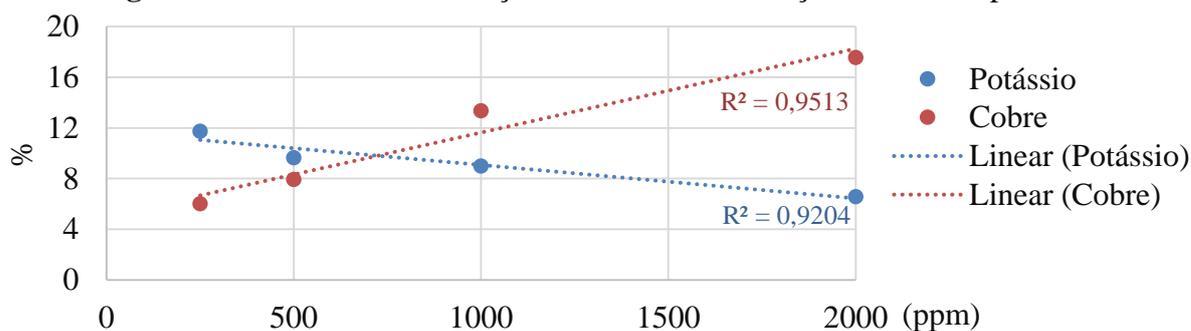
Composição (%)	Concentração (ppm)			
	250	500	1000	2000
Al	2,52	0,00	0,00	1,58
Br	0,04	0,04	0,07	0,06
Ca	6,00	5,77	5,07	3,86
Cu	6,01	7,93	13,36	17,57
Fe	0,49	0,52	0,63	0,55
K	11,75	9,64	8,98	6,58
Mn	0,86	0,95	0,94	0,73
P	0,87	1,11	0,54	0,96
S	0,40	0,36	0,36	0,30
Si	70,91	73,44	70,04	67,81

Fonte: Autoria própria

Os resultados de Bueno e Carvalho (2007) indicam que a natureza do processo de adsorção é predominantemente por troca iônica para remoção de cátions como o chumbo (II). Estes autores ainda relatam que a adsorção por atração elétrica envolve principalmente os processos de troca iônica. O mecanismo de troca iônica do potássio na superfície do carvão ativado é descrito por Vieira et al. (2014) sendo apresentado na Equação 5, onde CCA é o carvão ativado de casca de arroz ativado por KOH:



Os fatores de correlação para a quantidade de cobre e potássio estão dispostos na Figura 14. Na representação gráfica observar-se que as curvas de concentração (%) de cobre e potássio apresentam coeficientes angulares opostos. Como relatado na troca iônica ocorre com a permuta dos íons potássio da superfície do carvão ativado com cátions livre em solução de cobre, este processo é evidenciado pelos altos fatores de correlação das curvas de concentração de cobre e potássio de 0,9513 e 0,9204, respectivamente.

Figura 14 – Gráfico de correlações das taxas de adsorção de cobre x potássio

Fonte: Autoria própria

6 CONCLUSÕES

A produção dos carvões ativados foi satisfatória visto a caracterização química;

O CA-KOH realiza a adsorção de cobre por meio dos mecanismos de troca iônica;

O CA-H₃PO₄ demonstrou que o tempo de adsorção apresenta pouca significância, enquanto pH e dosagem de carvão são significativas para $p < 0,05$;

A condição ótima para aplicação de CA-KOH em sistema de tratamento de efluentes:

- pH = 4-7; e
- Dosagem = 15-20 g de carvão/L de efluente.

7 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Caracterizar os poros (micro e mesóporos) por microscopia eletrônica de varredura com vistas avaliar a ativação da superfície dos carvões de casca de arroz;

Realizar os testes de isotermas para elucidar os mecanismos de sorção dos carvões ativados produzidos;

Produção do CA-H₃PO₄ em uma única etapa de tratamento térmico (carbonização).

Aplicar o CA-KOH na adsorção de outros tipos de metais pesados, sobretudo em referência a efluentes industriais complexos; e

Desenvolver técnicas de reutilização dos carvões ativados em demais ciclos de remoção de metais pesados de água.

REFERÊNCIAS

- AGGARWAL, A. H.; SUMATHI, S.; HAMEED, B. H. Adsorption of chromium by activated carbon from aqueous solution. **Carbon**, v. 37, p.1989-1997, 1999.
- AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, v. 25, n. 6B, p. 1145-1154, 2002.
- AHMAD, M.; RAJAPAKSHA, A. U.; LIM, J. E.; ZHANG, M.; BOLAN, N.; MOHAN, D.; VITHANAGE, M.; LEE, S. S.; OK, Y. S. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. **Chemosphere**, v. 99, p. 19–33, 2014.
- AHMARUZZAMAN, M.; GUPTA, V. K. Rice Husk and Its Ash as Low-Cost Adsorbents in Water and Wastewater Treatment. **Industrial Engineering Chemistry Research**, v. 50, p. 13589–13613, 2011.
- AKTAS, S.; MORCALI, M. H. Gold uptake from dilute chloride solutions by a Lewatit TP 214 and activated rice husk. **International Journal of Mineral Processing**, v. 101, p. 63–70, 2011.
- ALMEIDA, S. R. **Pirólise rápida de casca de arroz: estudo de parâmetros e caracterização de produtos**. 2010. 74 f. Dissertação (mestrado). Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre.
- AL-MUSHARAFIA, S.K.; MAHMOUD, I. Y.; AL-BAHRY, S. N. Heavy Metal Pollution from Treated Sewage Effluent. **APCBEE Procedia**, v. 5, p. 344–348, 2013.
- AMARANENI, S. R. Distribution of pesticides, PAHs and heavy metals in prawn ponds near Kolleru lake wetland, India. **Environment International**, v. 32, p. 294–302, 2006.
- BARROS, T. R. B. **Estudos de adsorção do chumbo II de efluentes utilizando casca de abacaxi como biomassa adsorvente**. 43 f. 2014. Monografia (Graduação Química Industrial). Universidade Estadual da Paraíba. Campina Grande.
- BIAN, B.; ZHOU, Y.; FANG, B. B. Distribution of heavy metals and benthic macroinvertebrates: Impacts from typical inflow river sediments in the Taihu Basin, China. **Ecological Indicators**, v. 69, p. 348–359, 2016.
- BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J. G. L.; MIERZWA, J. C.; BARROS, M. T. L.; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N.; EIGER, S. **Introdução à engenharia ambiental**. 2. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005. p. 73. ISBN 85-7605-041-2.
- BRASIL, Ministério da Saúde. **Parecer técnico N.º 070/CGVAM/SVS/MS/2008**. Parecer do Ministério da Saúde sobre a Proposta de revisão da Resolução n.º 257 de 30 de junho de 1999 do Conselho Nacional do Meio Ambiente, que trata do gerenciamento de Pilhas e Baterias no Território Nacional. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/processos/0330EB12/ParecerTec070-08_MSaude.pdf>. Acessado em: 10 set. 2017.
- BRASIL, **Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama) N.º 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução N.º 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - Conama. Publicado no D.O.U. de 30 julho 1986. Publicação DOU n.º 92, de 16 de maio de

2011, pág. 89. Disponível: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acessado em: 08 de out 2017.

BRITTO, J. M.; RANGEL, M. C. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 114-122, 2008.

BUENO, C. I. C.; Carvalho, W. A. Remoção de chumbo (II) em sistemas descontínuos por carvões ativados com ácido fosfórico e com vapor. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 1911-1918, 2007.

CAMBUIM, K. B. **Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com H₃PO₄ e fisicamente com vapor d'água: Produção, caracterização e aplicações**. 2009. 139 f. Tese (doutorado). Centro de Ciências Exatas e da Natureza. Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa.

CAMILIOS Neto, D.; BUZATO, J. B.; CELLIGOI, M. A. P. C.; OLIVEIRA, M. R. Otimização da produção de etanol por *Zymomonas mobilis* na fermentação do melão de cana-de-Açúcar. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológica**, v. 26, n.1, p. 17-22, 2005.

CASARIN, F.; MENDES, C. E.; LOPES, T. J.; MOURA, N. F. Planejamento experimental do processo de secagem da amora-preta (*Rubus sp.*) para a produção de farinha enriquecida com compostos bioativos. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 19, 2016.

CASTRO-GONZÁLEZ, M. I.; MÉNDEZ-ARMENTA, M. Heavy metals: Implications associated to fish consumption. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 26, p. 263–271, 2008.

CHAVES, T. F.; QUEIROZ, Z. F.; SOUSA, D. N. R.; GIRÃO, J. H. S. Uso da cinza da casca do arroz (CCA) obtida da geração de energia térmica como adsorvente de Zn (II) em soluções aquosas. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1378-1383, 2009.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. 2003. 90 f. Dissertação (mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis.

COELHO, E. R. C.; VAZZOLER, H.; LEAL, W. P. Emprego do carvão ativado para remoção de atrazina em água de abastecimento público **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 17, n. 4, p. 421-428, 2012.

COPPER DEVELOPMENT ASSOCIATION. **Copper and Human Health – A Review**. 1984. Disponível em: <http://www.copper.co.za/downloads/library/34-Copper-and-Human-Health.pdf>. Acessado em: 09 nov. 2017.

CORDEIRO, L. N. P. **Análise da variação do índice de amorfismo da cinza de casca de arroz sobre a atividade pozolânica**. 2009. 98 f. Dissertação (mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre.

COUTINHO, P. L. J. **Avaliação da remoção de Al³⁺ em meio aquoso por adsorção em casca de arroz in natura e cascas modificadas quimicamente**. 2015. 84 f. Dissertação (mestrado). Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal de Juiz de Fora. Juiz de Fora.

CRUZ Jr, O. F. **Produção de carvão ativado a partir de produtos residuais de espécies nativas da região amazônica**. 2010. 73 f. Dissertação (mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais. Universidade Tecnológica do Paraná. Curitiba.

CRUZ, R. M. **Planejamento experimental utilizado na adequação dos métodos de obtenção de nanocápsulas por polimerização *in situ*, via ultrassom e via aquecimento**. 2014. 81 f. Dissertação (mestrado). Programa de Pós-graduação em Ciências Farmacêuticas. Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto.

DELLA, V. P.; KÜHN, I.; HOTZA, D. Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 778-782, 2001.

DEMIRAL, H.; GÜNGÖR, C. Adsorption of copper (II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from grape bagasse. **Journal of Cleaner Production**, v. 124, p. 103-113, 2016.

DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; GONÇALVES, J. O.; PINTO, L. A. A. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica. **Química Nova**, v. 34, n. 7, p. 1193-1199, 2011.

DU, M.; WANG, D. The neurotoxic effects of heavy metal exposure on GABAergic nervous system in nematode *Caenorhabditis elegans*. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 27, p. 314–320, 2009.

DUARTE Neto, J. F.; CARTAXO, J. M.; NEVES, G. A.; MENEZES, R. R. Processos de adsorção de corantes em argilas esmectíticas: uma revisão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 1, p. 51–59, 2014.

FERNANDES, L.; SABINO, M. G.; ROSSETTO, H. L. Método de extração de sílica da casca do arroz. **Cerâmica**, v. 60, p. 160-163, 2014.

FOLETTTO, E. L.; HOFFMANN, R.; HOFFMANN, R. S.; PORTUGAL JR., U. L.; JAHN, S. L. Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz. **Química Nova**, v. 28, n.6, p. 1055-1060, 2005.

FRANÇA, A. A. **Aproveitamento das cinzas de cascas de arroz como matéria-prima para o preparo de carvão ativado e de fertilizantes minerais de silício e potássio**. 2014. 114 f. Dissertação (mestrado). Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal da Paraná. Curitiba.

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, p. 407-418, 2011.

GENEVRO, G. M.; VAZ, L. G. L.; VEIT, M. T.; SILVA, E. A.; FAGUNDES-KLEN, M. R. Otimização do processo de coagulação/floculação de um efluente de galvanoplastia. **In: I-SICTA**, 2009, Cascavel. Anais do I Seminário Internacional de Ciência, Tecnologia e Ambiente. 2009.

GENIEVA, S. D.; TURMANOVA, S. C.; DIMITROVA, A. S.; VLAEV, L. T. Characterization of rice husks and the products of its thermal degradation in air or nitrogen atmosphere. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 93, n. 2, p. 387–396, 2008.

GHOLIZADEH, M. H.; MELESSE, A. M.; REDDI, L. Water quality assessment and apportionment of pollution sources using APCS-MLR and PMF receptor modeling techniques in three major rivers of South Florida. **Science of the Total Environment**, v. 566–567, p. 1552–1567, 2016.

GOLIN, D. M. **Remoção de chumbo de meios líquidos através de adsorção utilizando carvão ativado de origem vegetal e resíduos vegetais**. 2007. 111 f. Dissertação (mestrado). Programa de Pós-graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Minerais. Universidade Federal do Paraná. Curitiba.

GONÇALVES, A. L. V. **Remoção de cobre em meio aquoso utilizando carvão ativado de biomassa residual**. 2017. 56 f. Monografia (Graduação). Curso de Engenharia Ambiental. Universidade Federal do Tocantins. Palmas.

GOUVEIA, D. S.; AMORIM, J. A.; ELIZIÁRIO, S. A.; ROSENHAIM, R.; DANTAS, R. F.; TRINDADE, M. F. S.; SANTOS, I. M. G; SOUZA, A. G. Caracterização da Casca de Arroz Beneficiada. **In: XV CBECIMAT**, 2002, Natal. Anais do XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. 2002. p. 115-119.

GUILARDUCI, V. V. S.; MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1226-1232, 2006.

HAGHSERESHT, F.; NOURI, S.; FINNERTY, J. J.; LU, G. Q. Effects of surfaces chemistry on aromatic compound adsorption from dilute aqueous solutions by activated carbon. **Journal Physical Chemistry**, v. 106, p. 10935 – 10943, 2002.

HO, Y. S.; CHIANG, C. C.; HSU, Y. C. Sorption kinetics for dye removal from aqueous solution using activated clay. **Journal Separation Science and Technology**, v. 36, n. 11, 2473-2488, 2001.

IBRAHIM, H. G.; MARAIE, A. A.; ELHEBSHI, A. M. Removal of Cu(II) Ions from Aqueous Solutions by Adsorption Onto Activated Carbon Derived From Olive Waste Cakes. **International Journal of Engineering Research and Applications**, v. 6, n. 4, p.31-37, 2016.

IMAMOGLU, M.; TEKIR, O. Removal of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon from a new precursor hazelnut husks. **Desalination**, v. 228, p. 108–113, 2008.

ISLAM, S.; AHMED, K.; HABIBULLAH-AL-MAMUNA; MASUNAGA, S. Assessment of trace metals in fish species of urban rivers in Bangladesh and health implications. **Environmental toxicology and pharmacology**, v. 39, p. 347–357, 2015.

JABŁOŃSKA, B.; SIEDLECKA, E. Removing heavy metals from wastewaters with use of shales accompanying the coal beds. **Journal of Environmental Management**, v. 155, p. 58-66, 2015.

JAGUARIBE, E. F.; MEDEIROS, L. L.; BARRETO, M. C. S.; ARAUJO, L. P. The performance of activated carbons from sugarcane bagasse, babassu, and coconut shells in removing residual chlorine. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 22, n. 01, p. 41, 2005.

JAMEEL, A. A.; HUSSAIN, A. Z. Removal of heavy metals from wastewater using activated rice husk carbon as adsorbent. **IJEP**, v. 29, n. 3, p. 263-265, 2009.

JASINSKA, E. J.; GOSS, G. G.; GILLIS, P. L.; VAN DER KRAAK, G. J.; MATSUMOTO, J.; SOUZA MACHADO, A. A.; GIACOMIN, M.; MOON, T. W.; MASSARSKY, A.; GAGNÉ, F.; SERVOS, M. R.; WILSON, J.; SULTANA, T.; METCALFE, C. D. Assessment of biomarkers for contaminants of emerging concern on aquatic organisms downstream of a municipal wastewater discharge. **Science of the Total Environment**, v. 530-531; p. 140-153; 2015.

JIMENEZ, R. S.; DAL BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural esolecita - influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química Nova**, v. 27, n.5, 2004.

JORDÃO, C. P.; SILVA, A. C.; PEREIRA, J. L.; BRUNE, W. Contaminação por cromo de águas de rios proveniente de curtumes em minas gerais. **Química Nova**, v. 22, n. 1, p. 47-52, 1999.

KADIRVELU, K.; THAMARAISELVI, K.; NAMASIVAYAM, C. Removal of heavy metals from industrial wastewaters by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste. **Bioresource Technology**, v. 76, p. 63-65, 2001.

KEHL, C. C. P. L. **Remoção de nitrogênio amoniacal por adsorção em carvão ativado**. 43 f. 2015. Monografia (Graduação em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre.

KHOUTOUL, M.; LAMSAYAH, M.; AL-BLEWI, F. F.; REZKI, N.; AOUD, M. R.; MOUSLIM, M.; TOUZANI, R. Liquid-liquid extraction of metal ions, DFT and TD-DFT analysis of some 1,2,4-triazole Schiff Bases with high selectivity for Pb(II) and Fe(II). **Journal of Molecular Structure**, v. 1113, p. 99-107, 2016.

KIELING, A. G. **Adsorção de BTEX - Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno - em cinza de casca de arroz e carvão ativado**. 2016. 171 f. Tese (doutorado). Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre.

LAS CASAS, A. **Tratamento de efluentes industriais utilizando a radiação ionizante de acelerador industrial de elétrons e por adsorção com carvão ativado: Estudo comparativo**. 2004. 76 f. Dissertação (mestrado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Universidade de São Paulo. São Paulo.

LEE, C. G.; SONG, M. K.; RYU, J. C.; PARK, C.; CHOI, J. W.; LEE, S. H. Application of carbon foam for heavy metal removal from industrial plating wastewater and toxicity evaluation of the adsorbent. **Chemosphere**, v. 153, p. 1-9, 2016.

LI, C.; SONG, C.; YIN, Y.; SUN, M.; TAO, P.; SHAO, M. Spatial distribution and risk assessment of heavy metals in sediments of Shuangtaizi estuary, China. **Marine Pollution Bulletin**, v. 98, p. 358-364, 2015.

LIMA, D. P. **Avaliação da Contaminação por Metais Pesados na Água e nos Peixes da Bacia do Rio Cassiporé, Estado do Amapá, Amazônia, Brasil**. 2013. 147 f. Dissertação

(Mestrado em Biodiversidade Tropical) – Departamento de Química, Universidade Federal do Amapá, Macapá.

LO, S. F.; WANG, S. Y.; TSAI, M. J.; LIN, L. D. Adsorption capacity and removal efficiency of heavy metal ions by Moso and Ma bamboo activated carbons. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, p. 1397-1406, 2012.

LOUREIRO, L. F. **Avaliação da adsorção do herbicida 2,4-D em carvão ativado em pó e granular por meio de análises de isotermas de adsorção utilizando diferentes qualidades de água**. 2012. 129 f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória.

MANIQUE, M. C. **Caracterização e utilização da cinza de casca de arroz como adsorvente na purificação de biodiesel de óleo de fritura**. 2011. 54 f. Dissertação (mestrado). Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre.

MARCILLA, A.; GARCÍA-GARCÍA, S.; ASENSIO, M.; CONESA, J. A. Influence of thermal treatment regime on the density and reactivity of activated carbons from almond shells. **Carbon**, v. 38, p. 429-440, 2000.

MARCKMANN, K. **Uso de carvão ativado proveniente da cinza de casca de arroz em tratamento de água e de efluentes**. 2016. 71 f. Dissertação (mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Urbana e Ambiental. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro.

MATEUS, N. B.; BARBIN, D.; CONAGIN, A. Viabilidade de uso do delineamento composto central. **Acta Scientiarum**, v. 23, n. 6, p. 1537-1546, 2001.

MATTIETTO, R. A.; MATTA, V. M. **Utilização de um delineamento composto central rotacional para avaliação microbiológica de polpas de açaí pasteurizadas**. In: XIX-CBEQ, 2012, Rio de Janeiro. Anais do XIX - Congresso Brasileiro de Engenharia Química. 2012. p. 3208-3213.

MILLER-PIERCE, M. R.; RHOADS, N. A. The influence of wastewater discharge on water quality in Hawai'i: A comparative study for Lahaina and Kihei, Maui. **Marine Pollution Bulletin**, v. 103, p. 54-62, 2016.

MOLETTA, N. R. **Caracterização e aplicação de carvão ativado produzido a partir de biomassa amilácea**. 62 f. 2011. Monografia (Tecnólogo em Processos Ambientais). Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba.

MOLINA-SABIO, M.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Role of chemical activation in the development of carbon porosity. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 241, p. 15-25, 2004.

MORAES, D. S. L.; JORDÃO, B. Q. Degradação de recursos hídricos e seus efeitos sobre a saúde humana. **Revista Saúde Pública**, v. 36, n. 3, p. 370-374, 2002.

MORAIS, E. D. **Produção de carvão ativado a partir do mesocarpo do coco-da-baía (*Cocosnuciferalinn*) utilizando H₃PO₄, CH₃COONa e KOH como ativantes**. 2014. 58 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Natal.

MOREIRA, F. R.; MOREIRA, J. C. Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde. **Revista Panamericana de Salud Pública**, v. 15, n. 2, p. 119-128, 2004.

OLIVEIRA, M. L.; AMORIM, F. A. C.; LEITE, O. D.; BRAGA, V. S.; ALVES, E. I. A. Uso de cinza da casca de arroz (CCA) como adsorvente de Cu^{2+} e fenol. **In: XXXIV SBQ**, 2011, Florianópolis. Anais do 34º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 2011.

PAGANINI, W. S.; SOUZA, A.; BOCCHIGLIERI, M. M. Avaliação do comportamento de metais pesados no tratamento de esgotos por disposição no solo. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 9, n. 3, p. 225-239, 2004.

PANDEY, B. K.; KHAN, S. H.; CHATTREE, A. Preparation and Characterization of Activated Carbon Derived From Rice Husk by NaOH Activation. **International Journal of Mathematics and Physical Sciences Research**, v. 3, n. 2, p. 158-164, 2015-2016.

POUEY, M. T. F. **Beneficiamento da cinza da casca de arroz residual com vistas à produção de cimento e/ou composto pozolânico**. 2006. 70 f. Dissertação (mestrado). Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre.

QURESHI, A. S.; HUSSAIN, M. I.; ISMAIL, S.; KHAN, Q. M. Evaluating heavy metal accumulation and potential health risks in vegetables irrigated with treated wastewater. **Chemosphere**, v. 163, p. 54-61, 2016.

REIS, A. S.; SILVA, N. C.; NEVES, U. M. Produção de carvão ativado a partir de casca de arroz. **DESAFIOS: Revista Interdisciplinar da Universidade Federal do Tocantins**, v. 2, n. especial, p. 89-103, 2015.

RIBEIRO, S. C. A.; PARK, K. J.; HUBINGER, M. D.; RIBEIRO, C. F. A.; ARAUJO, E. A. F.; TOBINAGA, S. Otimização da desidratação osmótica de filés de mapará (*Hypophthalmus edentatus*) através da metodologia de superfície de resposta. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 2, p. 485-492, 2008.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de Experimentos & Otimização de Processos**. 3a. ed. Campinas, SP: Casa do Espírito Amigo Fraternidade Fé e Amor, 2014.

SAHA, N.; MOLLAH, M. Z. I.; ALAM, M. F.; RAHMAN, M. S. Seasonal investigation of heavy metals in marine fishes captured from the Bay of Bengal and the implications for human health risk assessment. **Food Control**, v. 70, p. 110-118, 2016.

SCHNEIDER, P. **Incertezas de Medição e Ajuste de dados**. 2007. Escola de Engenharia. Escola de Engenharia. Disponível em: <<http://www.ufrgs.br/medterm/areas/area-i/Incertezaedicao.pdf>>. Acessado em: 14 out 2017.

SHARMA, R. K.; AGRAWAL, M. Biological effects of heavy metals: An overview. **Journal of Environmental Biology**, v. 26, p. 301-313, 2005.

SILVA, A. S. **Avaliação da secagem do bagaço de cajá usando planejamento fatorial composto central**. 2008. 70 f. Dissertação (mestrado). Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal.

SILVA, J. **Estudo da eficiência e aplicação de carvão ativado resultante de pirólise de casca de arroz em barreiras reativas na remoção de contaminantes em solos**. 2009. 202 f. Tese (doutorado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre.

SINDERN, S.; TREMÖHLEN, T.; DSIKOWITZKY, L.; GRONEN, L.; SCHWARZBAUER, J.; SIREGAR, T. H.; ARIYANI, F.; IRIANTO, H. E. Heavy metals in river and coast sediments of the Jakarta Bay region (Indonesia) — Geogenic versus anthropogenic sources. **Marine Pollution Bulletin**, v.110, p. 624–633, 2016.

SINGH, M. G.; KAUSHIK, C. S. K.; MUKHERJI, A. C. S. Revelations of an overt water contamination. **Medical Journal Armed Forces India**, v. 73, p. 250-255, 2017.

SMOLYAKOV, B. S.; RYZHIKH, A. P.; ROMANOV, R. E. The fate of Cu, Zn, and Cd in the initial stage of water system contamination: The effect of phytoplankton activity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 184, p. 819–825, 2010.

SONG, J.; ZHANG, R.; LI, K.; LI, B.; TANG, C. Adsorption of Copper and Zinc on Activated Carbon Prepared from *Typha latifolia* L. **Clean – Soil, Air, Water**, v. 43, n. 1, p. 79–85, 2015.

SOUTO, G. D. B. **Lixiviado de aterros sanitários brasileiros - estudo de remoção do nitrogênio amoniacal por processo de arraste com ar ("stripping")**. 371 f. Tese (doutorado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento. Universidade de São Paulo. São Carlos.

SUGASHINI, S.; BEGUM, K. M. M. S. Preparation of activated carbon from carbonized rice husk by ozone activation for Cr(VI) removal. **New Carbon Materials**, v. 30, n. 3, p. 252–261, 2015.

TAHA, M. F.; KIAT, C. F.; SHAHARUN, M. S.; RAMLI, A. Removal of Ni(II), Zn(II) and Pb(II) ions from Single Metal Aqueous Solution using Activated Carbon Prepared from Rice Husk. **International Journal of Environmental, Chemical, Ecological, Geological and Geophysical Engineering**, v. 5, n. 12, p. 855-860, 2011.

TARLEY, C. R. T.; ARRUDA, M. A. Z. Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterization and application for removal of metals from aqueous effluents. **Chemosphere**, v. 54, n. 7, p. 987–995, 2004.

TOPARE, N. S.; ATTAR, S. J.; MANFE, M. M. Sewage/wastewater treatment technologies: a review. **Scientific Reviews e Chemical Communicatoins**, v. 1, n. 1, p. 18-24, 2011.

TOUNSAADI, H.; KHALIDI, A.; ABDENNOURI, M.; BARKA, N. Activated carbon from *Diplotaxis Harra* biomass: Optimization of preparation conditions and heavy metal removal. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 59. p. 348–358, 2016.

TUMIN, N. D.; CHUAH, A. L.; ZAWANI, Z.; RASHID, S. A. Adsorption of copper from aqueous solution by *Elais guineensis kernel* activated carbon. **Journal of Engineering Science and Technology**, v. 3, n. 2, p. 180-189, 2008.

VALÊNCIA, C. A. V. **Aplicação da adsorção em carvão ativado e outros materiais carbonosos no tratamento de águas contaminadas por pesticidas de uso agrícola**. 2007.

Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro.

VERAS, D. F. **Remoção dos perturbadores endócrinos 17 β - estradiol e p-nonilfenol por diferentes tipos de carvão ativado em pó (cap) produzidos no Brasil – avaliação em escala de bancada.** 2006. 139 f. Dissertação (Mestrado). Universidade de Brasília, Brasília.

VIEIRA, M. G. A.; ALMEIDA NETO, A. F.; SILVA, M. G. C.; CARNEIRO, C. N.; MELO FILHO, A. A. Adsorption of lead and copper ions from aqueous effluents on rice husk ash in a dynamic system. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 31, n. 02, p. 519-529, 2014.

WAHID, F.; MOHAMMADZAI, I. U.; KHAN, A.; SHAH, Z.; HASSAN, W.; ALI, N. Removal of toxic metals with activated carbon prepared from *Salvadora persica*. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S2205–S2212, 2017.

WALTER, M.; MARCHEZAN, E.; AVILA, L. A. Arroz: composição e características nutricionais. **Ciência Rural**, v.38, n.4, p.1184-1192, 2008.

WOOD, R. How to validate analytical methods. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 18, n. 9-10, p. 624-632, 1999.

YAHAYAA, N. K. E. M.; LATIFFA, M. F. P. M.; ABUSTANA, I. Process Optimization for Zn (II) Removal by Activated Carbon Prepared from Rice Husk using Chemical Activation. **International Journal of Basic & Applied Sciences**, v. 10, n. 6, p. 79-83, 2010.

ZENG, X.; XU, X.; BOEZEN, H. M.; HUO, X. Children with health impairments by heavy metals in an e-waste recycling area. **Chemosphere**, v. 148, p. 408-415, 2016.

ZHANG, Y.; ZHENG, R.; ZHAO, J.; MA, F.; ZHANG, Y.; MENG, Q. Characterization of H₃PO₄-Treated Rice Husk Adsorbent and Adsorption of Copper(II) from Aqueous Solution. **BioMed Research International**, v. 2014, p. 1-8, 2014.

ZHOU, G. M.; FANG, H. P. Co-degradation of phenol and m-cresol in a UASB reactor. **Bioresource Technology**, v. 61, n. 1, p. 47–52, 1997.