

UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E BIOLÓGICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO BAGAÇO DE CANA E CELULOSE USANDO
ANIDRIDO DO EDTA. USO DESTES MATERIAIS NA ADSORÇÃO DE METAIS
PESADOS EM SOLUÇÃO AQUOSA.

Por

OSVALDO KARNITZ JUNIOR

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM RECURSOS HIDRICOS

Orientador: PROF. DR. LAURENT FRÉDÉRIC GIL

Ouro Preto
Março de 2007

K18m Karnitz Júnior, Osvaldo.
Modificação química do bagaço de cana e celulose usando anidrido do EDTA [manuscrito]: uso destes materiais na adsorção de metais pesados / Osvaldo Karnitz Júnior. - 2007.
xiii, 113f. : il., color; graf.; tabs.

Orientador: Prof. Dr. Laurent Frédéric Gil.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Instituto de Ciências Exatas e Biológicas. PRÓ-ÁGUA.

Área de concentração: Engenharia Ambiental.

1. Celulose - Teses. 2. Bagaço de cana - Teses. 3. Metais pesados - Teses. 4. Adsorção - Teses I. Universidade Federal de Ouro Preto.

II. Título.

CDU: 664.113



UFOP
Universidade Federal
de Ouro Preto

Ministério da Educação
Universidade Federal de Ouro Preto
Programa de Mestrado em Engenharia Ambiental
ICEB - Campus – Morro do Cruzeiro
Ouro Preto – MG – CEP 35.400-000
Fone: (031)3559-1725
E-mail: proagua@iceb.ufop.br

“Modificação química do bagaço de cana e celulose usando anidrido do edta. uso destes materiais na adsorção de metais pesados em solução aquosa”

Autor: Osvaldo Karnitz Júnior

Dissertação defendida e aprovada, em 22 de março de 2007, pela banca examinadora constituída pelos professores:

Professor Dr. Laurent Frédéric Gil - Orientador
DEQUI/Universidade Federal de Ouro Preto

Professor Dr. Rochel Montero Lago
Universidade Federal de Minas Gerais

Professora Dr. Kátia Monteiro Novack
Universidade Federal de Ouro Preto

Resumo

É de grande interesse técnico - científico a preparação de novos materiais oriundos de fontes abundantes e de baixo custo como uma alternativa para a adequação de efluentes contendo contaminantes inorgânicos aos níveis exigidos pela legislação. Neste trabalho é relatada a preparação de novos materiais, a partir da celulose e do bagaço de cana, para adsorver íons Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} em solução aquosa e assim, descontaminar águas poluídas por tais metais. A primeira parte do trabalho consistiu em obter o bagaço e a celulose sem tratamento com solução de hidróxido de sódio e os mesmos com tratamento com solução de NaOH. Em seguida foi realizada a modificação química de todos os materiais com o dianidrido do EDTA. Os materiais obtidos foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho, análise elementar, análise térmica e difração de raios-X. A segunda parte do trabalho foi constituída da avaliação da habilidade de adsorção de todos os materiais modificados em relação aos íons Cu^{2+} em solução aquosa cuja concentração foi determinada por absorção atômica. A celulose e o bagaço de cana que sofreram tratamento com hidróxido de sódio e depois foram modificados com o dianidrido do EDTA mostraram uma maior capacidade de adsorção de cátions Cu^{2+} que os materiais não tratados e depois modificados. Como consequência prosseguiu-se o trabalho avaliando a habilidade de adsorção dos demais cátions metálicos com o bagaço e a celulose que foram tratados com hidróxido de sódio e depois modificados com EDTA. A capacidade máxima de adsorção para esses cátions metálicos ficou entre 0,389 e 1,12 mmol g⁻¹ para a celulose tratada e modificada enquanto que para o bagaço tratado e modificado a capacidade máxima de adsorção ficou entre 0,927 e 1,75 mmol g⁻¹. A adsorção de cátions metálicos pelos materiais modificados ocorreu através de adsorção química. Os estudos de adsorção competitiva mostraram que os materiais possuem maiores afinidades pelo Cu^{2+} e esta afinidade diminui na seguinte ordem $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ca}^{2+} \approx \text{Mg}^{2+}$ e está de acordo com a constante de estabilidade dos complexos formados entre o EDTA e esses metais.

Abstract

The preparation of new materials that come from large sources and low costs as an alternative for the effluents fitting including inorganic pollutants to the levels demanded by the legislation it's the big technical-scientific interest. In this work it's told the preparation of new materials, from cellulose and cane bagasse, to absorb ions Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} in aqueous solution, therefore, decontaminate polluted water by those metals. The first part of the paper consisted in obtain the bagasse and the cellulose without treatment with sodium hydroxide solution and the same treatments with NaOH solution. Next, it was realized the chemical modification of all materials with EDTA dianhydride. The obtained materials were characterized by IR spectroscopy, elemental analyze, thermal analysis and x-rays diffraction. The second part of this work was constituted by the assessment of the ability of adsorption of all modified materials related to Cu^{2+} ions in aqueous solution which concentration was determined by atomic absorption. The cellulose and cane bagasse who suffered treatment with sodium hydroxide and later were modified with EDTA dianhydride showed a higher capacity of Cu^{2+} cations adsorption than the materials that weren't treated with sodium hydroxide and later modified. As a consequence the work went on evaluating the adsorption ability of the other metallic cations bagasse and cellulose that were treated with sodium hydroxide e later modified with EDTA. The maximum capacity of adsorption for theses metallic cations stayed between 0,389 and 1,12mmol g^{-1} for the cellulose treated and modified while the bageasse treated and modified the maximum capacity of adsorption stayed between 0,927 and 1,75mmol g^{-1} . The adsorption of metallic cations by the modified materials occurred through chemical reactions of complexity. The competitive adsorption studies showed that the materials has bigger affinity by Cu^{2+} and this affinity reduce in the following order $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ca}^{2+} \approx \text{Mg}^{2+}$ and is in agreement of the constant stability of the complex formed between the EDTA e those metals.

Agradecimentos

À Deus, pela oportunidade de trabalhar e crescer frente às dificuldades e desafios da vida.

Aos meus pais Osvaldo e Maria das Dores, pelo incentivo, apoio e dedicação incondicionais.

Ao meu orientador Dr. Laurent Frédéric Gil, pela orientação, confiança e profissionalismo.

À Profa. Dra. Tânia Márcia Sacramento de Melo pela colaboração e apoio.

Aos Prof. Dr. Mauricio Xavier Coutrim, Robson Afonso, Jorge Luiz Humberto, Geraldo Magela da Costa e a Profa. Dra. Kátia Monteiro Novack pela colaboração e apoio.

Ao técnico José Leandro Martins pela colaboração.

À Universidade Federal de Ouro Preto, em especial ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, pela oportunidade de realizar este trabalho.

À Fundação de Amparo a Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG), pela bolsa concedida.

Ao laboratório de biologia molecular e celular, pelo apoio.

Aos colegas de laboratório Fernando, Leandro Vinicius, Julio César, Bruno e Dalila, pela colaboração.

Sumário

Resumo	iii
Abstract	iv
Lista de Figuras	viii
Lista de Esquemas	x
Lista de Tabelas	xi
Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos	xiii
1. Introdução	01
1.1. Histórico da política ambiental e os recursos hídricos	01
1.2. Tratamento de efluentes contendo contaminantes inorgânicos	03
1.3. Agentes complexantes: o EDTA	04
1.4. Os rejeitos agroindustriais: o bagaço de cana de açúcar	06
2. Objetivos e Proposta de Trabalho	09
3. Revisão da literatura	11
3.1. Composição química do bagaço de cana de açúcar.	11
3.1.1. Celulose	11
3.1.2. Lignina	14
3.1.3. Hemicelulose	16
3.2. Contaminantes Inorgânicos	18
3.2.1. Cobre	19
3.2.2. Cádmio	20
3.2.3. Chumbo	21
3.2.4. Cálcio e magnésio	23
3.3. Adsorção	24
3.3.1. Tipos de adsorção	24
3.3.2. Isoterma de adsorção – modelo de Langmuir	25
3.4. Introdução de grupos adsorventes de cátions metálicos em fibras	26
3.4.1. Introdução de EDTA em suportes sólidos	27
3.4.2. Modificação química de celulose e bagaço de cana	30
4. Materiais e Métodos	42
4.1. Métodos gerais	42
4.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho	42
4.1.2. Análise elementar	42
4.1.3. Análise térmicas	42
4.1.4. Difração de raios-X	42
4.1.5. Espectrometria de absorção atômica	43
4.2. Purificação dos solventes	43
4.2.1. Destilação da piridina	43
4.2.2. Destilação da N,N-Dimetilformamida (DMF)	43
4.3. Preparação do bagaço de cana	43
4.4. Tratamento da celulose e do bagaço de cana com solução de NaOH	44
4.4.1. Tratamento da celulose	44
4.4.2. Tratamento do bagaço de cana	44
4.5. Síntese do dianidrido do EDTA	45
4.6. Introdução do dianidrido do EDTA nas fibras de celulose e de bagaço de cana	46

4.6.1. Estudo de otimização para definir o tempo de reação e do número de equivalentes em massa do dianidrido do EDTA	46
4.6.2. Modificação das fibras de celulose e de bagaço de cana com o dianidrido do EDTA	47
4.7. Estudo da hidrólise dos materiais obtidos em função do pH	47
4.8. Ensaio de adsorção	48
4.8.1. Ensaio de adsorção não competitiva	48
4.8.2. Ensaio de adsorção competitiva	50
5. Resultados e discussão	52
5.1. Tratamento e caracterização da celulose e do bagaço de cana com hidróxido de sódio	52
5.1.1. Tratamento e caracterização da celulose com hidróxido de sódio	52
5.1.2. Tratamento e caracterização do bagaço de cana com hidróxido de sódio	55
5.2. Modificação e caracterização de C, CT, B, BT e BTT com o dianidrido do EDTA	59
5.2.1. Modificação de BTT com o dianidrido do EDTA	59
5.2.2. Caracterização do BTTE	62
5.2.2.1. Espectroscopia na região do infravermelho	62
5.2.2.2. Análise elementar	63
5.2.2.3. Análise termogravimétrica	64
5.2.3. Modificação e caracterização dos bagaços B e BT e das celulosas C e CT com o dianidrido do EDTA	65
5.2.3.1. Espectroscopia na região do infravermelho	65
5.2.3.2. Análise elementar	68
5.3. Estudo hidrólise dos materiais obtidos em função do pH	68
5.4. Estudo de adsorção de Cu^{2+} por CE, CTE, BE, BTE e BTTE	73
5.4.1. Cinética de adsorção de Cu^{2+}	73
5.4.2. Estudo de adsorção de Cu^{2+} por todos os materiais modificados em função do pH	75
5.4.3. Isoterma de adsorção de Cu^{2+} para todos os materiais modificados	77
5.5. Estudo de adsorção de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} por CTE e BTTE	82
5.5.1. Cinética de adsorção de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} por CTE e BTTE	82
5.5.2. Estudo de adsorção de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} por CTE e BTTE em função do pH	84
5.5.3. Isoterma de adsorção de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} por CTE e BTTE	87
5.6. Estudo de adsorção competitiva entre Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} em relação ao Cu^{2+} por CTE e BTTE	94
6. Conclusão	105
7. Referências Bibliográficas	108

Lista de Figuras

Número	Título	
1.1	Fórmula molecular do ácido etilenodiminotetraacético (EDTA)	05
3.1	Estrutura química da celulose. O mero da celulose, a celobiose, é indicado entre parênteses.	12
3.2	Principais percussores da lignina.	15
3.3	Estrutura proposta por Nimz para a lignina.	16
3.4	Principais monossacarídeos que compõem as hemiceluloses.	17
3.5	Estudo da adsorção de Cu^{2+} pela quitosana e EDTA-quitosana em função do pH	30
3.6	Estrutura da celulose oxidada.	31
3.7	Capacidade máxima de adsorção de vários metais pela celulose e pela celulose oxidada.	32
3.8	Estudo de seletividade da celulose oxidada pelos cátions metálicos.	33
3.9	Possíveis formas da reação do PEI com a matriz celulósica.	35
3.10	Efeito do pH na adsorção de Hg^{2+} pela celulose-PEI e pela celulose-ED.	36
3.11	Adsorção dos cátions metálicos pelo MSB2 em função do pH.	39
5.1	Difratograma de raios-x de C e CT .	53
5.2	Espectro na região do infravermelho de C e CT	54
5.3	Análise termogravimétrica de C e CT .	55
5.4	Difratograma de raios -x de B , BT e BTT .	56
5.5	Espectro na região do infravermelho de B , BT e BTT .	57
5.6	Análise termogravimétrica de B , BT e BTT .	58
5.7	Cinética de introdução do dianidrido do EDTA pelo BTT .	60
5.8	Estudo do ganho de massa em função da quantidade de equivalentes em massa do dianidrido do EDTA na obtenção de BTTE .	61
5.9	Espectro na região do infravermelho de BTT e BTTE .	63
5.10	Análise termogravimétrica de BTT e BTTE .	64
5.11	Espectro na região do infravermelho de B e BE .	66
5.12	Espectro na região do infravermelho de BT e BTE .	66
5.13	Espectro na região do infravermelho de C e CE .	67
5.14	Espectro na região do infravermelho de CT e CTE .	67
5.15	Espectro no infravermelho da cinética do BTTE com solução de pH=1.	70
5.16	Espectro no infravermelho da cinética do BTTE com solução de pH=2.	71
5.17	Espectro no infravermelho da cinética do BTTE com solução de pH=11.	72
5.18	Espectro no infravermelho da cinética do BTTE com solução de pH=12.	72
5.19	Espectro no infravermelho da cinética do BTTE com solução de pH=14.	73
5.20	Cinética de adsorção de Cu^{2+} pelos materiais modificados.	74
5.21	Adsorção de Cu^{2+} em função do pH pelos materiais modificados.	76
5.22	Gráfico da isoterma de Langmuir linearizada para a adsorção de Cu^{2+} por todos os materiais modificados em pH=3,0.	79
5.23	Gráfico da isoterma de Langmuir linearizada para a adsorção de Cu^{2+} por todos os materiais modificados em pH=5,3	80
5.24	Cinética de adsorção de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} por CTE .	83

5.25	Cinética de adsorção de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} por BTTE .	84
5.26	Adsorção de Cd^{2+} e Pb^{2+} (A) e Ca^{2+} e Mg^{2+} (B) em função do pH por CTE .	85
5.27	Adsorção de Cd^{2+} e Pb^{2+} (A) e Ca^{2+} e Mg^{2+} (B) em função do pH por BTTE .	86
5.28	Gráfico da isoterma de Langmuir linearizada para a adsorção de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} por CTE realizada nos valores de pH mais baixos.	89
5.29	Gráfico da isoterma de Langmuir linearizada para a adsorção de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} por CTE realizada nos valores de pH mais altos.	89
5.30	Gráfico da isoterma de Langmuir linearizada para a adsorção de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} por BTTE realizada nos valores de pH mais baixos.	90
5.31	Gráfico da isoterma de Langmuir linearizada para a adsorção de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} por BTTE realizada nos valores de pH mais altos.	90
5.32	Gráfico da variação da adsorção de Cu^{2+} e Cd^{2+} e do coeficiente de seletividade pelo pH pelo CTE .	96
5.33	Gráfico da variação da adsorção de Cu^{2+} e Pb^{2+} e do coeficiente de seletividade pelo pH pelo CTE .	97
5.34	Gráfico da variação da adsorção de Cu^{2+} e Ca^{2+} e do coeficiente de seletividade pelo pH pelo CTE .	98
5.35	Gráfico da variação da adsorção de Cu^{2+} e Mg^{2+} e do coeficiente de seletividade pelo pH pelo CTE .	99
5.36	Gráfico da variação da adsorção de Cu^{2+} e Cd^{2+} e do coeficiente de seletividade pelo pH pelo BTTE .	100
5.37	Gráfico da variação da adsorção de Cu^{2+} e Pb^{2+} e do coeficiente de seletividade pelo pH pelo BTTE .	101
5.38	Gráfico da variação da adsorção de Cu^{2+} e Ca^{2+} e do coeficiente de seletividade pelo pH pelo BTTE .	102
5.39	Gráfico da variação da adsorção de Cu^{2+} e Mg^{2+} e do coeficiente de seletividade pelo pH pelo BTTE .	103

Lista de Esquemas

Número	Título	
1.1	Reação genérica simplificada de complexação.	04
2.1	Esquema de modificação da celulose e do bagaço de cana com o dianidrido do EDTA.	09
2.2	Esquema de utilização dos novos materiais para a descontaminação de efluentes por cátions metálicos.	10
3.1	Esquema de introdução de EDTA na polialilamina e na quitosana.	29
3.2	Esquema da síntese da celulose-PEI e da celulose-ED	34
3.3	Rota sintética para a obtenção dos novos materiais adsorventes	37
3.4	Rota sintética para a obtenção de CelNN.	40
5.1	Introdução do dianidrido do EDTA as fibras lignínicas – celulósicas.	59
5.2	Reação de hidrólise dos materiais modificados em pH ácido e alcalino.	69
5.3	Equilíbrio entre o cobre e o próton pelos materiais modificados	77

Lista de Tabelas

Número	Título	
1.1	Constante de estabilidade de complexos metal-EDTA.	06
1.2	Produção de cana de açúcar, álcool e açúcar no período entre 1998 e 2005.	07
3.1	Principais diferenças entre a celulose e as hemicelulose.	18
3.2	Valores máximos de Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} e dureza para água potável e efluente.	19
3.3	Dados obtidos a partir do tipo de tratamento realizados nas fibras.	28
3.4	Análise elementar das celulosas modificadas.	35
3.5	Dados da isoterma de Langmuir para a adsorção de mercúrio pelas celulosas modificadas com PEI e ED	36
3.6	Análise elementar dos bagaços modificados.	38
3.7	Parâmetros de Langmuir e Freundlich para a adsorção dos cátions metálicos pelos materiais modificados.	39
3.8	Capacidade máxima de adsorção e energia livre obtidos na adsorção de metais pesados pela CelNN.	41
4.1	Faixa de pH utilizada nos estudos de adsorção para cada metal e seu respectivo valor de K_{ps} .	49
4.2	Concentração de Cu^{2+} utilizado nos estudos de adsorção com todos os materiais.	49
4.3	Concentrações de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} em mg L^{-1} utilizadas nos estudos de adsorção com CTE .	50
4.4	Concentrações de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} em mg L^{-1} utilizadas nos estudos de adsorção com BTTE .	50
4.5	Concentrações dos pares de cátions metálicos utilizados no ensaios de adsorção competitiva para o CTE e BTTE .	51
5.1	Análise elementar de B , BT e BTT .	57
5.2	Resultados obtidos na cinética da reação do BTT com o dianidrido do EDTA.	60
5.3	Resultados obtidos no estudo em função do número de equivalentes de EDTA para a obtenção BTTE .	61
5.4	Análise elementar de BTT e BTTE .	63
5.5	Análise elementar de todos os materiais	68
5.6	Resultado da cinética de adsorção de Cu^{2+} pelos materiais modificados	74
5.7	Resultado da adsorção de Cu^{2+} em função do pH para os bagaços modificados.	75
5.8	Resultado da adsorção de Cu^{2+} em função do pH para as celulosas modificadas.	75
5.9	Resultado das isotermas de adsorção para os bagaços modificados em pH= 5,3 e 3,0.	78
5.10	Resultado das isotermas de adsorção para as celulosas modificadas em pH= 5,3 e 3,0.	78

5.11	Constantes da isoterma de Langmuir obtidas pela linearização para todos os materiais da adsorção de Cu^{2+} em $\text{pH}=3,0$ e $5,3$.	80
5.12	Valores de ΔG associados à adsorção de Cu^{2+} pelos materiais.	81
5.13	Resultado da cinética de adsorção de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} por CTE .	82
5.14	Resultado da cinética de adsorção de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} por BTTE .	83
5.15	Resultado da adsorção de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} em função do pH por CTE .	85
5.16	Resultado da adsorção de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} em função do pH por BTTE .	85
5.17	Valores de pH utilizados para realização das isotermas de adsorção de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} para CTE e BTTE .	87
5.18	Resultado das duas isotermas de adsorção Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} para CTE .	87
5.19	Resultado das duas isotermas de adsorção Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} para BTTE .	88
5.20	Parâmetros da isoterma de Langmuir para todos os metais nos dois pHs para o CTE .	91
5.21	Parâmetros da isoterma de Langmuir para todos os metais nos dois pHs para o BTTE .	91
5.22	Valores de ΔG associados à adsorção de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} por CTE .	92
5.23	Valores de ΔG associados à adsorção de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} por BTTE .	92
5.24	Resumo dos parâmetros de adsorção de Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} pelo CTE .	93
5.25	Resumo dos parâmetros de adsorção de Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} pelo BTTE .	93
5.26	Resultado da adsorção competitiva entre Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} em relação ao Cu^{2+} pelo CTE .	94
5.27	Resultado da adsorção competitiva entre Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} em relação ao Cu^{2+} pelo BTTE .	95

Lista de Abreviaturas

Simbolo	Descrição
AAS	espectroscopia de absorção atômica
B	bagaço de cana pulverizado e lavado
BE	B tratada com o dianidrido do EDTA
BTE	BT tratada com o dianidrido do EDTA
BT	B tratado com NaOH
BTT	BT tratado com NaOH
BTTE	BTT tratada com o dianidrido do EDTA
C	celulose Whatman 3MM
CE	C tratada com o dianidrido do EDTA
c_e	concentração do soluto no equilíbrio
CelCl	celulose modificada por POCl ₃ em xileno
CelNN	CelCl tratado com etilenodiamina
celulose-ED	celulose modificada com ED
celulose-PEI	celulose modificada com PEI
c_i	concentração inicial do cátionmetálico
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
CT	C tratada com NaOH
CTE	CT tratada com o dianidrido do EDTA
DIC	diisopropilcarbodiimida
DMF	N,N-dimetilformamida
ED	etilenodiamina
EDTA	ácido etilenodiaminotetraacético
EDTA-polialilamina	polialilamina modificada com EDTA
EDTA-QUITOSANA	QUITOSANA modificada com EDTA
GP	grau de polimerização
IPCS	“International Programme on Chemical Safety”
K	constantes de estabilidade dos complexos
K_{ps}	produto de solubilidade
M_A	massa molecular do adsorbato
MEV	microscopia eletrônica de varredura
m_m	massa de material adsorvente
MSB1	celulose modificada com anidrido succínico
MSB2	MSB1 tratado com bicarbonato de sódio
MSB5	MSB1 tratado com etilenodiamina e DIC em DMF
MSB6	MSB1 tratado com trietilenotetraamina e DIC em DMF
PEI	polietileniminas
pH	potencial hidrogeniônico
PROALCOOL	programa nacional do álcool
q	massa de soluto adsorvida por grama de adsorvente
$Q_{máx}$ e b	parâmetros da isoterma de Langmuir
R	constante universal dos gases

$S_{Cu/M}$	coeficiente de seletividade em função do Cu^{2+}
T	temperatura (K)
TEMPO	2,2,6,6-Tetrametilpiperidina-1-oxil
TGA	análise termogravimétrica
V_{ali}	Volume da alíquota de solução de cátion metálico
ΔG	energia livre ou de Gibbs

1. Introdução

A política de desenvolvimento sustentável realizada em uma população crescentemente exigente tem originado uma série de problemas ambientais em função da geração de resíduos contendo elementos tóxicos, como os contaminantes inorgânicos. A tendência atual para o avanço tecnológico procura por modificações nos processos produtivos que venham a diminuir a geração dos resíduos ou a busca por métodos de tratamento de baixo custo. Os agentes complexantes, como o EDTA, tem eficiência reconhecida para o seqüestro de alguns tipos de contaminantes inorgânicos, os cátions metálicos. A utilização de resíduos agroindustriais como matérias primas para um avanço técnico – científico tem sido uma grande meta na área de novos materiais devido à sua grande disponibilidade e baixo custo.

1.1. Histórico da política ambiental e os recursos hídricos

Durante séculos, o desenvolvimento econômico decorrente da Revolução Industrial impediu que os problemas ambientais fossem seriamente considerados. O meio ambiente era predominantemente visto como acessório do desenvolvimento, e não como parte intrínseca dele (Goldemberg, 2004).

A sociedade considerava que os produtos e rejeitos emitidos para o ambiente seriam transformados pela natureza em substâncias inertes ou então seriam diluídos em tal extensão que não representariam quaisquer riscos para a vida (Baird, 2002). Por isso os rejeitos eram lançados nos corpos hídricos mais próximos sem nenhum tipo de tratamento ou de fiscalização (Corti, 2004).

Estas atitudes levaram uma rápida poluição dos corpos receptores, matando peixes, transmitindo doenças e provocando epidemias como o cólera por toda a Europa. Mas apenas por volta de 1900, quando foi observado que alguns peixes mais sensíveis à poluição estavam próximos à extinção em diversos rios é que as idéias sobre a poluição começaram a ser reconsideradas. Somente entre os anos de 1960 e 1970, foi confirmado que muitos produtos químicos sintéticos não são assimilados pelo ambiente porque eram persistentes e chegaram a níveis inquietantes, além disso, também foi descoberto que algumas destas substâncias não se dispersam uniformemente no ambiente e concentram-se em organismos vivos, trazendo sérios problemas (Baird, 2002; Corti, 2004).

A estratégia inicialmente utilizada para o combate da poluição foi a realização de um controle corretivo com o intuito de capturar substâncias tóxicas antes de seu lançamento no ambiente e dispô-las em um local para impedi-las de dispersarem, na maioria das vezes em aterros, porém quando esses locais eram mal projetados deixavam as substâncias escaparem e contaminarem outros sistemas.

Com o avanço tecnológico da década de 1980, o aperfeiçoamento dos métodos de diagnóstico dos problemas ambientais e o impulso observado pelo movimento ecológico, a questão central voltou-se para a sobrevivência da espécie humana num planeta degradado. Nascia a partir dessa idéia o conceito de desenvolvimento sustentável onde as atividades socioeconômicas deveriam agir de forma responsável em relação ao meio ambiente, de modo a garantir os recursos naturais necessários à sobrevivência das futuras gerações (Bellen, 2004).

Atualmente, as questões ecológicas têm mobilizado toda a população que exigem dos governos maior empenho na manutenção da vida. Como resultado foi observado a criação de órgãos controladores e leis ambientais que limitam as descargas de substâncias tóxicas no ambiente.

Dentre os problemas ambientais enfrentados pela humanidade no século XXI como o efeito estufa, o buraco na camada de ozônio, o desmatamento, o extrativismo excessivo, destaca-se a poluição dos recursos hídricos (Baird, 2002). Os recursos hídricos, dentre os recursos naturais, são aquele que têm os mais variados usos legítimos em função dos progressos enfrentados pela sociedade, tornando-se recursos indispensáveis para o abastecimento público, consumo industrial, matéria prima para indústria, irrigação, recreação, dessedentação de animais, geração de energia elétrica, transportes, diluição de despejos e preservação da flora e fauna. Porém os habitantes existentes atualmente na Terra já sobrearregaram os suprimentos de água doce disponível. Porque embora grande parte do planeta seja constituída de água, apenas uma fração de 0,6% está disponível para o consumo humano e é constituída na maior parte na forma de águas subterrâneas e em menor proporção na forma de água doce superficial. A outra fração de 99,4% é constituída pelos mares, oceanos, geleiras, a água contida na atmosfera e nos seres vivos (Tucci, 2004). Já que apenas uma pequena parcela de água está disponível para o consumo humano e que sua contaminação resulta em graves problemas para o equilíbrio ecológico e a saúde humana se torna importante à preservação destes recursos.

Órgãos governamentais brasileiros como o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) promulgam resoluções que estabelecem as condições e padrões para o lançamento de efluentes pelos meios produtivos nos corpos hídricos. Atualmente, a estratégia

de apenas capturar as substâncias tóxicas não são capazes de atender à legislação, portanto as empresas têm que, além disso, mudar os processos produtivos a fim de diminuir a produção de subprodutos tóxicos.

Muitas empresas têm procurado se adaptar a nova situação, principalmente para não ter a sua imagem manchada pelo termo poluidora. As grandes empresas facilmente se adaptaram a legislação vigente pela importação de tecnologia e implantação de processos de produção mais limpos e tratamento de efluentes mais eficazes. No entanto, as pequenas empresas têm enfrentado muitas dificuldades a fim de adaptar seus processos e seus maiores desafios são o tratamento e a adequação dos efluentes aos teores permitidos pela legislação (Ortiz, 2000).

O desenvolvimento de métodos de tratamento de efluentes pode vir a auxiliar empresas pequenas e médias a se adequarem aos novos tempos. A instalação e manutenção de unidades de tratamento de efluentes de baixo custo podem viabilizar a adequação dos efluentes aos padrões exigidos pela legislação sem encarecer demasiadamente o processo produtivo (Morper, 1999).

1.2. Tratamento de efluentes contendo contaminantes inorgânicos

Um número muito grande de atividades produtivas gera efluente contendo contaminantes inorgânicos, tais como os curtumes, a galvanoplastia, a mineração, as metalúrgicas, a petroquímicas e a produção de fertilizantes, de tintas e corantes, de baterias e pilhas, entre outros (Corti, 2004). O tratamento da maioria dos contaminantes inorgânicos só é possível através de processos físico-químicos que visam à remoção dos contaminantes pela alteração das características físico-químicas das águas residuárias (Nunes, 2004). Neste trabalho será dada maior ênfase à remoção dos cátions metálicos.

Segundo Gupta e Ali (2000), a remoção de cátions metálicos é uma tarefa muito difícil devido ao alto custo do tratamento, especialmente em países em desenvolvimento. Os principais tratamentos disponíveis incluem a precipitação, o tratamento por membranas e o tratamento por resinas.

A precipitação é um processo químico onde substâncias solúveis são removidas da solução pela adição de um reagente com o qual essas substâncias reagem e formam um sólido. No caso dos cátions metálicos, a precipitação é realizada pela adição principalmente de hidróxido de sódio ou cal e a formação de hidróxidos insolúveis dos contaminantes, porém

dependendo dos valores dos produtos de solubilidade dos precipitados formados o processo pode não ser efetivo para a adequação da concentração de alguns cátions metálicos (Cheremisinoff, 2002).

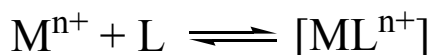
O principal processo que envolve membranas é a osmose reversa. A osmose reversa é um meio de separação de sólidos dissolvidos de soluções aquosas pela passagem através do uso de pressão em membranas especiais que são apenas permeáveis para a água (Cheremisinoff, 2002). Este tratamento normalmente exige a necessidade de um pré-tratamento dos efluentes para eliminar excesso de íons ferro e acidez e são caracterizados por envolverem altos custos operacionais (Borges, 2002).

O tratamento por resina é baseado na fixação em uma superfície sólida de grupos funcionais que podem remover os íons da solução através de reações químicas por fenômenos de adsorção (Nunes, 2004; Cheremisinoff, 2002). Porém a desvantagem da maioria das resinas comerciais de troca iônica está no fato delas serem obtidas de derivados do petróleo, fonte não renovável e não biodegradável (Mendham et al., 2002) e por isso possuírem alto custo de aquisição (Orlando et al., 2002).

O Tratamento por resinas pode vir a se tornar um método para a remoção de íons muito versátil de e vasta utilização pelo desenvolvimento de outros materiais de menor custo como o carvão ativado e outros materiais adsorventes e que possuam habilidades de remoção competitivas aos das resinas comerciais (Gupta, Ali, 2000).

1.3. Agentes complexantes: o EDTA

Os agentes complexantes ou pré-ligantes são bases de Lewis que podem reagir quimicamente com cátions metálicos para a produção de complexos, como mostrado na reação genérica simplificada do Esquema 1.1 (Jones, 2002).



Legenda

M^{n+} = cátion metálico

L = pré-ligante ou agente complexante

$[ML^{n+}]$ = complexo

Esquema 1.1. Reação genérica simplificada de complexação.

A estabilidade termodinâmica de um complexo pode ser medida pelas constantes de estabilidade dos complexos (K) formados (Medham et al., 2002). A constante de estabilidade do complexo para a reação do Esquema 1.1 pode ser calculada, em termos das concentrações no equilíbrio, como mostrados na equação 1.1.

$$K = \frac{[ML^{n+}]}{[M^{n+}][L]} \quad (1.1)$$

O efeito quelato ocorre quando o complexo é formado por um ligante polidentado e é reconhecidamente um fator que aumenta a estabilidade dos complexos em relação a um complexo correspondentes formados com ligantes monodentados (Jones, 2002). Dessa forma Medham et al. (2002) ressaltam que os íons acetatos podem formar complexos de baixa estabilidade com quase todos os cátions polivalentes. Portanto se esta propriedade pudesse ser reforçada pelo efeito quelato obter-se-ia complexos de alta estabilidade com a maior parte dos cátions metálicos. Logo uma classe de substâncias de ácidos aminopolicarboxílico se tornou reconhecidamente excelente agente de complexação.

A substância mais importante dessa classe é denominada de ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA), mostrado na Figura 1.1, que, como já foi demonstrado pelas medidas de constante de dissociação, forma zwitterions ou íons duplos (Medham et al., 2002).

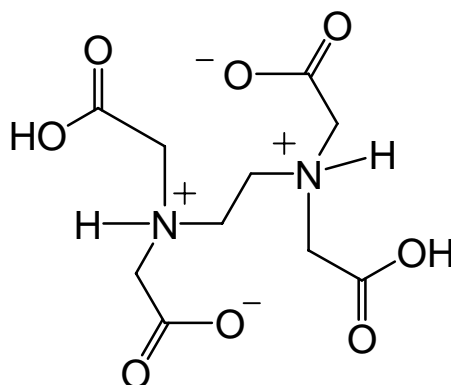


Figura 1.1. Fórmula molecular do ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA)

O EDTA possui a grande vantagem de ser facilmente obtido comercialmente, principalmente na forma de seu sal dissódico. A estrutura espacial do ânion, que é um ligante hexadentado, permite satisfazer o número de coordenação seis frequentemente encontrado nos íons metálicos e formar na quelação anéis de 5 ou 6 membros que são bem mais estáveis devido a pouca tensão entre as ligações.

Os complexos resultantes com o EDTA têm estrutura semelhante, mas diferem-se nas cargas dependendo da carga do cátion complexado. A alta estabilidade de vários complexos com o EDTA pode ser demonstrada através das altas constantes de estabilidade (K) com os metais apresentada na Tabela 1.1 (Mendham et al., 2002). Devido a esta habilidade, o EDTA é utilizado como antídoto para o tratamento de envenenamento dos indivíduo com vários cátions metálicos tóxicos (Atkins, Jones, 2001).

Tabela 1.1. Constante de estabilidade de complexos metálico – EDTA.

Cátion metálico	log (K)
Ca ²⁺	10,7
Cd ²⁺	16,6
Cu ²⁺	18,8
Mg ²⁺	8,7
Pb ²⁺	18,0

Fonte: Adaptado e modificado de Medham et al., 2000.

1.4. Os rejeitos agroindustriais: o bagaço de cana de açúcar

O Brasil é um dos maiores produtores e exportadores de grãos, carnes, verduras, açúcar, entre outros produtos agropecuários. Nos últimos anos ocorreu uma grande demanda no mercado interno e externo por álcool o que provocou um aumento significativo na plantação da cana de açúcar.

A cana de açúcar é uma gramínea muito cultivada em regiões tropicais e subtropicais. Esta planta é originária da Nova Guiné onde era tratada como planta silvestre e ornamental. A cana de açúcar foi disseminada de Nova Guiné para o mundo. Os persas parecem ter sido os primeiros a desenvolverem técnicas de produção de açúcar cristalizado. Os segredos da produção do açúcar foram espalhados, juntamente com a cana de açúcar, pelo mundo (Açúcar Guarani).

No século XVI, as primeiras mudas de cana de açúcar foram trazidas ao Brasil da Ilha da Madeira e a plantação de cana para a produção de açúcar veio a ser a primeira atividade comercial não extrativista no Brasil. No século XVII o Brasil se tornou um dos maiores produtores de açúcar do mundo. No final do século XVIII a atividade foi declinando devido o interesse dos brasileiros pela mineração de ouro e a concorrência pela extração do açúcar da beterraba na Europa e com o açúcar produzido nas colônias do Caribe (Leme, 2005).

Desta época em diante, o cultivo da cana e a produção de açúcar foi atravessando várias fases, com altos e baixos. Até que em 1973, devido a fatores econômicos externos gerados pela crise do petróleo o cultivo da cana de açúcar foi novamente impulsionado, embora o açúcar já estivesse disseminado por todo o mundo e a posição do Brasil como produtor não fosse tão vantajosa (Leme, 2005). Pois no meio desse cenário surge a oportunidade do governo em conjunto com o setor sucroalcooleiro de manter os preços da cana de açúcar e contribuir para amenizar os impactos negativos na balança comercial causados pela crise no setor petrolífero com a produção de álcool como um combustível que iria substituir a gasolina. Em 1975, surge o programa nacional do álcool, o PROALCOOL (UNICA).

A partir do PROALCOOL o governo estimulou a implantação de destilarias de álcool, aumentando os créditos e viabilizando o mercado com a produção de uma frota de veículos movidos pelo combustível. Em 1984, os carros a álcool respondiam por 94,4% da produção das montadoras automotivas e o álcool chegava a ter uma produção anual por volta dos 10 bilhões de litros. Em 1986, o arrefecimento da crise do petróleo e políticas econômicas internas contribuíram para uma curva descendente na produção de carros a álcool, mas a demanda no álcool foi compensada pela sua adição à gasolina (UNICA).

Atualmente, devido ao alto preço da gasolina, tem sido observado um progressivo aumento da demanda de álcool no mercado interno. Os veículos bicompostíveis recém lançados já ganharam uma grande parcela do mercado e a expectativa é que essa parcela aumente nos próximos anos (GLOBO). No mercado externo também houve crescimento na demanda por álcool, pois alguns países, como o Japão, começam a utilizar álcool anidro misturado à gasolina. Este cenário está promovendo o aumento da área cultivada com cana de açúcar, da produção de álcool e açúcar, como mostrados na Tabela 1.2, e também os problemas relacionados à geração dos resíduos e efluentes no processo de obtenção destes produtos.

Tabela 1.2. Produção de cana de açúcar, álcool e açúcar no período entre 1998 e 2005.

Safra	Álcool total (m³)	Açúcar (ton.)	Cana de açúcar (ton.)
98/99	13.927.931	17.960.587	315.640.797
99/00	12.077.765	19.020.340	310.122.784
00/01	10.517.535	16.020.340	254.921.721
02/03	12.476.736	22.363.362	315.979.386
04/05	14.005.203	24.335.057	353.127.255

Fonte: UNICA

O bagaço de cana é o principal resíduo gerado das atividades sucroalcooleira e é usado para a geração de vapor para a produção de energia para as fábricas de açúcar e álcool e como uma matéria-prima para a fabricação de polpa e produtos de papel e certas substâncias químicas como as pentoses. Mas as sobras ainda são significativas, pois apenas 50% do total desse bagaço são aproveitados (Sun, Sun, Sun, 2004). Este excesso pode causar vários problemas à indústria quando armazenado como custos adicionais e perigo de segurança com combustão espontânea (Syna, Valix, 2003). Isto quando essas quantidades enormes não são queimadas nos campos ou nas estradas, o que é comum em alguns países em desenvolvimento causando uma séria poluição para distritos circunvizinhos (Liu, Sun, Ye, 2005).

Atualmente são feitos esforços para a utilização mais eficiente de resíduos agroindustriais renováveis, dentre os quais podemos destacar o bagaço de cana de açúcar (Gupta, Ali, 2000). Alguns destes esforços têm levado ao aumento na procura de materiais renováveis para aplicações de interesse ambiental.

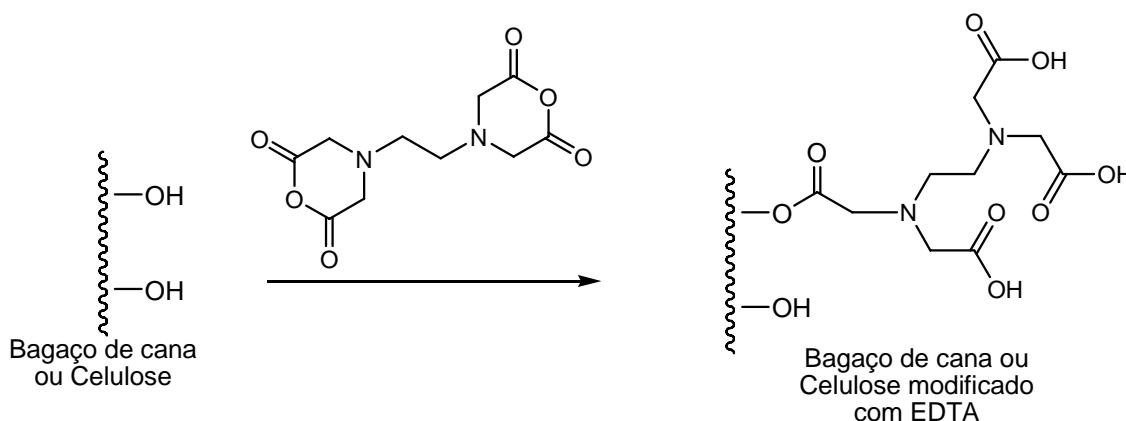
O bagaço de cana é um material renovável e biodegradável que contém moléculas ricas em grupos hidroxilas que podem sofrer um grande número de modificações químicas para a produção de novos materiais. A reutilização deste rejeito agro-industrial pode minimizar os problemas ligados ao seu acúmulo e diminuir o uso de matérias primas mais nobres, como o petróleo, visto que em muitos casos as matérias primas lignínico – celulósicas têm melhor desempenho, o que é de grande interesse na atualidade (Satgé et al., 2002).

Neste trabalho, o EDTA será utilizado para a modificação de bagaço de cana de açúcar e celulose para a obtenção de novos materiais adsorventes que serão testados em relação as suas habilidades para a remoção de cátions metálicos.

2. Objetivos e Proposta de Trabalho

Este trabalho tem como objetivo a preparação e a avaliação de novos materiais adsorventes de baixo custo para a purificação de efluentes, que possuem contaminantes inorgânicos, como por exemplo, os metais pesados. O objetivo é a preparação, a partir da celulose e do bagaço de cana, de materiais sólidos com capacidade de adsorver os cátions metálicos em solução aquosa e assim descontaminar as águas poluídas por tais íons.

O trabalho foi constituído de duas fases. A primeira parte envolveu a modificação da celulose e do bagaço de cana com o dianidrido do EDTA (agente complexante dos metais pesados muito eficiente). Para isto, efetuou-se a introdução química do EDTA na estrutura da celulose ou do bagaço via a esterificação das funções álcoois desses suportes sólidos com o dianidrido do EDTA como mostrado no Esquema 2.1.

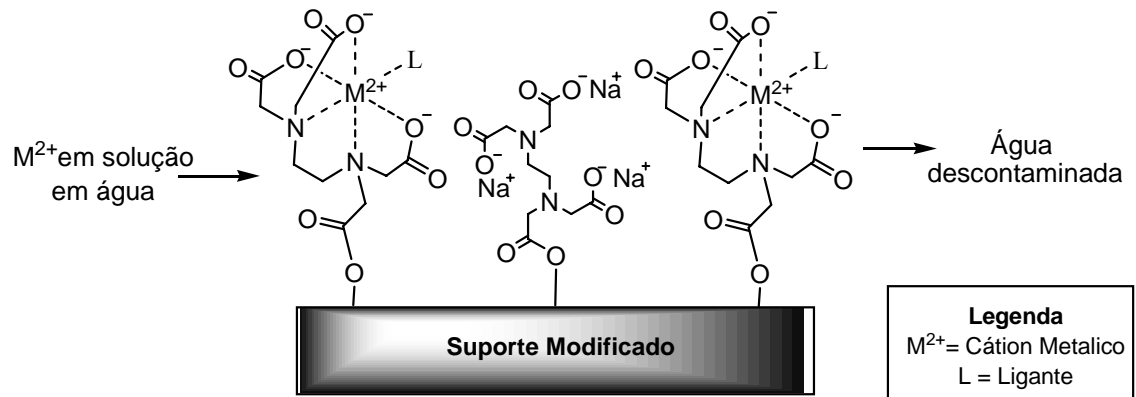


Esquema 2.1. Modificação da celulose e do bagaço de cana com o dianidrido do EDTA.

A celulose e o bagaço de cana foram escolhidos como material de suporte devido ao baixo custo, grande acessibilidade, facilidade de modificação estrutural, por provir de uma fonte renovável e por ser o bagaço de cana um importante rejeito da indústria agrícola brasileira.

A segunda parte do trabalho envolveu o estudo das habilidades de adsorção de Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} em solução aquosa dos novos materiais. Este estudo poderia determinar o poder de descontaminação destes suportes em águas poluídas por tais metais, segundo o mostrado no Esquema 2.2. Os novos materiais modificados com EDTA foram colocados em contato com as soluções aquosas contendo os cátions metálicos dos

contaminantes. Após a separação do material sólido, a análise da água poderia revelar quantitativamente se o material foi capaz de reter os contaminantes.



Esquema 2.2. Utilização dos novos materiais para a descontaminação de efluentes por cátions metálicos.

3. Revisão da literatura

Considerando os objetivos propostos, far-se-á uma revisão da literatura de temas importantes para o desenvolvimento desse trabalho. Serão abordados alguns fatores, tais como, as características dos constituintes do bagaço de cana, os contaminantes inorgânicos, o fenômeno de adsorção, a modificação química de fibras utilizando o EDTA e os tipos de modificação química possíveis para a celulose e o bagaço de cana.

3.1. Composição química do bagaço de cana de açúcar.

O bagaço de cana é o subproduto fibroso resultante da moagem da cana-de-açúcar. Na indústria do açúcar e do álcool são gerados aproximadamente 270 kg de bagaço com 50% de umidade por tonelada métrica de cana-de-açúcar (Baudel, Zaror, de Abreu, 2004) e no mundo são produzidos aproximadamente 54 milhões de toneladas de bagaço de cana seco (Liu, Sun, Ye, 2006). Estes resíduos agrícolas representam uma fonte abundante, barata e prontamente disponível de biomassa lignínica celulósica renovável. O bagaço é principalmente composto de por volta de 50% de celulose, 27% de hemicelulose e 23% de lignina (Caraschi, Campana, Curvelo, 1996).

A celulose é um polissacarídeo linear de alto peso molecular constituído de um único tipo de monossacarídeo e é o principal componente da parede celular da fibra. A hemicelulose também é um polissacarídeo, mas é ramificado, de baixo peso molecular, composto de vários tipos de pentoses e hexoses, monossacarídeos, e está associado com a celulose na planta. A lignina é um polímero amorfo tridimensional com estrutura não completamente entendida que confere firmeza e solidez ao conjunto de fibras de celulose (Miller, 1999).

3.1.1. Celulose

A celulose foi descoberta por Payen em 1838, quando ele verificou que a parede celular de todas as plantas era constituída por um único componente químico que denominou celulose (D'Almeida, 1981). Em 1930 foi comprovado que a celulose era um polímero linear

de moléculas de β -glicose ligadas, onde a molécula de glicose seguinte foi girada de aproximadamente 180° . Como resultado, a celobiose é o monômero da celulose (Figura 3.1).

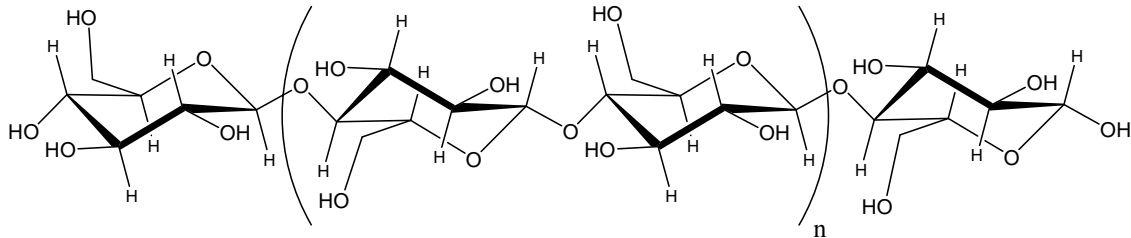


Figura 3.1. Estrutura química da celulose. O mero da celulose, a celobiose, é indicada entre parênteses.

As cadeias celulósicas são unidas por forças de Van der Waals e, principalmente, ligações de hidrogênio intramolecular e intermolecular que promovem um arranjo cristalino altamente regular dessas cadeias. O grau de polimerização (GP) é indicado pelo número de unidade de glicoses ligadas em cada cadeia polimérica. O GP da celulose não pode ser determinado na forma “in natura” uma vez que seu isolamento envolve certa modificação e degradação das cadeias e provoca disparidade nos valores encontrados. Na literatura é encontrado valores de GP para a celulose na ordem de 1000 até 25000 unidades de glicose. Este polímero não é considerado um termoplástico, ou seja, ele não tem a característica de poder ser fundido e depois novamente solidificado com forma definida, pois o grau de polimerização, as forças intermoleculares e intramoleculares fazem a celulose se decompor antes de chegar ao seu ponto de fusão (Brown et al., 1996; D’Almeida, 1981).

Na natureza, a celulose é encontrada numa unidade estrutural fundamental com várias cadeias orientadas paralelamente denominadas microfibrilas. Os tamanhos das microfibrilas nas plantas são variáveis da denominada microfibrila elementar, com 36 cadeias celulósicas, até grandes microfibrilas celulósicas produzidas por algas contendo cerca de 1200 cadeias celulósicas com um arranjo cristalino altamente organizado e que difratam como um único cristal. Esta é a forma cristalina mais comum da celulose denominada natural ou celulose I (Brown et al., 1996).

As outras formas alotrópicas da celulose são denominadas de celulose II, celulose III, celulose IV e celulose amorfa. A celulose II é obtida a partir da mercerização da celulose nativa ou da regeneração das fibras celulósicas, através de processos de dissolução e precipitação do polímero. A celulose II, em contraste com a celulose I, possui um arranjo cristalino com cadeias numa orientação antiparalelas ao eixo da microfibrila. A celulose do

tipo III é obtida quando a celulose I ou II é tratada com amônia líquida e a celulose IV é obtida a partir da celulose III tratada em glicerol a 260°C (Zugenmaier, 2001). Segundo Kim et al. (2006), o grau de cristalinidade das formas alotrópicas das celuloses é maior na celulose I ou nativa e decresce desta na seguinte ordem: celulose IV, celulose II e celulose III. O grau de cristalinidade, o GP e a forma alotrópica da celulose determinam suas propriedades físicas e podem ser determinados por técnicas de difração de raios-X e espectroscopia na região do infravermelho. Neste trabalho será focalizada apenas a celulose I e celulose II.

A mercerização é o processo de tratamento da fibra celulósica com soluções aquosas alcalinas que melhora a resistências das fibras, aumenta a sua área específica e torna os grupos hidroxilas da celulose mais acessíveis (Ass et al., 2006). O processo é muito utilizado na indústria têxtil, porque concede às fibras um aspecto sedoso e brilhante, e na indústria de polpa celulósica com o objetivo de separar a celulose dos outros constituintes das plantas (D'Almeida, 1981). Mas este processo é reconhecidamente causador de alguma redução do peso molecular do polímero devido à degradação hidrolítica da ligação glicosídica na cadeia celulósica (Rave, 1995). A hidrólise alcalina à temperatura ambiente possui baixas velocidades de clivagem da ligação que pode ocorrer no meio da cadeia polimérica ou nas unidades finais com os grupos hemiacetais das moléculas (D'Almeida, 1981).

Na mercerização sempre é observada perda de massa devido à solubilização parcial da celulose. A solubilidade da celulose depende fortemente de seu peso molecular e do seu grau de cristalinidade (Ass et al., 2006). Portanto a celulose é classificada em três frações dependendo de sua solubilidade em solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 17,5% como α -celulose, β -celulose e γ -celulose. A α -celulose é fração do polímero que não se dissolve nessa solução de NaOH e possui um alto GP. A β -celulose é a fração que é solúvel nessa solução, mas se precipita em meio neutro ou ácido e consiste de frações poliméricas de baixo GP que são originadas da degradação hidrolítica das celuloses. Isogai and Atalla (1998) observaram que amostras de celulose I, II e III com GP 190 se solubilizavam 100% em soluções de NaOH 5%. A γ -celulose é a fração que permanece solúvel mesmo quando o meio se torna neutro ou levemente ácido e consiste de frações com GP muito baixo (menor ou igual a 10) originadas das celuloses ou de produtos de degradação das hemicelulose que ainda restavam na matriz polimérica (D'Almeida, 1981).

A celulose não é um polímero solúvel em água apesar do seu grande número de grupos hidroxila, isto é devido ao fato da água não conseguir quebrar todas as ligações de hidrogênio intramolecular e intermolecular e hidratar a macromolécula, embora a celulose seja altamente hidrofílica. Por este mesmo fato a celulose também não é solúvel em muitos

outros solventes comuns. Este polímero só consegue ser dissolvido em certas misturas de solventes, como as soluções de metais complexados como cobre (II) em amônia (reagente de Schweitzer) ou cobre (II) em diamina, devido a formação de complexos entre o cobre(II) e os grupos hidroxilas do polímero, além das misturas de LiCl – dimetilacetamida, óxidos de amina, entre outros (Stevens, 1999).

3.1.2. Lignina

As ligninas são o segundo maior componente da matéria vegetal e são formados por um complexo polímero fenólico cuja principal função nas plantas é ser o cimento natural dos polissacarídeos da parede celular proporcionando rigidez e resistência. As ligninas por suas características hidrofóbicas conferem à parede celular certa impermeabilidade a água, além de proteger a planta contra patógenos, luz ultravioleta e outros fatores ambientais desfavoráveis devido a seu forte caráter aromático (Mandre, Pärn, Ots, 2006). O peso molecular das ligninas naturais são supostamente muito alto, mas é impossível determinar o quanto por causa da inevitável degradação que ocorre quando a lignina é separada da celulose (Stevens, 1999).

A produção de ligninas pela biomassa exibe uma grande variação na composição química e nas propriedades físicas. As estruturas das ligninas dependem da espécie de planta e das condições de crescimento (Rave, 1995), portanto a lignina não é uma substância, mas uma classe de materiais correlatos. Ainda assim todos os tipos de ligninas têm como precursores principais três monômeros formado pela remoção de água para criar uma estrutura aromática de açúcar. A formação desses precursores é realizada por reações irreversíveis. Os precursores principais são os álcoois *p*-coumaril, álcool coniferil e o álcool sinapil mostrados na Figura 3.2 (Lacerda, 2001).

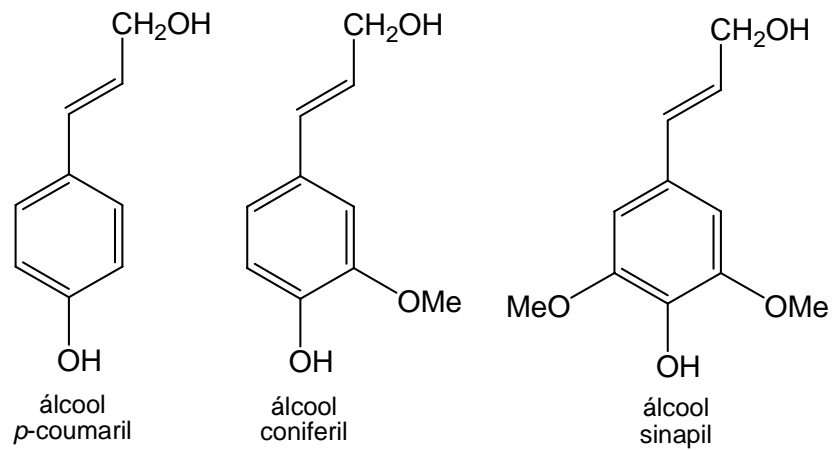


Figura 3.2. Principais precursores da lignina.

A lignina está sempre associada com hemiceluloses através de misturas físicas e também de ligações químicas. Na Figura 3.3 é mostrada um modelo da estrutura da lignina do eucalipto desenvolvido por Nimz em 1973 (Brasileiro et al., 2001). Os principais grupos funcionais encontrados na lignina são os grupos alcoxilas, hidroxilas, carbonilas, carboxílicos e insaturações (D'Almeida, 1981).

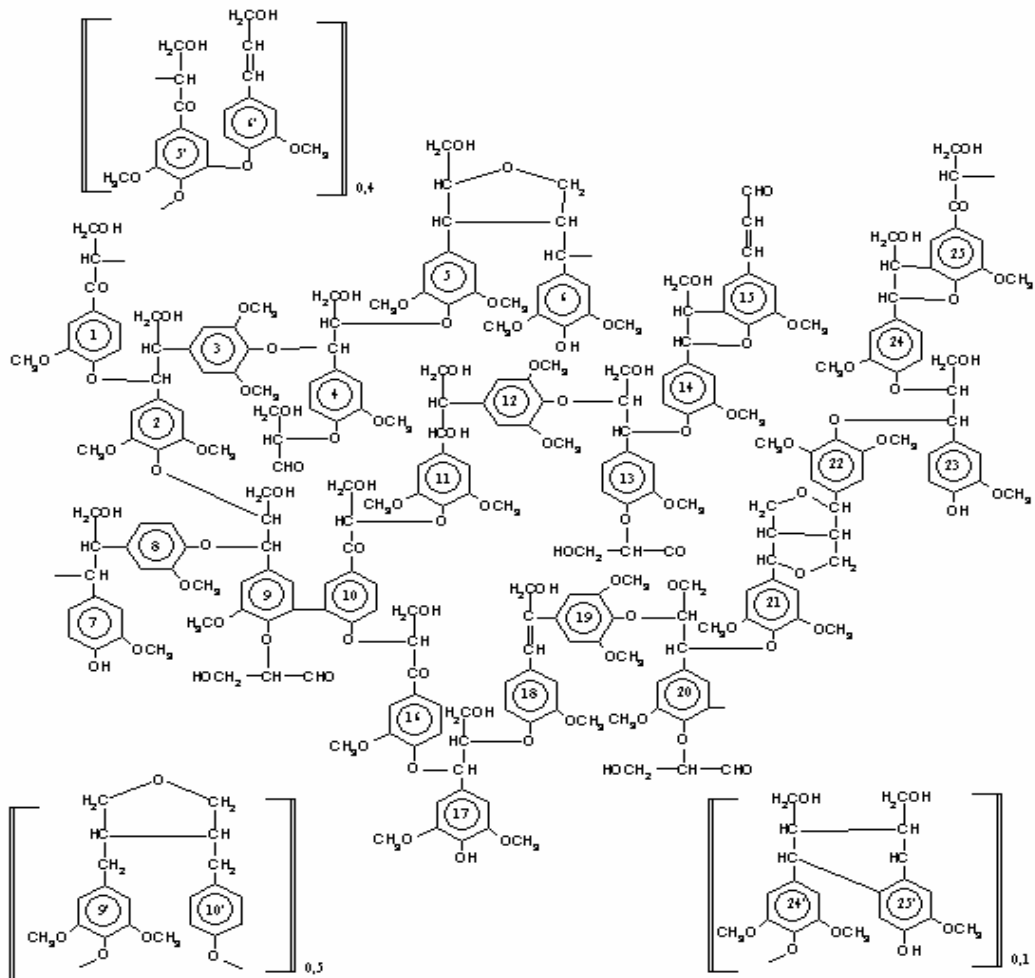


Figura 3.3. Estrutura proposta por Nimz para a lignina.

A lignina quando em contato com soluções de hidróxido de sódio sofre uma série de reações de degradação que levam a sua dissolução no meio alcalino. As principais reações que ocorrem são a ruptura das ligações éter entre as unidades de fenilpropano, formando frações, com grupos fenólicos, pequenas o suficiente para serem solúveis em meio alcalino. Reações de clivagem de ligação carbono-carbono e de grupos metoxilas também ocorrem em meio alcalino e favorecem a solubilização dos produtos (D'Almeida, 1981).

3.1.3. Hemicelulose

O termo hemicelulose se refere a uma classe de polímeros compostos de polissacarídeos, amorfos e de baixo peso molecular em relação à celulose, com um GP de algumas poucas centenas, os quais estão intimamente associados à celulose e a lignina nos

tecidos das plantas (Carvalho et al., 2005). Estes polímeros são constituídos por mais de um monossacarídeo, sendo os mais comuns as hexoses D-manose, D-galactose, D-glicose, ácido D-glucourônico e as pentoses D-xilose e L-arabiose (Figura 3.4). Estes monossacarídeos conferem características aos diferentes tipos de hemicelulose como glucouranoxilanas, arabinoglucouranoxilanas, glucomananas e arabinogalactanas.

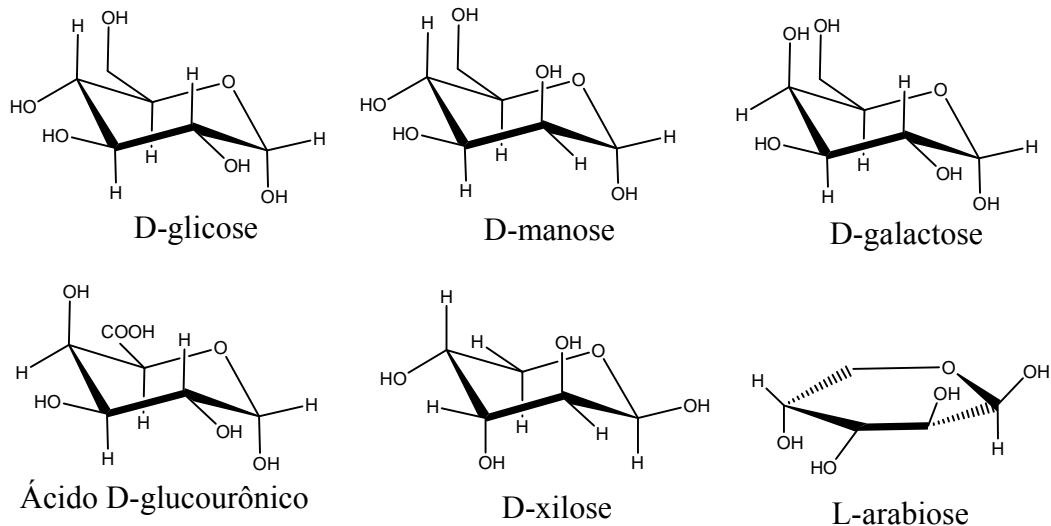


Figura 3.4. Principais monossacarídeos que compõem as hemiceluloses.

As glucouranoxilanas consistem num polímero de uma cadeia linear de D-xilose com unidades de ácido D-glucourônico e grupos acetila e possuem um GP na faixa de 50 a 300. As arabinoglucouranoxilanas são polímeros de glucouranoxilanas com ramificações ou terminações de L-arabiose e possuem um GP na faixa de 80 a 270. As glucomananas são hemiceluloses lineares constituídas de D-glicose e D-manose com um GP na faixa de 70 a 140. As arabinogalactanas possuem estruturas altamente ramificadas e complexas e possuem um GP na faixa de 50 a 600 (D'Almeida, 1981). O tratamento alcalino é o principal e mais eficiente na extração das hemiceluloses.

As principais características que diferenciam a celulose das hemicelulose são relacionadas na Tabela 3.1 e são importantes uma vez que o termo hemicelulose é vago e confunde a natureza química dessas substâncias com a celulose.

Tabela 3.1. Principais diferenças entre a celulose e as hemicelulose.

Celulose	Hemicelulose
É um único polímero.	É uma classe de polímeros.
Consiste de unidades de glicose ligadas entre si.	Consiste de vários monossacarídeos (D-manose, D-glicose, L-arabinose, etc.) ligados entre si.
Tem grau de polimerização elevado.	Tem grau de polimerização baixo.
Forma arranjo fibroso (microfibrilas).	Não forma arranjo fibroso.
Leva à formação de regiões amorfas e cristalinas.	Leva à formação somente de regiões amorfas
É atacada lentamente por ácido mineral diluído e quente.	É atacada rapidamente por ácido mineral diluído e quente.
É muito pouco solúvel em solução alcalina.	É solúvel em solução alcalina.

Fonte: Adaptado e modificado de D´Almeida (1981).

3.2. Contaminantes Inorgânicos

Contaminação dos recursos hídricos pode ser definida como a alteração das características físicas, químicas ou biológicas de águas naturais decorrentes de atividades humanas (Tucci, 2004). Quando essas alterações são realizadas por componentes inorgânicos eles são denominados contaminantes inorgânicos, como, por exemplo, os metais pesados.

Os metais pesados estão entre os mais prejudiciais contaminantes e, por causa de sua alta toxicidade para os seres humanos, esses metais geram uma preocupação especial para as autoridades governamentais e ambientais. Os metais pesados são constituídos de metais de transição e também de alguns metais representativos que são caracterizados por seu alto peso específico, acima de $6,0 \text{ g cm}^{-3}$ (Manahan, 2001; Moreira, 2004). O cálcio e magnésio são metais alcalinos terrosos e os principais responsáveis pela dureza nas águas o que pode trazer grandes prejuízos econômicos para as indústrias.

Os organismos vivos, principalmente os mais jovens e os mais velhos, são afetados pela presença, dose e forma química dos metais. Desta forma alguns metais são classificados em essenciais, ou seja, metais que são imprescindíveis para a manutenção da vida animal e vegetal. Esses metais são considerados nutrientes e desempenham funções vitais nos organismos como, por exemplo, sódio, potássio, cálcio, ferro, zinco, cobre, níquel, molibdênio e magnésio. Outros metais, embora não sejam essenciais para a vida, em quantidades adequadas são considerados benéficos, como o cobalto, selênio e vanádio.

Alguns metais são considerados tóxicos em quaisquer teores, sendo prejudiciais aos organismos a curto e longo prazo, como o cádmio, o mercúrio e o chumbo (Ortiz, 2000).

No presente trabalho foi dado maior ênfase ao estudo de Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} em soluções aquosas. Os três primeiros metais foram escolhidos por apresentarem grande toxicidade e por serem frequentemente provindos de atividades antropogênicas. Enquanto que o Ca^{2+} e Mg^{2+} foram escolhidos por sempre produzirem grande preocupação econômica principalmente para a indústria. As concentrações máximas destes cátions metálicos na água potável e nos efluentes são determinadas por lei pelo Ministério da Saúde (Portaria 518, de 25 de março de 2004) e pelo CONAMA (Resolução 517, de 17 de março de 2005), respectivamente, e os níveis máximos para esses metais na água potável e nos efluentes são mostrados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Valores máximos de Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} e dureza para água potável e efluente.

Parâmetro	Água potável	Parâmetro	Lançamento de efluente
	Limite máximo (mg L^{-1})		Limite máximo (mg L^{-1})
Cádmio	0,005	Cádmio total	0,2
Chumbo	0,01	Chumbo total	0,5
Cobre	2	Cobre	1,0
Dureza	500	dissolvido	

Fonte: Adaptado e modificado do CONAMA e do Ministério da Saúde

3.2.1. Cobre

O cobre foi obtido pela primeira vez através da redução de seus minérios com carvão por volta de 3500 AC. Ao redor de 3000 AC, as vantagens de se adicionar estanho para a produção de bronze eram bem conhecidas na Índia, Mesopotâmia e Grécia. O domínio de posse e tecnologia do cobre representava nos povos da Antigüidade sinal de riqueza e poder. Durante a Idade Média o cobre continuou a ter seu grau de importância (Greenwood, Earnshaw, 1998).

Atualmente, o cobre é extraído da calcopirita, pirita, malaquita e minérios de cobre associado com arsênio. O metal é usado na indústria elétrica por causa da sua elevada condutividade e em dutos de água devido a sua inércia química. Existem mais de 1000 tipos de ligas de cobre, das quais a mais importante é o latão (Ortiz, 2000). Os sais de cobre são utilizados para o controle de algas na superfície da água utilizada para recreação (WHO, 2004).

O cobre é amplamente distribuído pela natureza e é um elemento nutricional essencial, pois auxilia enzimas em processos oxidativos nos organismos. A principal forma de exposição de cobre para a população comum é através da ingestão de alimentos, bebidas e água potável (WHO, 2004).

O limite máximo aceitável não foi determinado pelo “International Programme on Chemical Safety” (IPCS), devendo ficar na faixa de alguns miligramas por dia (WHO, 2004). Mas foi relatado na literatura que altas concentrações desse metal (maior que 3mg L^{-1}) podem causar efeitos como diarreia, náuseas, vômito, coma, e finalmente a morte (Pyatt et al., 2005). Baixos níveis de cobre no organismo causaram anemia em ratos, embora não sejam conhecidos casos de baixos teores de cobre em humanos (Theophanides, Anastassopoulou, 2002). O cobre pode causar cirrose hepática em adultos e crianças.

A exposição ao cobre é especialmente grave em pessoas com a Doença de Wilson. A Doença de Wilson é uma disfunção genética que provoca um acúmulo excessivo de cobre no organismo. O primeiro lugar do corpo que o cobre ataca é o fígado, onde cobre começa a se acumular logo após o nascimento (Associação Brasileira dos doentes de Wilson). Quando a capacidade de acúmulo de cobre no fígado é excedida ou quando há dano hepatocelular ocorre à liberação de cobre no sangue. O cobre circulante é depositado principalmente no cérebro onde causa dano neural e é responsável pelas manifestações neurológicas e psiquiátricas da Doença de Wilson (Ministério da Saúde, Portaria nº 844, de 31 de outubro de 2002).

3.2.2. Cádmio

O cádmio é quimicamente similar ao zinco e frequentemente estes metais são encontrados juntos nos minerais na forma de óxidos, cloretos e sulfatos. Assim como o zinco, o íon mais comum do cádmio é a espécie Cd^{2+} . O cádmio não tem a tendência de formar espécies moleculares, como é o caso do mercúrio, embora estejam na mesma família química da tabela periódica (Baird, 2002).

A principal utilização do cádmio é o revestimento do ferro para formar uma superfície lisa que a protege da ocorrência de falhas ou ranhuras (Ortiz, 2000). Outros usos do cádmio é como matéria prima para eletrodo de baterias recarregáveis do tipo níquel-cádmio, pigmento para tintas e plásticos coloridos, dispositivos fotovoltaicos e em monitores de TV (Baird, 2002).

As principais fontes de contaminação dos recursos hídricos por cádmio são efluentes industriais e de mineração (Manahan, 2001). A combustão do carvão, a incineração de lixo contendo cádmio, através, por exemplo, de pilhas e baterias, e a reciclagem de aço laminado com cádmio são importantes fontes desse elemento para a atmosfera (Baird, 2002). O uso de fertilizantes agrícolas a base de fosfato que contém cádmio iônico é uma forma de poluição difusa do solo. Os alimentos cultivados nestas terras são contaminados pelo cádmio devido sua grande similaridade com o zinco (WHO, 2004).

Para as pessoas comuns os principais meios de contaminação com cádmio são por via oral, através da comida e água, ou via respiratória, pela fumaça e sólidos em suspensão proveniente da combustão de carvão, lixo, reciclagem do aço contendo cádmio e principalmente pelo cigarro. Os rins são os órgãos mais afetados pelo cádmio que pode sofrer disfunção renal após certa concentração deste metal no córtex. O cádmio provoca dor nos ossos devido aos efeitos negativos no metabolismo do cálcio com a redução do teor de cálcio nos ossos e a eliminação demasiada pela urina. A contaminação do ser humano por cádmio pela via respiratória pode causar severa irritação dos tecidos do aparelho respiratório, pneumonia e edemas respiratórios. Em longo prazo, os efeitos dessa exposição são enfisema e tumores no pulmão. Altas concentrações de cádmio pela via oral podem causar severa irritação no epitélio gastrointestinal, resultando em náuseas, vômitos, dor abdominal e diarreia (Williams, James, Roberts, 2000).

O cádmio é regulado pela mesma via do zinco. Essa regulação consiste em complexação do metal com a metalotioneína, proteína rica em enxofre, e excreção posterior pela urina. Esta via regulatória de zinco é que protege os seres humanos contra exposição crônica ao cádmio. Mas apesar disto, o cádmio é um veneno cumulativo devido ao fato de seu tempo de meia-vida biológica ser relativamente alto, por volta de 10 a 30 anos (Baird, 2002).

3.2.3. Chumbo

O chumbo é um metal conhecido desde a antiguidade pelo homem e é mencionado nos primeiros livros do velho testamento. O chumbo pode ser prontamente trabalhado e moldado devido ao fato de ter um ponto de fusão relativamente baixo, 327°C. O chumbo foi usado no antigo Egito para a esmaltagem de cerâmicas, nos Jardins Suspensos de Babilônia foi feita uma camada impermeabilizante com chumbo para manter a umidade para as plantas e os

romanos usaram o chumbo para fazer dutos de água e encanamentos (Greenwood, Earnshaw, 1998). O principal minério de chumbo é seu sulfeto denominado galena (Ortiz, 2000).

O chumbo é utilizado em grande escala para a produção de baterias e de aditivos antidetonantes para a gasolina, embora seu uso já tenha sido banido de muitos países no mundo. A indústria civil utiliza chumbo em materiais de telhados e juntas para o isolamento acústico. Quando combinado com o estanho forma solda, uma liga de baixo ponto de ebulição usada em eletrônica e outras áreas para fazer conexões entre metais sólidos. O chumbo também é usado como matéria prima para a produção de munições e seus sais são utilizados como pigmento e em produtos químicos (Baird, 2002; Ortiz, 2000). As principais fontes poluidoras são antropogênicas devido à reciclagem de baterias e aos aditivos da gasolina que são lançados na atmosfera e depois de algum tempo acabam chegando à superfície do solo e vegetais (Baird, 2002; Manahan, 2001; WHO, 2004).

O chumbo é um metal que provoca biomagnificação e as principais formas de contaminação por chumbo são por ingestão e por inalação. As crianças são mais susceptíveis ao chumbo do que os adultos porque a absorção pelo trato gastrointestinal chega a ser mais de três vezes maior do que nos adultos (Williams, James, Roberts, 2000). Os efeitos do envenenamento com chumbo são alterações em enzimas responsáveis pela síntese da proteína heme com a redução do nível de hemoglobina no sangue e anemia, danos nos rins como nefrites, fibroses e atrofia, cólica caracterizada por dor abdominal, constipação, câimbras, náuseas, vômitos, anorexia, e perda de massa, e problemas no sistema reprodutivo humano. Além desses efeitos, em crianças são observados efeitos neurológicos adversos que reduzem a habilidade de aprendizado, retardamento mental e, quando em altos níveis, severas encefalopatias (Williams, James, Roberts, 2000; Manahan, 2001; Baird, 2002). Na literatura também é relatado que o chumbo é um possível carcinogênico humano, que pode provocar o mal de Parkinson, quando em combinação com outros cátions como o cobre, que aumenta a osteoporose e pode provoca doenças nas gengivas (Pyatt et al., 2005).

Alguns historiadores têm levantado a hipótese de que o envenenamento crônico da classe alta romana pelo chumbo contribuiu efetivamente para a queda do império, devido aos efeitos do metal sobre o sistema neurológico e reprodutivo. Além de possuírem dutos e utensílios de chumbo era costume dos romanos adulterarem vinhos azedos com sais doces de chumbo e a concentração de chumbo nos romanos era quase 100 vezes maior do que na atualidade (Baird, 2002). Romanos extraíram entre 6 e 8 milhões de toneladas de chumbo em quatro séculos (Greenwood, Earnshaw, 1998). No século XIX ele foi usado como corante de alimentos. E muitas crianças foram contaminadas por carbonato básico de chumbo, um sal

com gosto doce, que era usado para a produção de tinta branca para interiores, pois quando a tinta descascava muitas crianças pequenas podiam comer os flocos adocicados (Baird, 2002).

3.2.4. Cálcio e magnésio

Todos os organismos têm absoluta necessidade de cálcio e magnésio que são metais essenciais para a nutrição dos seres vivos. O Ca^{2+} e Mg^{2+} estão relacionados com diversas atividades enzimáticas e fisiológicas, como a fotossíntese e contração muscular, e não são tóxicos aos seres humanos (Chambers, Holliday, 1975). E estes cátions metálicos são repostos no seres vivos através da alimentação, comidas e bebidas. Porém esses cátions metálicos podem trazer prejuízos econômicos quando estão dissolvidos em água (WHO, 2004).

Água com altos teores de cálcio e magnésio é denominada de água dura, embora esses cátions não sejam os únicos que podem produzir dureza na água eles são os principais. Estas águas têm como característica principal não permitir que o sabão produza espuma. A dureza da água é expressa como a massa em miligramas por litro de carbonato de cálcio que contém o mesmo número total de íons bivalentes (Baird, 2002).

Águas muito duras causam prejuízos econômicos desde aos lares até as corporações. Nos lares, a dureza na água provoca um aumento excessivo do uso de sabão, pois o sabão forma sais insolúveis com os cátions responsáveis com a dureza da água sendo necessário usar uma quantidade maior para a limpeza. Nas corporações, interações entre o pH, a alcalinidade, temperatura e outras substâncias podem causar deposição de sais insolúveis e formação de crostas dentro de tubulações, sistemas de tratamento e distribuição, caldeiras e outros equipamentos. Por outro lado, águas pouco duras podem ter uma pequena capacidade tamponante e serem muito corrosivas para os encanamentos e outros equipamentos. (WHO, 2004).

A aceitação pública do grau de dureza da água pode variar consideravelmente de uma comunidade para outra, dependendo das condições locais. Mas em cada local os consumidores deveriam ser informados apenas quando ocorressem mudanças bruscas no teor da dureza das águas (WHO, 2004).

3.3. Adsorção

A adsorção pode ser definida como o acúmulo de um determinado elemento ou substância na interface entre a superfície sólida e a solução adjacente (Moreira, 2004). A substância que é adsorvida é denominada de adsorvato e o material sobre o qual ocorre a adsorção é o adsorvente (Atkins, de Paula, 2004).

Os estudos dos fenômenos de adsorção e utilização industrial de adsorventes começaram no século XVIII. Os principais adsorventes industriais são carvão ativado, alumina ativada e zeólitas (Ortiz, 2000). O emprego da adsorção no tratamento de efluentes líquidos tem o objetivo de remover solutos contaminantes da fase líquida (Borges, 2002) e, como principal vantagem do processo, concentrar os contaminantes nesta fase. A grande desvantagem deste processo é que ele não destrói o contaminante, ou seja, o modifica quimicamente a produtos inertes ou de menor toxicidade como é o caso de substâncias orgânicas que podem ser transformadas em gases. Portanto o processo de adsorção é vantajoso apenas quando não é possível a destruição dos contaminantes, como é o caso dos contaminantes inorgânicos.

3.3.1. Tipos de adsorção

O processo de adsorção é classificado em adsorção física e adsorção química dependendo do tipo de forças de atração envolvidas no processo. Na adsorção física, as forças coesivas que agem entre o adsorvato e adsorvente são do tipo de forças de Van de Waals, como dipolo induzido e dipolo-dipolo. A adsorção física é de longo alcance, mas as moléculas são encontradas ligadas à superfície fracamente e a energia de adsorção é baixa, normalmente da ordem de 5kJ mol^{-1} , mas em alguns casos pode chegar a um máximo 20kJ mol^{-1} , e possui caráter reversível (Ortiz, 2000; Atkins, de Paula, 2004). A adsorção física não ocorre alteração da natureza das espécies envolvidas tendo caráter não específico. Essa propriedade indica que em diferentes adsorvatos, que apresentam dipolo induzido, o mesmo fenômeno pode ser observado (Ortiz, 2000).

Na adsorção química, as moléculas ou átomos reagem quimicamente com a superfície do adsorvente. Neste tipo ligações são rompidas e formadas por um processo irreversível e a energia de adsorção sempre está acima de 20kJ mol^{-1} (Castellan, 1996; Atkins, de Paula, 2004). A adsorção química é específica, pois depende da natureza das espécies envolvidas

para que ocorra ou não a adsorção, logo o fenômeno não pode ser visualizado para todos os tipos de adsorvatos (Ortiz, 2000). Os principais tipos de ligações químicas envolvidos na adsorção química são a covalente, onde ocorre um compartilhamento de elétrons entre o adsorvente e adsorvato, e a covalente coordenada, onde ocorre o compartilhamento de elétrons doados por apenas uma das espécies envolvidas (Moreira, 2004).

3.3.2. Isoterma de adsorção – modelo de Langmuir

A forma mais freqüente de investigar o tipo de interações existentes entre o adsorvato e adsorvente é através da realização de isotermas de adsorção, as quais relacionam as quantidades adsorvidas por massa de adsorvente em função das concentrações do soluto na solução em equilíbrio com a temperatura constante (Borges, 2002). A isoterma de adsorção de Langmuir é amplamente utilizada para descrever o comportamento do adsorvato no equilíbrio para os mais diversos sistemas (Liu, 2006).

A isoterma de Langmuir foi à primeira teoria coerentemente proposta de adsorção e está baseada teoricamente em três hipóteses: (1) A adsorção não pode ir além do recobrimento com uma monocamada, (2) todos os sítios de adsorção são equivalentes uns aos outros e a superfície é uniforme e (3) a capacidade de uma molécula a ser adsorvida num certo sítio é independente da ocupação dos sítios vizinhos (Do, 1998). Com estes conceitos esta isoterma é muito adequada para a adsorção química que não prossegue para além da formação de uma única camada sobre a superfície do adsorvente (Castellan, 1996).

A forma mais comum da equação da isoterma de Langmuir está apresentada na equação 3.1.

$$q = \frac{Q_{m\acute{a}x} \cdot b \cdot c_e}{1 + b \cdot c_e} \quad (3.1)$$

Onde q é a massa de soluto adsorvida por unidade de massa de adsorvente (mg g^{-1} ou mmol g^{-1}), c_e é a concentração de soluto no equilíbrio (mg L^{-1}) e $Q_{m\acute{a}x}$ (mg g^{-1}) e b (L mg^{-1}) são parâmetros da isoterma de Langmuir. Vários autores (Sodré, Lenzi, Costa, 2001; Apiratikul, Pavasant, 2006) relatam que $Q_{m\acute{a}x}$ é a capacidade máxima de adsorção de adsorvato, ou seja, quando a concentração do soluto no equilíbrio tende a infinito e a monocamada fica completa, e b está ligado à energia da ligação entre adsorvente e adsorvato.

A constantes $Q_{\text{máx}}$ e b podem ser determinadas a partir da linearização da equação 3.1, apresentada na equação 3.2.

$$\frac{c_e}{q} = \frac{1}{Q_{\text{max}}} \cdot c_e + \frac{1}{Q_{\text{max}} \cdot b} \quad (3.2)$$

Desta forma, o coeficiente angular da equação da reta obtida será o inverso de $Q_{\text{máx}}$ e o coeficiente linear será o inverso de $Q_{\text{máx}}b$.

Segundo vários autores (Sakkayawong et al., 2005; Mouflih, et al., 2005; Liu, 2006) o parâmetro b é uma função da energia livre ou de Gibbs de adsorção, ΔG (J), segunda mostrado na equação 3.3.

$$\Delta G = -RT \ln(b \cdot M_A \div 1000) \quad (3.3)$$

Onde R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T é a temperatura em que foi realizado o estudo de adsorção em K, M_A é a massa molecular do adsorvato (g mol^{-1}) e b é o parâmetro de Langmuir (L mg^{-1}). Valores de ΔG negativos mostram que a adsorção do soluto no adsorvente é um processo termodinamicamente favorável e o seu valor pode determinar qual o tipo de interação está ocorrendo entre o adsorvente e o adsorvato, ou seja, adsorção física ou química.

3.4. Introdução de grupos adsorventes de cátions metálicos em fibras

Segundo Inoue et al. (1999), para os materiais terem excelentes habilidades para a adsorção de cátions metálicos de soluções aquosas devem apresentar as seguintes características: (1) ser hidrofílico, mas não solúvel em água, (2) possuir muitas funções que sejam ricas em elétrons e (3) ter estrutura flexível para adotar adequadamente a configuração para a adsorção do cátion metálico.

As fibras ligninocelulósicas são bastante hidrofílicas devido a um grande número de grupos hidroxilas, mas não possuem muitas funções ricas em elétrons e devido a isto não possuem grandes habilidades de complexação. Por outro lado o EDTA é um ótimo agente quelante, porém é solúvel em água, não sendo possível a sua utilização direta pela dificuldade de separação entre o EDTA e a solução.

Recentemente Acemioglu e Alma (2001) descreveram um trabalho da avaliação da capacidade de adsorção de Cu^{2+} por celulose provinda da polpação da madeira. Estes autores utilizaram a isoterma de Langmuir para determinar a capacidade máxima de adsorção de Cu^{2+}

que foi de $7,057\text{mg g}^{-1}$ e a energia livre de adsorção (ΔG) que foi de $-6,804\text{kJ mol}^{-1}$. Enquanto que Marshall e Wartele (2006) avaliaram a capacidade de adsorção de Cu^{2+} pelo bagaço de cana provindo de Los Angeles. A capacidade de adsorção foi realizada com uma solução com concentração de Cu^{2+} de 730mg L^{-1} e a adsorção obtida foi de $1,3\text{mg g}^{-1}$.

Neste trabalho será realizada uma revisão da literatura sobre dois tópicos importantes que são a introdução de EDTA em suportes sólidos e a introdução de grupos ricos em elétrons na celulose e no bagaço de cana.

3.4.1. Introdução de EDTA em suportes sólidos

Fibras protéicas utilizadas na indústria têxtil, como a lã e a seda, possuem grupos polares e ionizáveis como os carboxílicos e aminas que são capazes de fazer ligações com cátions metálicos. Estudos mais recentes demonstram que a incorporação de cátions metálicos pode conferir nessas fibras novas performances de textura, propriedades anti-estáticas, condutividade elétrica e atividade antimicrobiana (Arai et al., 2001). E estes efeitos poderiam ser melhorados através da captação de cátions metálicos por fibras de proteínas modificadas quimicamente com agentes quelantes capazes de coordenar cátions de metais (Tsukada, 2003).

Taddei et al. (2003) investigou um método de modificação da lã e da seda produzida pelo tussa e pelo *Bombyx mori* com o dianidrido do EDTA e depois a complexou com Co^{2+} e Cu^{2+} para a investigação estrutural através da espectroscopia na região do infravermelho. A esterificação foi realizada na proporção de 1g da fibra para 40mL de uma solução de 10g do dianidrido do EDTA em 100mL de DMF a 75°C por 5h. A introdução de Cu^{2+} e Co^{2+} foi realizada com as amostras modificadas ou não modificadas pelo contato com soluções aquosas dos metais de $33,3\text{mmol L}^{-1}$ de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ou $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ contendo $46,7\text{mmol L}^{-1}$ de KNO_3 a 25°C por 30h. O pH das soluções foi ajustado com amônia a 8,5 ou 11,4. Os autores relatam que os valores de pH utilizados foram diferentes de forma que foram obtidos resultados mais significativos. Os estudos com espectroscopia na região do infravermelho mostraram que as amostras tratadas com EDTA e metais começaram a absorver na região de 1740cm^{-1} o que evidencia a sua modificação. Os resultados da adsorção de Cu^{2+} e Co^{2+} desses materiais foram apresentados na Tabela 3.3.

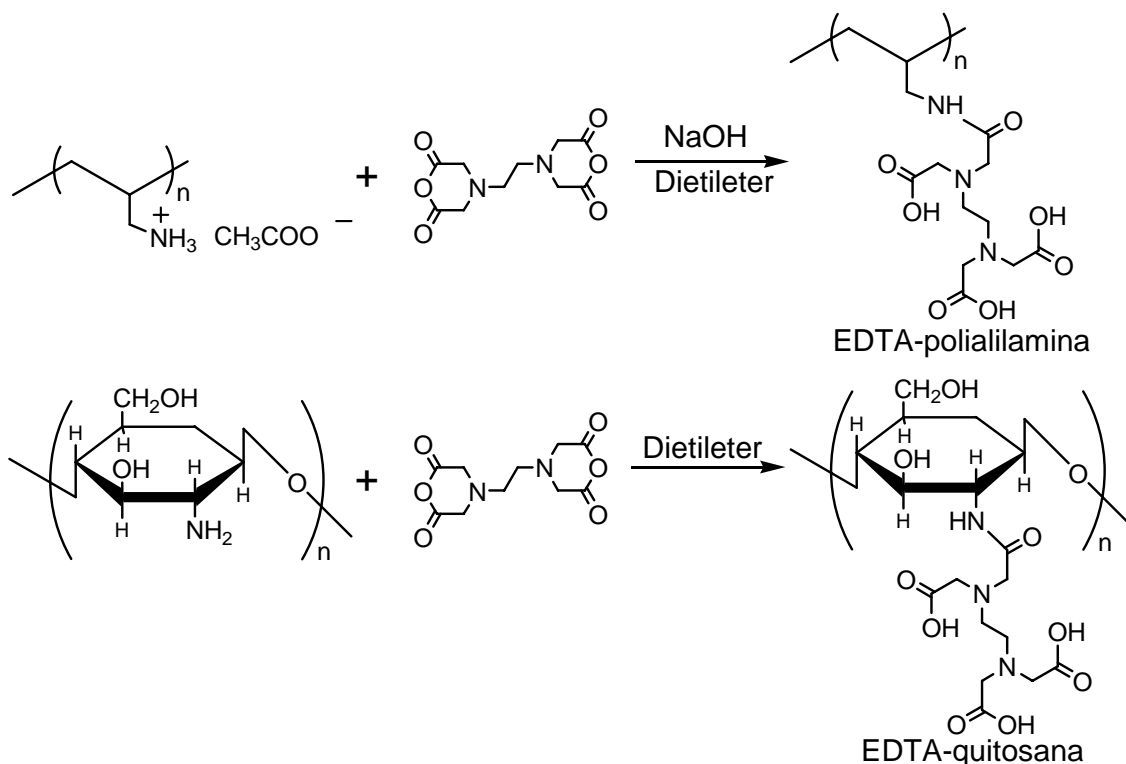
Tabela 3.3. Dados obtidos a partir do tipo de tratamento realizados nas fibras.

Amostra	Tratamento	pH	Ganho de massa (%)	Metal adsorvido (mmol g ⁻¹)	Metal adsorvido (mg g ⁻¹)
Lã	Co ²⁺	8,5	0,0	0,130	8,26
Lã	EDTA + Co ²⁺	11,4	20,2	0,618	39,3
Lã	Cu ²⁺	8,5	0,0	0,117	7,43
Lã	EDTA + Cu ²⁺	8,5	20,2	0,750	47,7
Seda de <i>B. mori</i>	Co ²⁺	11,4	0,0	0,483	30,7
Seda de <i>B. mori</i>	EDTA + Co ²⁺	8,5	16,6	0,587	37,3
Seda de <i>B. mori</i>	Cu ²⁺	8,5	0,0	0,185	11,8
Seda de <i>B. mori</i>	EDTA + Cu ²⁺	8,5	16,6	0,631	40,1
Seda de tussa	Co ²⁺	11,4	0,0	0,620	39,4
Seda de tussa	EDTA + Co ²⁺	11,4	9,1	0,648	41,2
Seda de tussa	Cu ²⁺	8,5	0,0	0,370	23,5
Seda de tussa	EDTA + Cu ²⁺	8,5	9,1	0,639	40,6

Adaptado e modificado de Taddei et al. (2003)

Pela Tabela 3.3 pode ser observado que após a modificação química ocorreu um aumento da quantidade de cátion metálico adsorvido. Devido o fato da concentração inicial do cátion metálico inicial ser relativamente alta pode-se concluir que a adsorção observada deve ser muito próxima a capacidade máxima de adsorção. Para as fibras protéicas modificadas com EDTA a adsorção de Cu²⁺ foi menor na seda de tussa (40,6mg g⁻¹) e maior na lã (47,7mg g⁻¹), enquanto que a adsorção de Co²⁺ foi menor na seda de *B. mori* (34,6mg g⁻¹) e maior na seda de tussa (38,2mg g⁻¹).

Um outro trabalho descrito na literatura envolvendo um outro suporte sólido para a introdução do EDTA é relatado por Inoue et al. (1999). Estes autores tinham como objetivo a modificação química da quitosana e da polialilamina com o dianidrido do EDTA e usar os novos materiais para a separação de vários cátions metálicos pela sua diferença de afinidade na adsorção. As reações são apresentadas no Esquema 3.1.



Esquema 3.1. Esquema de introdução de EDTA na polialilamina e na quitosana.

O EDTA-polialilamina foi obtido pela mistura de polialilamina com hidróxido de sódio em dimetiléter e agitada por 30min. Depois o dianidrido do EDTA foi adicionado à mistura e agitado a temperatura ambiente por 48h. O EDTA-quitosana seguiu o mesmo Esquema de reação. A caracterização dos materiais modificados foi realizada por espectroscopia na região do infravermelho e os grupos ácidos carboxílicos determinados por titulação ácido – base para avaliar a extensão da introdução de EDTA nas matrizes poliméricas.

A espectroscopia na região do infravermelho confirmou o aparecimento de bandas devido a grupos carbonilas e ácidos carboxílicos pela absorção em 1644 e 1736cm^{-1} para ambos os materiais. A titulação ácido – base na EDTA-quitosana mostrou que a introdução de EDTA na quitosana ficou muito próxima a 100% , enquanto que EDTA-polialilamina foi de 87% . Segundo os autores, a menor extensão de introdução de EDTA na polialilamina em relação a quitosana poderia ser atribuído ao obstáculo estérico ou de repulsão entre os grupos aminos primários adjacentes que são muito mais próximos na polialilamina do que na quitosana.

Um estudo de adsorção em função do pH foi realizado com a quitosana e o EDTA-quitosana para o Cu^{2+} e foi apresentado na Figura 3.5. Como visto na Figura 3.5 a adsorção de

Cu^{2+} pelo EDTA-quitosana acontece em pH muito mais ácido do que no material inicial, sugerindo que o poder de adsorção foi aumentado com a introdução do EDTA. Isto é devido ao efeito quelante do material depois de ser introduzido o EDTA.

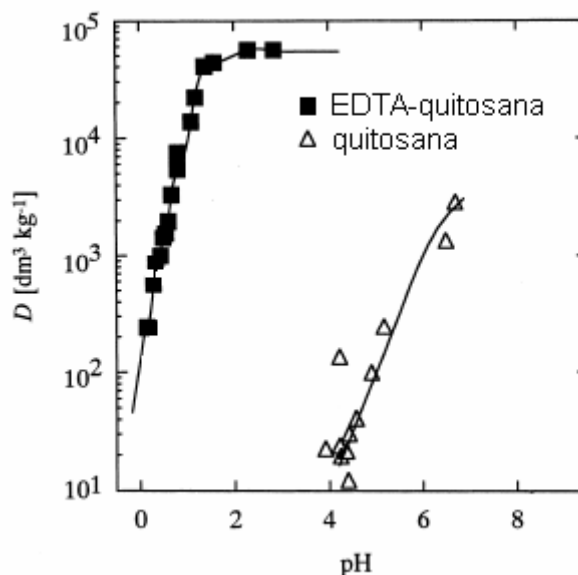


Figura 3.5. Estudo da adsorção de Cu^{2+} pela quitosana e EDTA-quitosana em função do pH.

Os mesmos autores fizeram uma isoterma de adsorção de Ni^{2+} pelos dois materiais. O EDTA-polialilamina e o EDTA-quitosana, segundo os autores, têm uma capacidade de adsorção máxima de Ni^{2+} de 123g kg^{-1} e 117g kg^{-1} , respectivamente. Também segundo os autores, a seletividade dos dois materiais é maior para o Cu^{2+} e descreve na seguinte ordem $\text{Ni}^{2+} \gg \text{Fe}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Co}^{2+} \gg \text{Mn}^{2+}$ e está de acordo com as constantes de estabilidade da formação de metal – EDTA.

3.4.2. Modificação química de celulose e bagaço de cana

A celulose é um suporte sólido muito atraente por causa de sua estabilidade mecânica e química e sua disponibilidade com alto grau de pureza e diversas formas físicas. Sua superfície é modificada facilmente por processos químicos de baixo custo (de Castro et al., 2004), pois a superfície da celulose é altamente funcionalizada com grupos hidroxilas que podem ser modificadas como qualquer álcool, como pode ser visto na Figura 3.1, página 12 (Garcia, Borredon, 1999).

Celuloses oxidadas contendo funções ácidos carboxílicos, Figura 3.6, representam uma nova classe de materiais biodegradáveis. Estudos mais recentes demonstram que elas possuem atividades antibacterianas, podem ser usadas na regeneração óssea e na terapia peridental, além do fato da presença de ácidos carboxílicos melhorarem a absorção de água pelas fibras (Corti, 2004).

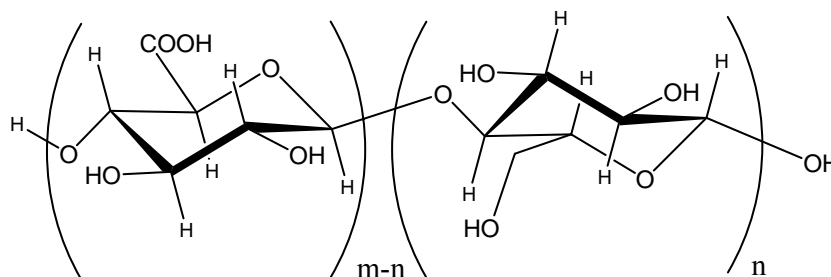


Figura 3.6. Estrutura da celulose oxidada.

No caso da oxidação direta da celulose, a ação seletiva do agente oxidante a hidroxila primária é muito importante devido à similaridade dos grupos álcoois primários e secundários e não pode ser realizada por agentes oxidantes comuns. Segundo Nooy et al. (1997), a reação de oxidação utilizando 2,2,6,6-Tetrametilpiperidina-1-oxil (TEMPO) e brometo de sódio é seletivo para grupos hidroxilas primários. Estes autores também ressaltam que longos tempos de reação entre agente oxidante e a celulose pode provocar degradação devido à quebra da ligação e a degradação oxidativa das cadeias celulósicas.

Saito e Isogai (2005) estudaram a oxidação direta das hidroxilas primárias da celulose pelo tratamento com TEMPO, brometo de sódio e hipoclorito de sódio a pH=10,5 por 2h a temperatura ambiente com o objetivo de obter um material para a adsorção de cátions metálicos. No material modificado ocorreu uma perda de massa de 9,4%. A quantidade de grupos ácidos carboxílicos foi determinada por titulação condutivimétrica. A titulação condutivimétrica da celulose e da celulose oxidada foi realizada e mostrou que a quantidade de ácidos carboxílicos após a oxidação aumentou de 0,02 para 0,48mmol g⁻¹.

A capacidade de adsorção de vários cátions metálicos pela celulose e pela celulose oxidada foi apresentada na Figura 3.7. Pode ser observado que a capacidade de adsorção aumenta consideravelmente depois da oxidação da celulose. A celulose adsorve pequenas quantidades de cátions metálicos, entre 0,000 e 0,011mmol g⁻¹, pois a celulose contém uma pequena quantidade de grupos carboxílicos. Por outro lado, a capacidade de adsorção da celulose oxidada varia de acordo com os cátions metálicos utilizados. Os cátions de chumbo,

prata e cálcio foram os que mostraram maiores capacidades de adsorção, enquanto que alumínio e magnésio foram aqueles que mostraram as menores capacidades de adsorção.

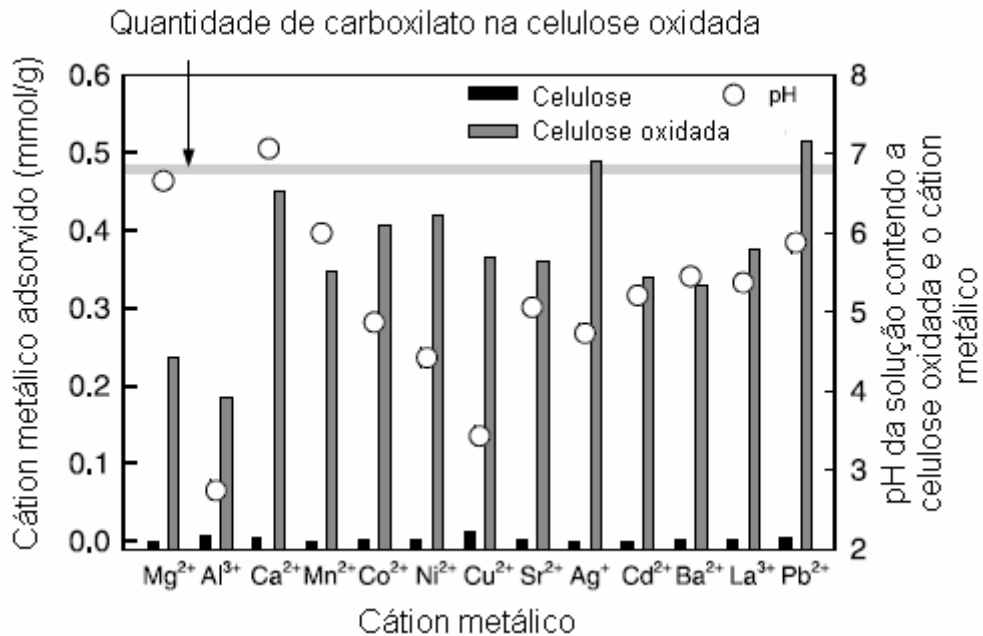


Figura 3.7. Capacidade máxima de adsorção de vários metais pela celulose e pela celulose oxidada.

A seletividade da adsorção de cátions metálicos foi estudada para celulose oxidada e o resultado foi mostrado na Figura 3.8, onde pode ser observado que a afinidade da celulose oxidada pelos cátions metálicos é maior para o Pb²⁺ e decresce na seguinte ordem La³⁺ > Al³⁺ > Cu²⁺ > Ba²⁺ > Ni²⁺ > Co²⁺ > Cd²⁺, Sr²⁺, Mn²⁺, Ca²⁺ > Mg²⁺. Em particular, a adsorção de Pb²⁺, La³⁺, Al³⁺, Cu²⁺ foi notavelmente alta.

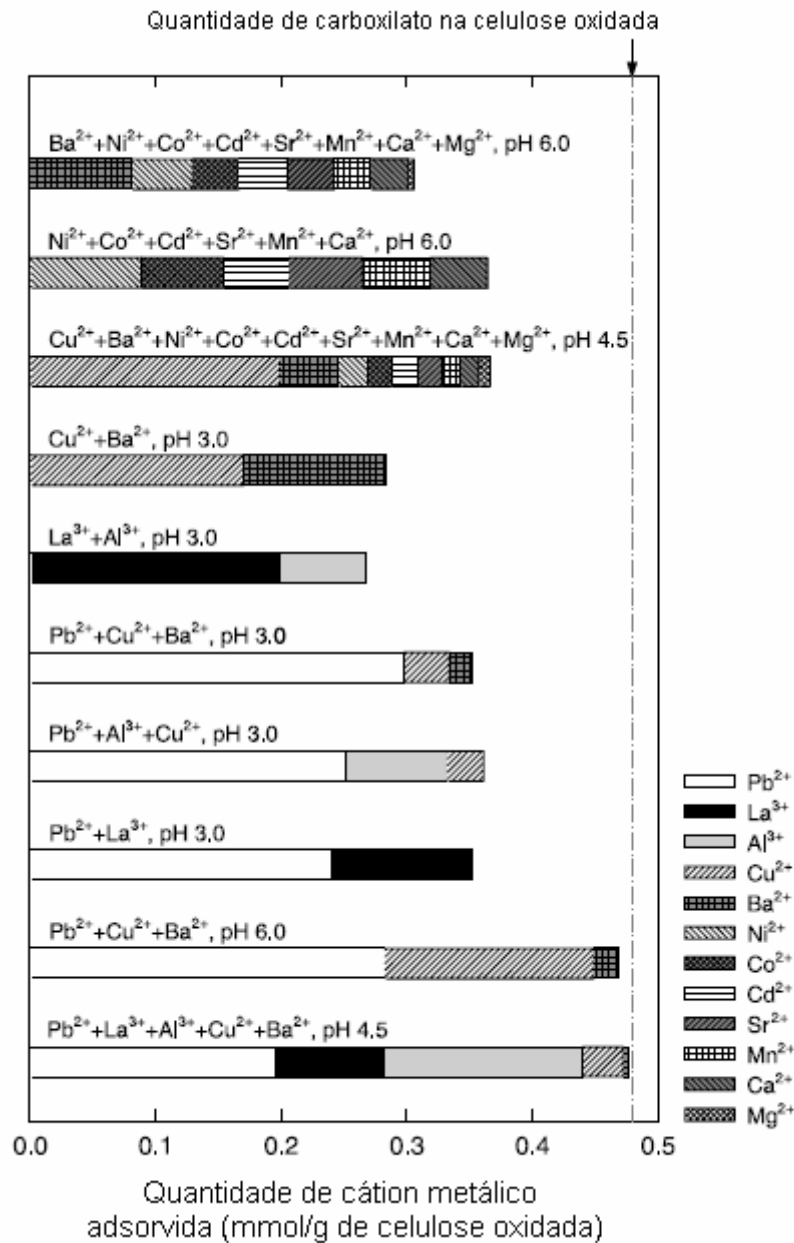
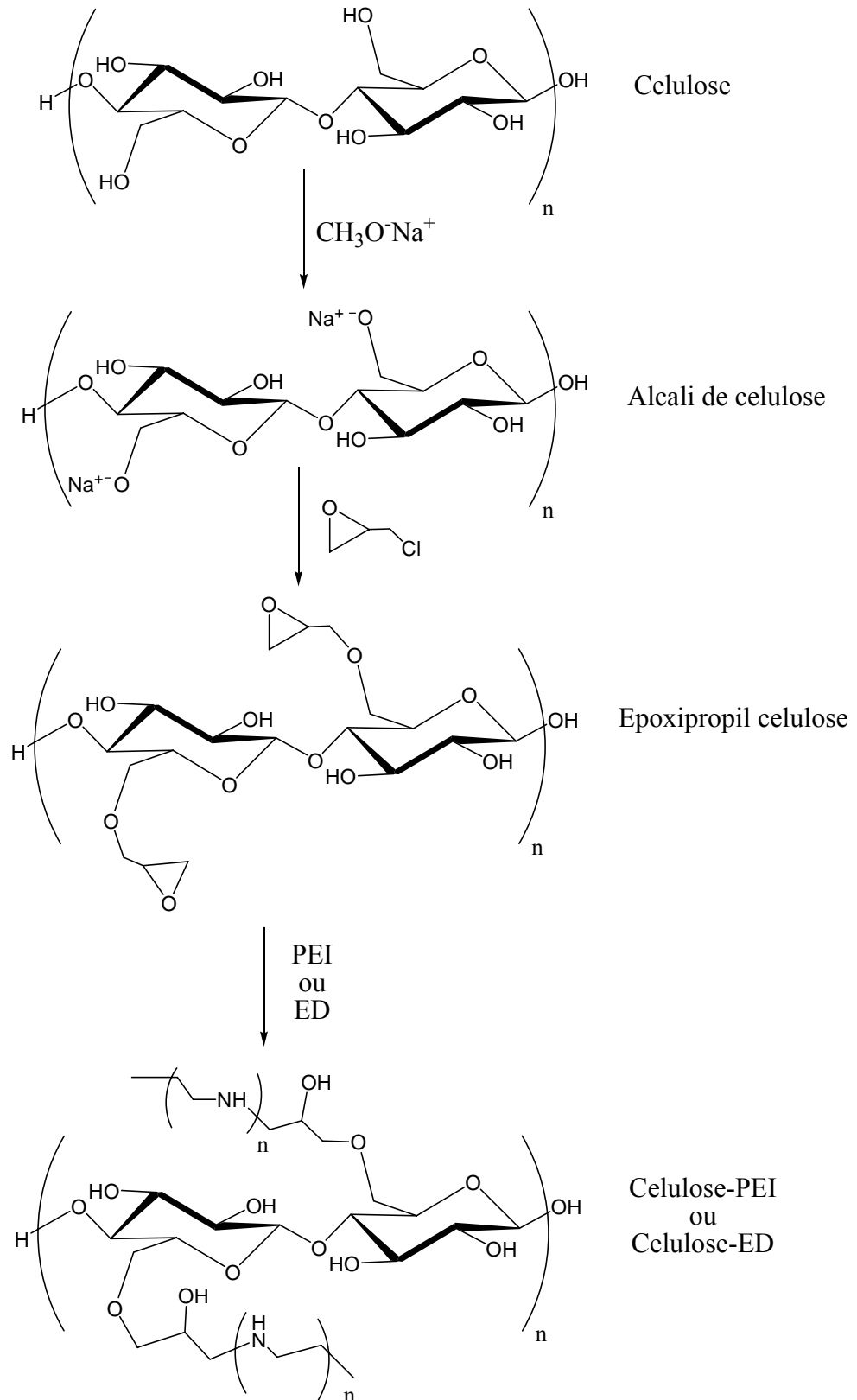


Figura 3.8. Estudo de seletividade da celulose oxidada pelos cátions metálicos.

A eterificação da celulose é uma reação freqüentemente descrita na literatura e pode ser realizada através do tratamento da celulose com solução alcalina para a preparação de álcali de celulose e depois reagir com um cloreto de alquila ou um epóxido.

Navarro et al. (1996) descreveram um trabalho na literatura envolvendo uma seqüência de reações para a introdução de funções aminas na celulose. Estes autores tinham como objetivo modificar a celulose com polietileniminas (PEI), um polímero de poliaminas, e com etilenodiamina (ED) e usar o novo material sintetizado para a remoção de mercúrio em soluções aquosas. A rota sintética é mostrada no Esquema 3.2.



Esquema 3.2. Síntese da celulose-PEI e da celulose-ED.

A celulose foi tratada com metóxido de sódio para formar o álcali de celulose que depois foi eterificada com a epocloridina para forma a epoxipropilcelulose com um

rendimento de 100%. Finalmente, a epoxipropilcelulose foi tratada com excesso de PEI para fornecer a celulose-PEI.

Os materiais obtidos foram caracterizados através de análise elementar e os resultados estão apresentados na Tabela 3.4. A celulose-ED foi sintetizada pela reação da epoxipropilcelulose com etilenodiamina nas mesmas condições utilizadas para a obtenção de celulose-PEI.

Tabela 3.4. Análise elementar das celuloses modificadas.

Material	C(%)	H(%)	N(%)
Celulose	40,00	6,71	0,00
Epoxipropilcelulose	49,06	6,24	0,00
Celulose-PEI	48,07	7,84	8,75

Segundo os autores, um dos problemas relacionados à reagentes polifuncionais como as poliaminas é que existe uma grande tendência de que a reação com a matriz celulósica ocorra com várias dessas funções, formando ligações cruzadas, e não apenas com uma como era pretendido, como pode ser observado pela Figura 3.9. Portanto o aumento do grau de reação na matriz pode não ser diretamente proporcional ao aumento no teor de nitrogênio presente.

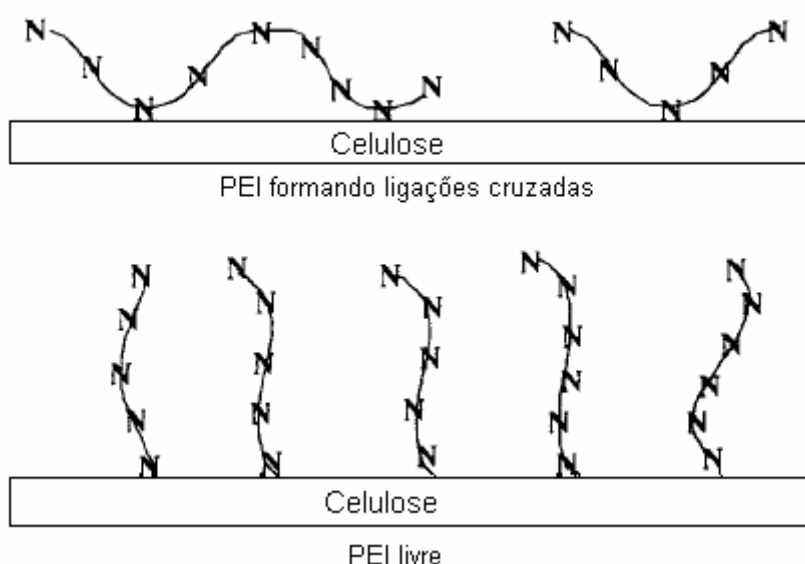


Figura 3.9. Possíveis formas da reação do PEI com a matriz celulósica.

Os autores estudaram as habilidades de adsorção de Hg^{2+} pelas celuloses modificadas com PEI e com ED. Inicialmente foi realizado um estudo em função do pH, mostrado na

Figura 3.10. O estudo mostrou que existe uma grande afinidade dos materiais produzidos pelo mercúrio, pois ocorreu a adsorção deste metal mesmo em soluções muito ácidas. Neste caso, os autores propõem que a alta constante de estabilidade do complexo formado deve ser o responsável por este fato. Também é possível observar que a adsorção aumenta com o aumento do pH, e a maior adsorção ocorreu em pH=7.

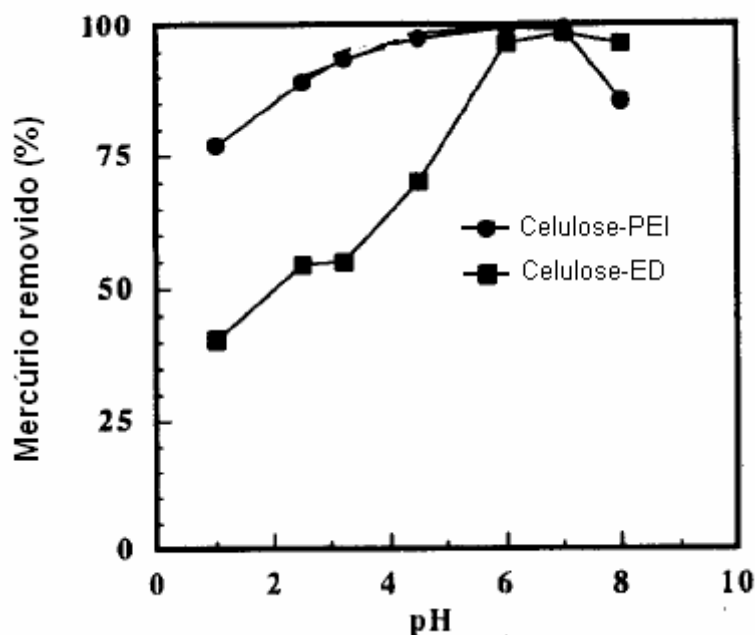


Figura 3.10. Efeito do pH na adsorção de Hg^{2+} pela celulose-PEI e pela celulose-ED.

Os autores determinaram a capacidade máxima de adsorção pela utilização do modelo de isoterma de Langmuir. Os experimentos foram realizados em pH=7 e os resultados estão apresentados na Tabela 3.5.

Tabela 3.5. Dados da isoterma de Langmuir para a adsorção de mercúrio pelas celulosas modificadas com PEI e ED.

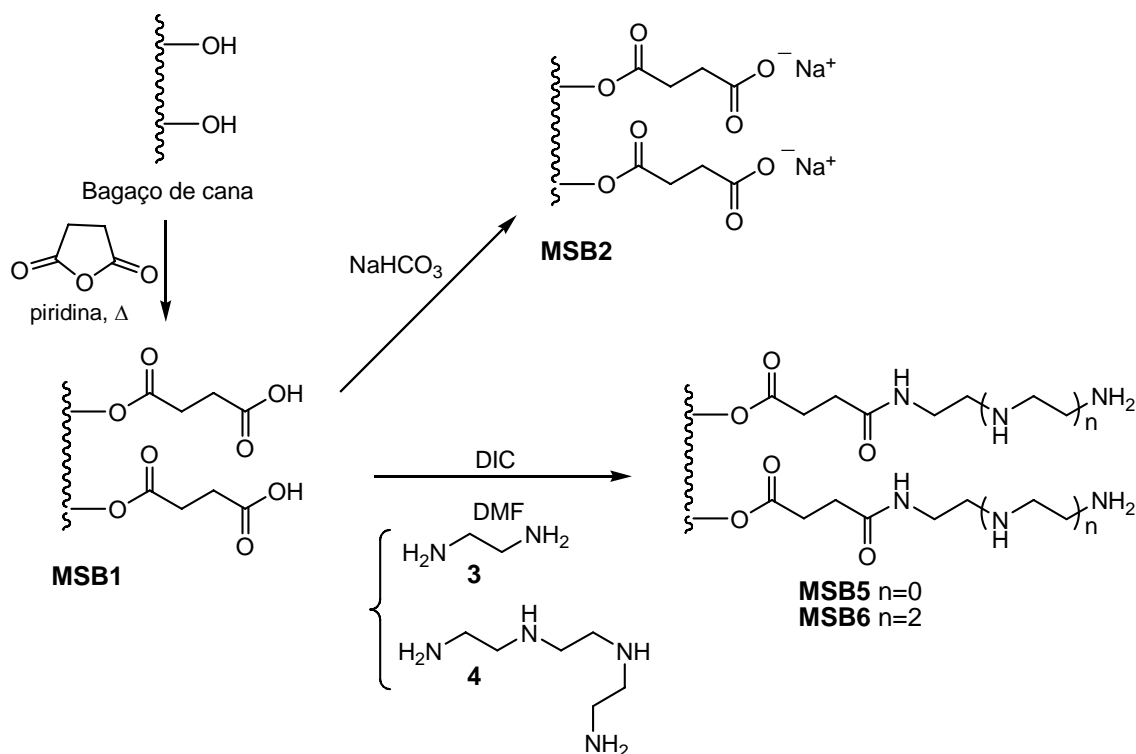
Material	$Q_{máx}(mg\ g^{-1})$	$b(L\ mg^{-1})$
Celulose-PEI	288,0	12,9
Celulose-ED	188,0	0,213

A esterificação é a reação entre uma função álcool e um ácido orgânico ou inorgânico para a formação de uma função éster (Stevens, 1999). A produção industrial de ésteres é relativamente simples, pois o álcool e o ácido ou o anidrido do ácido, se este for orgânico, são aquecidos juntos na presença de ácido sulfúrico (Speight, 2002). Os ésteres de celulose são

matérias primas na fabricação de plásticos, tais como a nitrocelulose e o acetato de celulose, que são os dois mais importantes (Brydson, 1999).

Recentemente Karnitz et al. (2007) descreveram um trabalho de modificação química do bagaço de cana. Estes autores estavam interessados na obtenção de novos materiais derivados do bagaço de cana para a adsorção de metais pesados.

Os autores propuseram a rota sintética apresentada no Esquema 3.3. Nesta rota sintética, o bagaço de cana que foi esterificado com anidrido succínico em refluxo de piridina por 18h, levando a obtenção do **MSB1**. O **MSB2** foi obtido pelo tratamento do **MSB1** com solução saturada de bicarbonato de sódio. A reação de introdução das poliaminas, etilenodiamina ou trietilenotetramina, foi realizada através de uma reação de amidação do grupo ácido carboxílico do **MSB1** em dimetilformamida (DMF) e usando como agente de acoplamento a diisopropilcarbodiimida (DIC). A reação de introdução das poliaminas foi realizada por 22h em temperatura ambiente e foi colocado um grande excesso da poliamina para evitar que uma mesma molécula reagisse com vários grupos carboxílicos do material. Os materiais foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho e análise elementar.



Esquema 3.3. Rota sintética para a obtenção dos novos materiais adsorventes.

Pode-se observar no espectro na região do infravermelho da amostra de **MSB1** a presença de duas bandas fortes de absorção na região de carbonilas, uma em 1740 e a outra em 1726cm^{-1} , atribuídas a deformação axial de carbonila de éster e de ácido carboxílico, respectivamente. Estas atribuições sugeriram a incorporação do anidrido succínico ao bagaço de cana. Observa-se nos espectros de **MSB5** e **MSB6** o aparecimento de várias bandas fortes em 1650, 1635, 1575, 1423 e 1060cm^{-1} que correspondem à presença de funções aminas e amidas introduzidas no material.

A análise elementar dos materiais está apresentado na Tabela 3.6. Segundo os autores o aumento na proporção de carbono do bagaço para **MSB1** é devido à incorporação do anidrido succínico ao material e também é possível observar que após a introdução das poliaminas o percentual de nitrogênio nos materiais aumentou significativamente.

Tabela 3.6. Análise elementar dos bagaços modificados.

Material	C(%)	H(%)	N(%)
Bagaço	43,98	6,02	0,13
MSB1	45,41	5,62	0,10
MSB2	38,04	5,14	0,01
MSB5	44,01	6,51	2,21
MSB6	46,88	6,65	3,43

Os estudos das propriedades adsorventes destes materiais foram realizados com soluções aquosas de Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} . Inicialmente foi realizado um estudo cinético para a determinação do tempo mínimo para estes sistemas entrarem no equilíbrio. O trabalho relata que para Cu^{2+} e Cd^{2+} este tempo variou entre 30 e 40min, enquanto para o Pb^{2+} a variação foi de 40 e 50min. O estudo em função do pH mostrou que a adsorção dos cátions metálicos se torna significativa em valores de pHs superiores a 3, como mostrado na Figura 3.11 para a adsorção pelo **MSB2**.

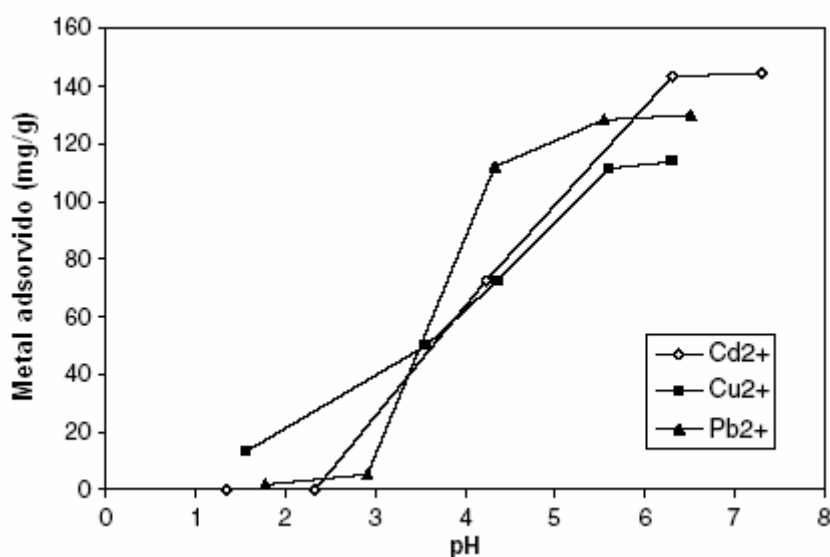


Figura 3.11. Adsorção dos cátions metálicos pelo **MSB2** em função do pH.

A isoterma de adsorção foi feita nos valores de pH com melhor adsorção e avaliada segundo o modelo de Langmuir e Freundlich. Os valores dos parâmetros das duas isotermas são mostrados na Tabela 3.7.

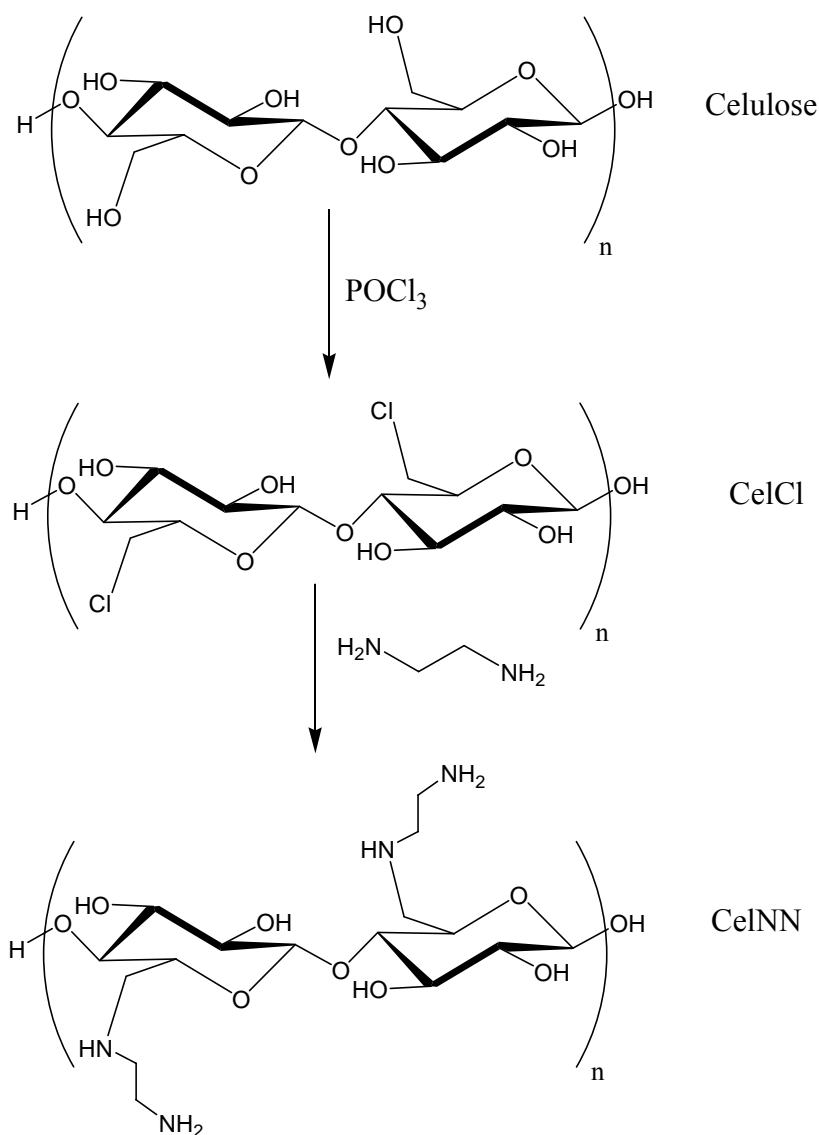
Tabela 3.7. Parâmetros de Langmuir e Freundlich para a adsorção dos cátions metálicos pelos materiais modificados.

Cátion Metálico	MSB	LANGMUIR			FREUNDLICH		
		$Q_{\text{máx}}$ (mg g^{-1})	b (L mg^{-1})	r^2	k (mg g^{-1})	n	r^2
Cu ²⁺	2	114	0,431	1	91,6	23,9	0,9193
	5	139	0,173	0,9998	98,3	15,8	0,9061
	6	133	0,014	0,9927	22,8	3,64	0,9635
Cd ²⁺	2	196	0,103	0,9934	59,4	4,16	0,9773
	5	164	0,068	0,9957	62,8	5,49	0,9834
	6	313	0,004	0,9528	5,15	1,63	0,9856
Pb ²⁺	2	189	0,110	0,9945	66,0	4,66	0,7579
	5	189	0,125	0,9999	147	24,51	0,981
	6	313	0,121	0,9994	121	5,21	0,877

Pode-se observar na Tabela 3.7 que para praticamente todos os sistemas a isoterma de Langmuir mostrou coeficientes de correlação maiores do que da isoterma de Freundlich, o que indica que o modelo de Langmuir explica melhor estes sistemas. Também é possível observar que a capacidade máxima de adsorção, indicado pelo parâmetro $Q_{\text{máx}}$ de Langmuir, indica que **MSB5** é o que possui a maior capacidade de adsorção para o Cu²⁺ e que o **MSB6** é o que possui a maior capacidade de adsorção para Cd²⁺ e o Pb²⁺.

A substituição da hidroxila da celulose por um grupo cloreto vem sendo estudada atualmente para a obtenção de um intermediário mais reativo no qual possa ser introduzida funções que adsorvem contaminantes inorgânicos (de Castro et al., 2004; Torres et al., 2006).

Torres et al. (2006) propuseram a rota sintética para a obtenção de uma celulose modificada com etilenodiamina para a adsorção de metais pesados mostrada no Esquema 3.4. Inicialmente, a celulose foi suspensa em xileno e agitada por 1h a 70°C, depois foi adicionado POCl_3 a suspensão e deixado sob agitação por 24h para a obtenção de CelCl. Subsequentemente, etilenodiamina foi adicionado ao meio reacional e mantido sob as mesmas condições por mais 24h para a obtenção de CelINN. O CelINN foi analisado por titulação condutivimétrica e microscopia eletrônica de varredura (MEV).



Esquema 3.4. Rota sintética para a obtenção de CelINN.

A titulação condutivimétrica mostrou que o CeINN possui um teor de funções aminas de $8,34 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$. A MEV mostrou que a morfologia das fibras foram preservadas depois das reações, consequentemente o material é facilmente recuperado do meio reacional.

Os estudos das habilidades adsorventes da CeINN foi determinada com soluções aquosas de Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} . Pela isoterma de Langmuir foi determinada a capacidade máxima de adsorção desses cátions metálicos e também a energia livre dos sistemas (ΔG). Os experimentos foram realizados a 25°C e o pH foi controlado por uma solução tampão de fosfato a $\text{pH}=5$. Os valores obtidos neste estudo estão apresentados na Tabela 3.8.

Tabela 3.8. Capacidade máxima de adsorção e energia livre obtidos na adsorção de metais pesados pela CeINN.

Cátion Metálico	$Q_{\text{máx}}$ (mmol g^{-1})	ΔG (kJ mol^{-1})
Cu^{2+}	1,64	-2,59
Ni^{2+}	0,525	-2,82
Zn^{2+}	1,06	-1,90

Pode-se observar na Tabela 3.8 que este material possui uma maior capacidade de adsorção pelo Cu^{2+} e que o mecanismo de adsorção que prevalece é o físico, devido aos baixos valores de ΔG observados.

4. Materiais e Métodos

4.1. Métodos gerais

4.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros na região do infravermelho foram registrados no espectrômetro Nicolet modelo Impact 410. As amostras foram secas e prensadas na forma de pastilha de KBr na proporção de 100:1 KBr/amostra. A análise foi realizada na faixa de número de ondas entre 4000 e 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras por amostra.

4.1.2. Análise elementar

A análise elementar foi realizada em duplicatas no aparelho Perkin Elmer modelo Analyzer 2400 CHNS/O Series II.

4.1.3. Análise térmica

A análise térmica foi feita utilizando-se o método termogravimétrico (TGA). As curvas de TGA foram obtidas com equipamento da TA instruments modelo SDT 2960 simultaneous DTA-TGA, utilizando cela de alumina, atmosfera dinâmica de nitrogênio (com velocidade de fluxo de 100 mL min^{-1}), taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e temperatura variando da ambiente até 800 $^{\circ}\text{C}$.

4.1.4. Difração de raios-X

A análise da estrutura cristalina das amostras foi feita no instrumento Shimadzu modelo X-Ray Diffractometer XRD-6000. As amostras foram colocadas num porta amostras de ferro de sulco cilíndrico em condições de platô. Na análise foi utilizada radiação de K_{α} de 1,9374 Å de fonte de Fe a 40kV e 40mA. A análise foi realizada numa velocidade de 5 $^{\circ} \text{min}^{-1}$ com 2θ variando de 5 a 50 $^{\circ}$.

4.1.5. Espectrometria de absorção atômica

A análise da concentração dos cátions metálicos em solução aquosa foi realizada usando o instrumento Varian modelo SpectrAA 200 em chama ar/acetileno.

4.2. Purificação dos solventes

4.2.1. Destilação da piridina

Colocou-se em um balão de fundo redondo a piridina a ser destilada na presença de hidróxido de sódio (NaOH) e deixou-se sob refluxo durante a noite. Posteriormente a piridina foi purificada por destilação fracionada e foi guardada na presença de NaOH. (Furniss et al., 1989).

4.2.2. Destilação da N,N-Dimetilformamida (DMF)

Colocou-se em um balão de fundo redondo a DMF a ser destilada com peneira molecular e deixou-se durante a noite. Posteriormente a DMF foi purificada por destilação fracionada a pressão reduzida e foi guardada na presença de peneira molecular. (Furniss et al., 1989).

4.3. Preparação do bagaço de cana

Inicialmente o bagaço de cana integral foi seco na estufa por 24h e depois pulverizado em discos de tungstênio. Este procedimento teve a finalidade de transformar o bagaço em um pó fino e homogêneo.

Adicionou-se 100g do bagaço em um recipiente com 2L de água destilada. A mistura foi aquecida a 65°C e mantida nesta temperatura por 1h sob agitação constante. Após este tempo, o bagaço foi seco na estufa a 100°C e foi deixado esfriar em um dessecador. Este

procedimento teve a finalidade de remover os compostos inorgânicos e glicídios de baixa massa molar que são solúveis em água quente. Depois o bagaço foi purificado através de uma extração usando aparelho de Soxhlet (solvente: hexano/etanol: 50/50) durante 4h, com o objetivo de extrair os extrativos orgâno-solúveis. Em seguida o bagaço foi seco na estufa a 90°C e foi deixado esfriar em um dessecador, este material foi denominado de **B**.

4.4. Tratamento da celulose e do bagaço de cana com solução de NaOH

4.4.1. Tratamento da celulose

A celulose (**C**) usada neste trabalho foi o papel de filtro Whatman 3MM sem nenhum tratamento prévio. Em um erlenmeyer de 1L foram colocados 10,0g de **C** e em seguida foi adicionado 270mL solução de NaOH 5M. A mistura foi agitada a temperatura ambiente por 24h e depois foi filtrada a vácuo. A celulose foi lavada primeiramente com água destilada até o pH do filtrado ficar próximo de 7, e em seguida com etanol e acetona. A celulose tratada (**CT**) foi secada a 100°C por 1h e deixada esfriar em um dessecador (Oh et al., 2005). A perda de massa da celulose foi determinada pela seguinte expressão:

$$\%PM_{cel} = \frac{m_1}{m_2} \cdot 100 \quad (4.1)$$

Onde $\%PM_{cel}$ é o percentual de massa de celulose perdida no tratamento com NaOH, m_1 é a massa (g) de **CT** seca e m_2 é a massa (g) de celulose seca antes do tratamento.

4.4.2. Tratamento do bagaço de cana

Em um primeiro tratamento, foram colocados 10,0g de bagaço de cana seco (**B**) e em seguida foi adicionado 500mL de solução de NaOH 5M em um erlenmeyer de 1L. A mistura foi agitada por 24h a temperatura ambiente e depois filtrada a vácuo. O bagaço obtido foi lavado primeiramente com água destilada até o pH do filtrado ficar próximo de 7, e em seguida com etanol e acetona. O bagaço tratado (**BT**) foi seco a 100°C por 1h e deixado esfriar em dessecador. A perda de massa do **BT** foi determinada pela seguinte expressão:

$$\%PM_{1^{\circ}tratamento} = \frac{m_1}{m_2} \cdot 100 \quad (4.2)$$

Onde $\%PM_{1^{\circ}tratamento}$ é o percentual de massa perdida no primeiro tratamento, m_1 é a massa de **BT** seco (g) e m_2 é a massa de bagaço seco antes do tratamento (g).

Em um segundo tratamento foi colocado 5,0g de **BT** seco e em seguida foi adicionado 250mL de solução de NaOH 5M em um erlenmeyer de 1L. A mistura foi agitada a temperatura ambiente por 24h e depois filtrada a vácuo. O bagaço obtido foi lavado primeiramente com água destilada até o pH do filtrado ficar próximo a 7 e em seguida com etanol e acetona. O bagaço tratado duas vezes (**BTT**) foi seco a 100°C por 1h e deixado esfriar em um dessecador. A perda de massa do **BTT** foi determinada pela seguinte expressão:

$$\%PM_{2^{\circ}tratamento} = \frac{m_2}{m_1} \cdot 100 \quad (4.3)$$

Onde $\%PM_{2^{\circ}tratamento}$ é o percentual de massa perdida no segundo tratamento, m_1 é a massa de **BT** seco (g) e m_2 é a massa de **BTT** seco (g).

4.5. Síntese do dianidrido do EDTA

Os reagentes utilizados nesta síntese foram o EDTA dissódico e o anidrido acético da marca synth sem tratamento prévio. A síntese do dianidrido do EDTA foi realizada conforme o método descrito por Capretta et al. (1995). Em um béquer de 1L foi dissolvido 50,0g de EDTA dissódico em 500mL de água destilada. Na solução foi gotejado HCl concentrado até a precipitação do EDTA tetrácido. O sólido formado foi filtrado a vácuo e lavado com etanol 95% e com éter etílico e depois foi seco na estufa por 2h a 105°C e deixado esfriar no dessecador.

O sistema utilizado na síntese do dianidrido do EDTA constituiu-se de balão de fundo redondo de 250mL munido de condensador de bolas e aquecido por banho de óleo em chapa aquecedora. No balão foi suspenso 18,0g de EDTA tetrácido seco em 31mL de piridina anidra e foi adicionada a mistura 24mL de anidrido acético. A mistura foi agitada a 65°C durante 24h. O sólido formado foi filtrado a vácuo e depois lavado com anidrido acético e éter etílico. O dianidrido do EDTA foi seco a alto vácuo e guardado no dessecador.

4.6. Introdução do dianidrido do EDTA nas fibras de celulose e de bagaço de cana

Inicialmente foi realizado uma otimização do tempo de reação e do número de equivalentes em massa do dianidrido do EDTA para o **BTT**. Com os melhores parâmetros encontrados foi realizado a introdução do dianidrido do EDTA para os materiais **C**, **CT**, **B**, **BT** e **BTT**.

4.6.1. Estudo de otimização para definir o tempo de reação e do número de equivalentes em massa do dianidrido do EDTA

A introdução do dianidrido do EDTA nas fibras de celulose e bagaço de cana foi realizada em meio heterogêneo. A síntese foi realizada em um balão de fundo redondo de 50mL munido de um condensador de bolas. Utilizou-se um banho de óleo com chapa de aquecimento para elevar a temperatura do sistema. Inicialmente o tempo de reação foi otimizado fixando-se a proporção entre os reagentes e a temperatura e variando o tempo.

No balão foi adicionado 500mg de **BTT** seco, 35mL de DMF e 2,5g do dianidrido do EDTA (5 equivalentes em massa). A mistura foi agitada a 75°C durante 24h. O **BTT** modificado com o dianidrido do EDTA (**BTTE**) foi filtrado a vácuo e depois lavado com DMF, água, solução saturada de bicarbonato de sódio (NaHCO₃), água e etanol 95%. O **BTTE** foi seco a 100°C por 1h em estufa e deixado esfriar em um dessecador. O procedimento acima foi repetido para tempos de 6, 12 e 72h com o objetivo de se determinar o tempo mínimo em que a reação chega ao equilíbrio. Para análise do ganho de massa foi utilizado o método gravimétrico, determinando-se as massas das amostras secas antes e depois da reação e utilizando-se a expressão abaixo:

$$\%GM = \frac{(m_f - m_i)}{m_i} \cdot 100 \quad (4.4)$$

Onde %GM é a percentagem de ganho de massa da reação, m_f é a massa de **BTTE** seco (g) e m_i é a massa de **BTT** seco (g).

Depois foi otimizada a proporção entre os reagentes fixando-se o tempo de reação e a temperatura e variando a quantidade do dianidrido do EDTA. Em um balão foi adicionado 500mg de **BTT** seco, 250mg (0,5 equivalentes em massa) do dianidrido do EDTA e 4,0mL de DMF. O procedimento utilizado foi o mesmo da cinética e foi repetido para 500mg, 750mg,

1000mg, 1500mg e 2500mg (1,0, 1,5, 2,0, 3,0 e 5,0 equivalentes em massa) do dianidrido do EDTA em 4,0, 8,0, 10,5, 14,0, 22,0 e 35,0mL de DMF, respectivamente, com o objetivo de se determinar a proporção mínima em que se obtém o maior ganho de massa. Para a análise do ganho de massa foi utilizado o método gravimétrico, determinando-se as massas das amostras secas antes e depois da reação e utilizando-se a expressão (4.4).

4.6.2. Modificação das fibras de celulose e de bagaço de cana com o dianidrido do EDTA

O dianidrido do EDTA foi introduzido a **C**, **CT**, **B**, **BT** e **BTT** em um sistema com balão de fundo redondo de 500mL munido de condensador de bolas e aquecido em um banho de óleo.

O procedimento para a esterificação com o dianidrido do EDTA foi o mesmo para todos os materiais. No balão foi adicionado 5,000g dos materiais obtidos, 15,000g do dianidrido do EDTA (3 equivalentes em massa) e 210mL de DMF. A mistura foi agitada a 75°C durante 24h para a preparação de **CE**, **CTE**, **BE**, **BTE** e **BTTE** a partir de **C**, **CT**, **B**, **BT** e **BTT** respectivamente. Após filtração a vácuo, os materiais foram lavados com DMF, água, solução saturada de NaHCO₃, água e etanol 95%. Os materiais foram secos a 100°C por 1h em estufa e deixado esfriar em um dessecador. Para a análise do ganho de massa foi utilizado o método gravimétrico, determinando-se as massas das amostras secas antes e depois da reação e utilizando-se a expressão (4.4).

4.7. Estudo da hidrólise dos materiais obtidos em função do pH

A realização do estudo de hidrólise do material em função do pH foi realizado em um erlenmeyer de 250mL. Neste erlenmeyer foi colocado 250,0mg de **BTTE** e 100,0mL de uma solução de HCl a pH 1,0. A mistura foi agitada na mesa agitadora por 1h a temperatura ambiente e em seguida foi filtrada em funil raiado com papel de filtro pregueado e lavada com água destilada, solução saturada de NaHCO₃, água destilada e etanol 95%. O material foi seco em estufa a 100°C e esfriado em um dessecador. O procedimento acima foi repetido para tempos de 4 e 24h.

O BTTE foi avaliado em pH 2, 11, 12 e 14 conforme o procedimento descrito acima. A hidrólise da ligação éster foi avaliada qualitativamente através de espectroscopia na região do infravermelho.

4.8. Ensaios de adsorção

Os ensaios de adsorção de metais foram conduzidos pela mistura em meio heterogêneo dos materiais com as soluções dos metais. O ensaio de adsorção foi realizado em um erlenmeyer de 250mL. No erlenmeyer foi adicionado 50,0mg dos materiais modificados e 50,00mL da solução de metal a ser estudada e de concentração inicial conhecida. O pH da mistura foi ajustado com auxílio de soluções de NaOH e HCl (0,1-5M), exceto quando o metal era o Pb^{2+} onde se utilizava como ácido o HNO_3 (0,1-5M). Depois a mistura era agitada numa mesa agitadora pelo período de tempo estabelecido e filtrado em funil raiado com papel de filtro pregueado. A concentração dos metais foram avaliadas por espectrometria de absorção atômica e o teor de metal adsorvido por grama de material era determinada pelo princípio de conservação da massa utilizando-se a expressão abaixo:

$$q = \frac{V_{ali} \cdot (C_i - C_f)}{m_m} \quad (4.5)$$

Onde q é a adsorção de metal (mg) por massa de material (g), V_{ali} é o volume da alíquota de metal utilizada (mL), c_i é a concentração inicial do metal ($mg L^{-1}$), c_e é a concentração do metal após a adsorção ($mg L^{-1}$) e m_m é a massa de material utilizada (mg).

4.8.1. Ensaios de adsorção não competitivo

Os materiais foram adicionados a diferentes soluções em várias concentrações contendo apenas um dos seguintes metais: Cu^{2+} ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), Cd^{2+} ($CdCl_2 \cdot 2,5H_2O$), Pb^{2+} ($Pb(NO_3)_x \cdot H_2O$), Ca^{2+} ($CaCl_2$) e Mg^{2+} ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$). Para todos os materiais foram realizados estudos de cinética, pH e isoterma. A cinética foi realizada variando o tempo de 10 a 50 min em intervalos de 10min mantendo constantes o pH e a concentração inicial de metal. O estudo de pH foi realizado variando o pH da solução e mantendo constantes o tempo de contato e a concentração inicial do metal. Como os hidróxidos desses metais são pouco

solúveis foi necessário trabalhar numa faixa de pH onde não ocorreria a formação dos hidróxidos e a interferência da análise. Na Tabela 4.1 é observado a faixa de pH utilizada para cada metal com os respectivos valores do produto de solubilidade (K_{ps}). A isoterma de adsorção foi realizada variando a concentração inicial do metal e mantendo constantes o tempo de contato e o pH.

Tabela 4.1. Faixa de pH utilizada nos estudos de adsorção para cada metal e seu respectivo valor de K_{ps} .

Cátion Metálico	Faixa de pH	K_{ps}
Cu^{2+}	1,3 – 5,7	$4,8 \times 10^{-20}$
Cd^{2+}	1,6 – 6,6	$4,5 \times 10^{-15}$
Pb^{2+}	1,8 – 5,5	8×10^{-16}
Ca^{2+}	1,8 – 10,3	$6,5 \times 10^{-6}$
Mg^{2+}	2,6 – 8,7	$7,1 \times 10^{-12}$

Fonte: Adaptado e modificado de Harvey (2000).

Inicialmente o estudo de adsorção foi realizado com todos os materiais modificados (**CE**, **CTE**, **BE**, **BTE** e **BTTE**) para o Cu^{2+} com concentrações mostradas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Concentração de Cu^{2+} em $mg L^{-1}$ utilizado nos estudos de adsorção com todos os materiais.

Material	Cinética	pH	Isoterma
CE	130	130	70,0 - 110
CTE	150	150	50,0 - 150
BE	125	125	80,0 - 125
BTE	125	125	80,0 - 125
BTTE	100	100	70,0 - 110

O estudo completo com os demais metais foi realizado com a celulose modificada (**CTE**) e com o bagaço modificado (**BTTE**), pois estes apresentaram maior poder de adsorção. As concentrações dos metais que foram utilizadas para os estudos com a **CTE** foram mostradas na Tabela 4.3, enquanto que para o **BTTE** foram apresentadas na Tabela 4.4.

Tabela 4.3. Concentrações de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} em mg L^{-1} utilizadas nos estudos de adsorção com CTE.

Cátion Metálico	Cinética	pH	Isoterma
Cd^{2+}	200	200	70,0 – 210
Pb^{2+}	200	200	170 – 300
Ca^{2+}	75,0	75,0	30,0 – 75,0
Mg^{2+}	90,0	90,0	10,0 – 60,0

Tabela 4.4. Concentrações de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} em mg L^{-1} utilizadas nos estudos de adsorção com BTTE.

Cátion Metálico	Cinética	pH	Isoterma
Cd^{2+}	185	210	120 – 260
Pb^{2+}	300	225	225 – 350
Ca^{2+}	85,0	100	50,0 – 100
Mg^{2+}	90,0	90,0	30,0 – 80,0

4.8.2. Ensaio de adsorção competitiva

Os materiais foram misturados a soluções contendo Cu^{2+} ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$) e mais um dos seguintes metais: Cd^{2+} ($\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$), Pb^{2+} ($\text{PbNO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), Ca^{2+} (CaCl) e Mg^{2+} ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Nos ensaios foi estudado o comportamento da adsorção dos dois cátions pelos materiais CTE e BTTE em função do pH na faixa de 1,5 – 5,5. A concentração molar inicial dos dois metais foi à mesma em cada solução usada e alta o suficiente para que um dos cátions apenas já fosse o suficiente para que o material tivesse uma adsorção muito próxima de sua capacidade máxima. Este estudo tem o objetivo de determinar a seletividade de cada material para os cátions metálicos em relação ao Cu^{2+} e ao pH. Na Tabela 4.5 é possível observar as concentrações dos pares de cátions metálicos para cada material (Chen et al., 2006).

Tabela 4.5. Concentrações dos pares de cátions metálicos utilizados nos ensaios de adsorção competitiva para o CTE e BTTE.

Material	Concentração dos pares de cátions (mmol L ⁻¹)			
	Cu ²⁺ /Cd ²⁺	Cu ²⁺ /Pb ²⁺	Cu ²⁺ /Ca ²⁺	Cu ²⁺ /Mg ²⁺
CTE	1,76	1,41	1,74	2,44
BTTE	1,76	1,73	2,24	2,44

A seletividade em relação ao Cu²⁺ e ao pH foi determinada através do coeficiente de seletividade ($S_{Cu/M}$) que mede a relação entre a adsorção de um cátion metálico em relação ao Cu²⁺ em um determinado pH utilizando-se a expressão abaixo:

$$S_{Cu/M} = q_{Cu} / q_M \quad (4.6)$$

Onde $S_{Cu/M}$ é o coeficiente de seletividade entre o cátion metálico M e o Cu²⁺, q_{Cu} é a quantidade de Cu²⁺ adsorvida (mmol g⁻¹) e q_M é a quantidade do cátion metálico M adsorvida (mmol g⁻¹).

5. Resultados e discussão

A primeira parte deste trabalho foi constituída do tratamento do bagaço de cana e da celulose com hidróxido de sódio com o objetivo de transformar a forma alotrópica da celulose I em celulose II. A segunda parte foi constituída da modificação dos bagaços de cana e da celulose, tratados e não tratados com hidróxido de sódio, com o dianidrido do EDTA e foi verificada a variação da reatividade por este tratamento. O estudo de resistência à hidrólise foi realizado para os materiais produzidos. Em uma terceira parte do trabalho foram realizados estudos de adsorção do cátion Cu^{2+} em solução aquosa pelos novos materiais preparados a fim de avaliar a variação das habilidades de adsorção dos materiais pelo tratamento com NaOH. Com a celulose modificada e o bagaço modificado que obtiveram as melhores habilidades de adsorção para Cu^{2+} foram realizados estudos de adsorção para os cátions Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} . Em seguida, foram realizados estudos de competitividade entre esses cátions metálicos em relação ao íon Cu^{2+} .

5.1. Tratamento e caracterização da celulose e do bagaço de cana com hidróxido de sódio

O tratamento de fibras de natureza lignínica – celulósica com hidróxido é denominado mercerização e é muito utilizado na indústria têxtil, pois é obtida uma fibra de algodão com aspecto sedoso, e na indústria de polpa e celulose, pois o hidróxido de sódio ajuda na polpação das fibras retirando substâncias indesejáveis e melhora as propriedades mecânicas destas fibras (D'Almeida, 1981). Estas mudanças das propriedades físicas das fibras durante a mercerização ocorrem devido à transformação da forma alotrópica da celulose I em celulose II. Portanto a celulose e o bagaço de cana foram mercerizados com hidróxido de sódio e depois foram modificados juntamente com as celuloses e bagaço sem tratamento.

5.1.1. Tratamento e caracterização da celulose com hidróxido de sódio

A celulose (C) comercialmente disponível (3MM Whatman) foi tratada com hidróxido de sódio a temperatura ambiente para a mercerização das fibras celulósicas e obtenção da CT com 2,98% de perda de massa. Esta perda de massa foi devida à dissolução das cadeias de β -

celulose e γ -celulose durante a transformação da celulose I em celulose II (Oh et al., 2005). A β -celulose e γ -celulose estavam presentes no material inicial ou foram obtidos pela hidrólise das cadeias de α -celulose (D'Alemlida, 1981; Iovieva, 1996).

A determinação da forma alotrópica da celulose por difração de raios-X foi bem estudada, pois este polímero foi o primeiro a ser investigado por esta técnica em 1913, um ano depois de sua descoberta (Zugenmaier, 2001).

A difração de raios-X das celulosas antes e depois do tratamento com hidróxido de sódio é mostrada na Figura 5.1. O material C possui uma difração de raios-X típico de celulose I com picos em 2θ de $28,48^\circ$, $20,76^\circ$ e $18,68^\circ$ que são devidos aos planos cristalinos 002 , $10\bar{1}$ e 101 da celulose I respectivamente, enquanto que a curva de difração de raios-X da CT é típica de celulose II, pois possui picos em 2θ de $27,56^\circ$, $25,36^\circ$ e $15,1^\circ$ que são devidos aos planos cristalinos 002 , $10\bar{1}$ e 101 da celulose II respectivamente (Machado, 2000; Oh et al., 2005).

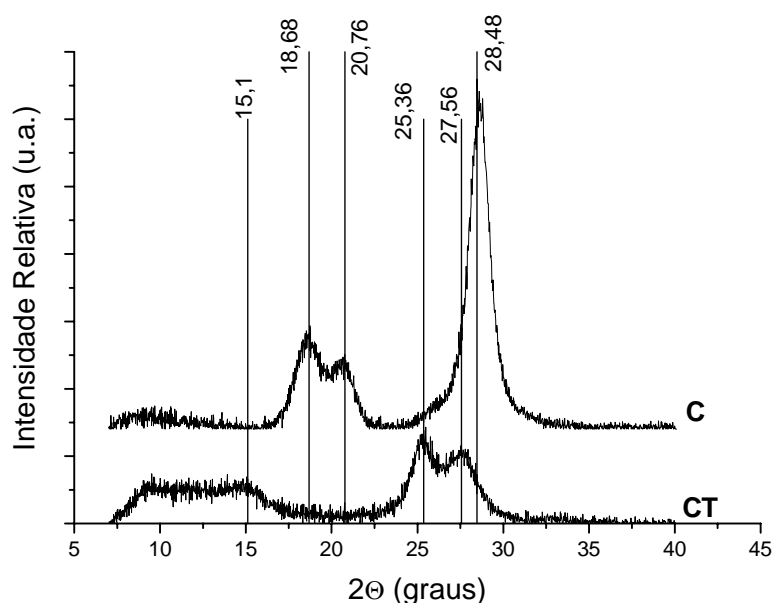


Figura 5.1. Difratograma de raios-X de C e CT.

Recentes desenvolvimentos tecnológicos tornaram a espectroscopia na região do infravermelho uma poderosa técnica para caracterização da estrutura cristalina dos polímeros, dentre eles a celulose. Várias bandas características, devido às interações intermoleculares na celulose, são especialmente sensíveis ao estado alotrópico do material e as bandas relacionadas com estas ligações sofrem deslocamentos dos números de ondas (Oh et al., 2005).

O espectro na região do infravermelho para as amostras de **C** e **CT** são mostradas na Figura 5.2. Após a mercerização, como já havia sido observado por Oh et al. (2005), ocorreram várias mudanças nas bandas que estão relacionadas com a quebra e a formação de novas ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxilas e acetais da celulose I para a celulose II. As principais mudanças na região do infravermelho são de 3446, 2901, 1431, 1376, 1282, 1236, 1202 e 897 cm^{-1} para 3348, 2892, 1421, 1371, 1278, 1227, 1200 e 894 cm^{-1} , respectivamente.

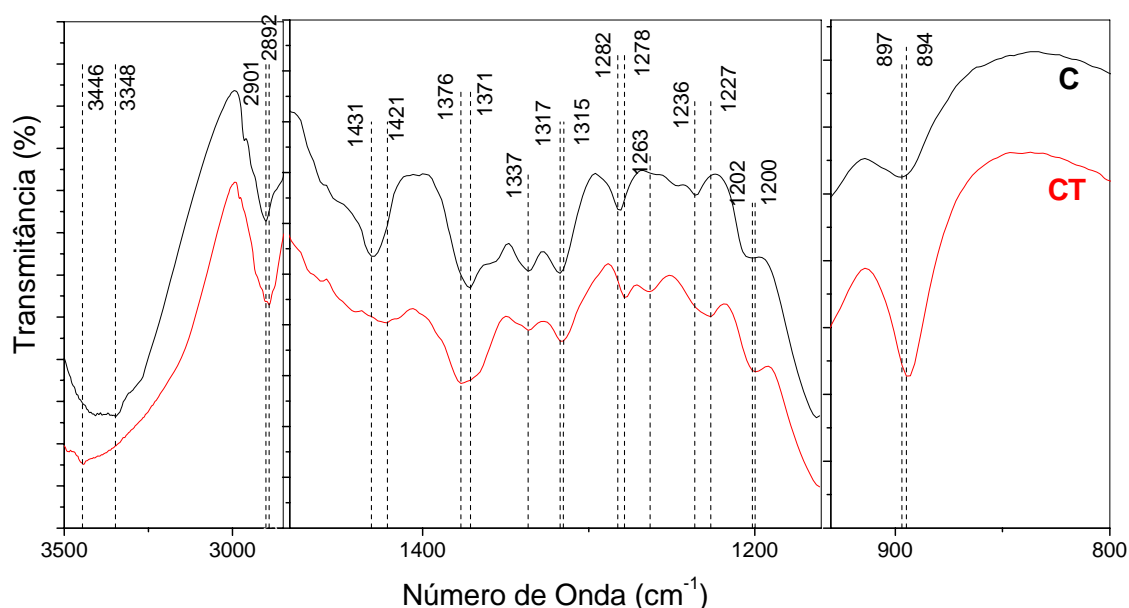


Figura 5.2. Espectro na região do infravermelho de **C** e **CT**

O efeito da estabilidade térmica pela mercerização da celulose foi analisado por análise termogravimétrica (TGA) das amostras **C** e **CT** que são mostradas na Figura 5.3. Segundo Ouajai e Shanks (2005), na TGA das celulosas foi observado dois estágios principais. O primeiro foi atribuído à eliminação de voláteis, como a água. Na amostra **C** este estágio ocorreu até 110°C com perda de massa de 4,1% e na amostra **CT** ocorreu até 121°C com perda de massa de 4,2%. O segundo foi atribuído à decomposição das cadeias poliméricas da celulose. Em **C** este estágio ocorreu entre 288 e 409°C com 77,1% de perda de massa enquanto que em **CT** ocorreu entre 296 e 409°C com 78,5% de perda de massa. As curvas de TGA mostram um pequeno aumento da estabilidade térmica proporcionada pela mercerização, pois foi observado que o início da degradação das cadeias poliméricas em **C** ocorreu em

temperaturas um pouco inferiores àquelas de **CT**, este efeito é devido provavelmente à modificação da estrutura cristalina de celulose I para celulose II.

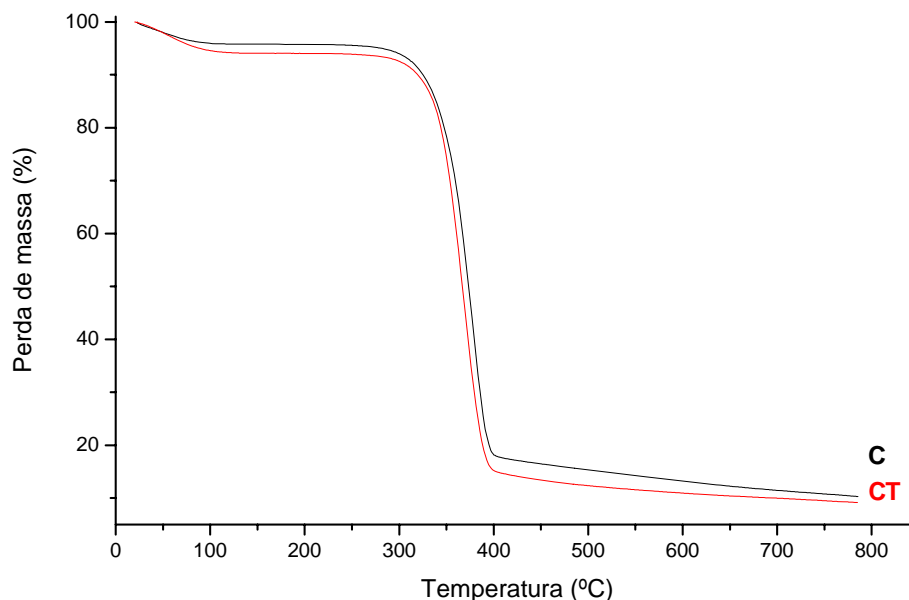


Figura 5.3. Análise termogravimétrica de **C** e **CT**.

5.1.2. Tratamento e caracterização do bagaço de cana com hidróxido de sódio

O bagaço de cana foi previamente pulverizado para obter um material mais fino e homogêneo. Em seguida, o bagaço foi lavado com água a 65°C por 1h para remoção de substâncias solúveis, que se encontram aderidas ao bagaço de cana, tais como: sacarose, glicídios de baixa massa molecular, como também remoção de sais inorgânicos, terra, adubo e outros resíduos agrícolas. Após o material foi purificado com extração por Soxhlet (solventes: hexano/etanol 1:1) durante 4h para a extração de substâncias de baixa polaridade, tais como: terpenos, ligninas, ceras, ácidos graxos, entre outros (Caraschi, 1997).

O bagaço moído e lavado (**B**) foi tratado com hidróxido de sódio para obter o **BT** com uma perda de massa de 52,6%. O **BT** foi tratado com hidróxido de sódio para obter o **BTT** com 14,5% de perda de massa em relação à **BT**. Os difratogramas de raios-X do **B**, **BT** e **BTT** são mostrados na Figura 5.4. O tratamento do **B** com hidróxido de sódio também provocou a transformação da celulose I em celulose II. O material **B** possui picos na difração de raios-X em 28,26° referentes ao plano cristalino 002 da celulose I, enquanto que na curva

de difração do **BT** e **BTT** apareceram picos em $27,56^\circ$ e $25,46^\circ$ devidos aos planos cristalinos 002 e $10\bar{1}$, respectivamente, da celulose II.

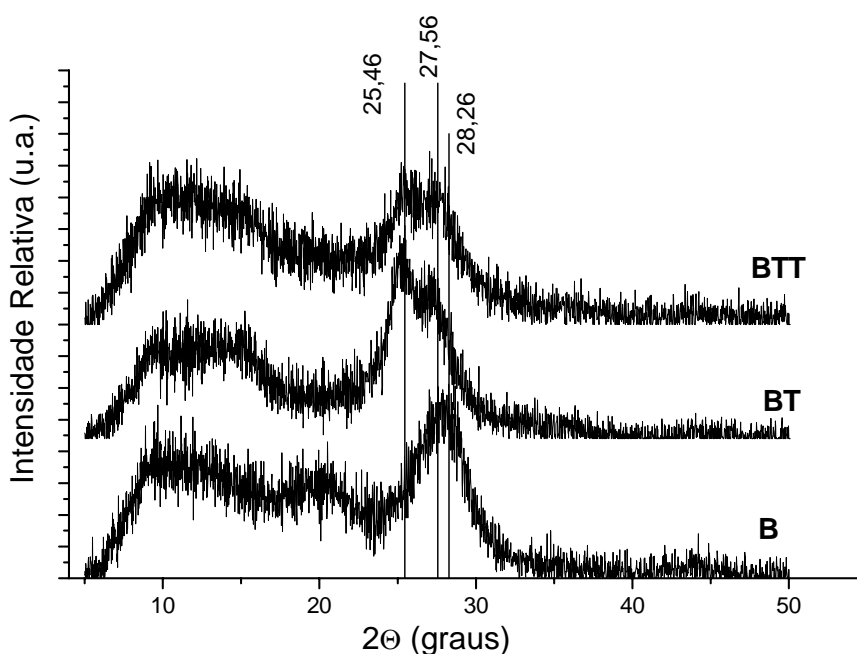


Figura 5.4. Difratograma de raios-X de **B**, **BT** e **BTT**.

A espectroscopia na região do infravermelho do **B**, **BT** e **BTT** é mostrada na Figura 5.5. O tratamento com hidróxido de sódio provocou mudanças nas bandas de por causa da transformação da celulose I em celulose II. As principais mudanças observadas na região do infravermelho são de 3411 , 1427 , 1323 , 1163 , 1059 e 1037 cm^{-1} para 3448 , 1421 , 1315 , 1159 , 1063 e 1022 cm^{-1} , respectivamente. Também foi observado que o tratamento do bagaço com o hidróxido de sódio provocou a dissolução de uma fração da lignina e da hemicelulose que foram os principais fenômenos responsáveis pela a perda de massa observada (López et al., 2000). Como já foi mencionado por Bilba e Ouensanga (1996), o tratamento com hidróxido de sódio provocou o desaparecimento da banda característica da lignina em 1604 cm^{-1} que corresponde à vibração da estrutura aromática, e o desaparecimento de outras bandas características da lignina e da hemicelulose em 1736 , 1514 e 1254 cm^{-1} que correspondem ao estiramento de carbonila de cetona, vibração estrutural e o estiramento C-O-C, respectivamente.

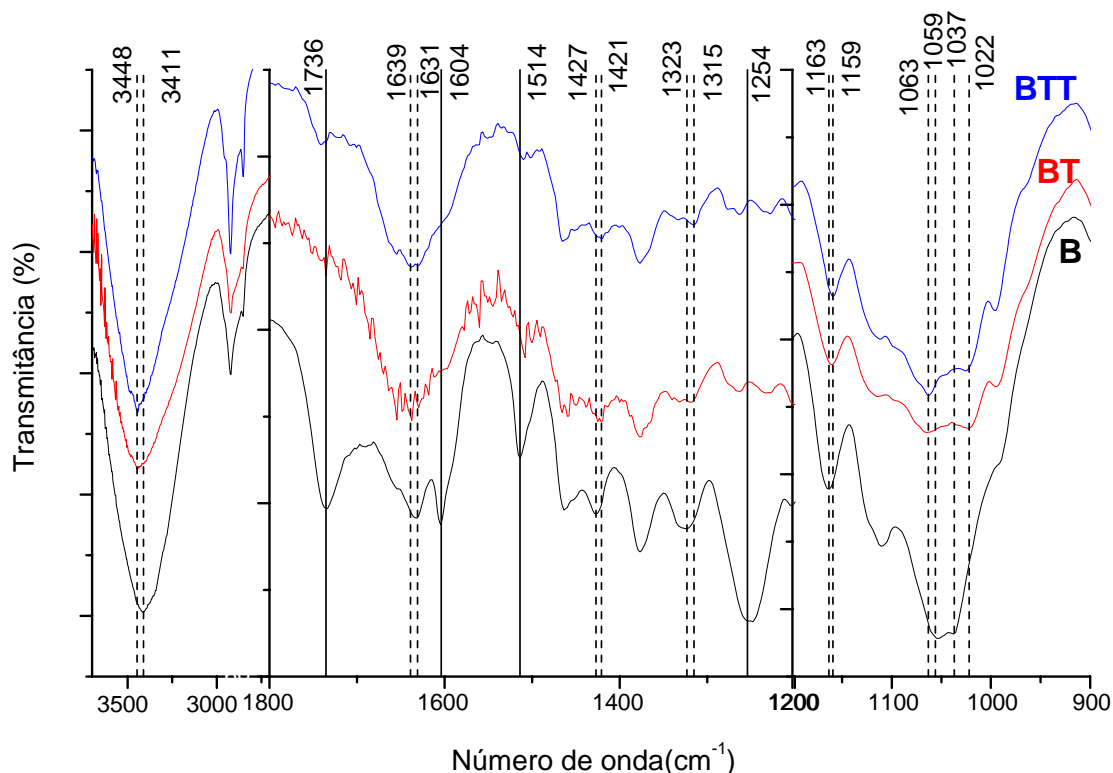


Figura 5.5. Espectro na região do infravermelho de **B**, **BT** e **BTT**.

Os dados da análise elementar do **B**, **BT** e **BTT** estão apresentados na Tabela 5.1. Observou-se que o material ao ser tratado com hidróxido de sódio, levou a diminuição da proporção de carbono de 43,98 para 38,49% e hidrogênio de 6,02 para 5,80%. Este fato ocorreu principalmente por causa da extração de compostos aromáticos provenientes da lignina do bagaço de cana. Foi possível observar também que o teor de nitrogênio no material aumentou após o tratamento de 0,13 para 0,21%. Este nitrogênio foi proveniente principalmente de proteínas contidas no bagaço de cana que devido sua alta massa molar não foram extraídas pelos tratamentos realizados.

Tabela 5.1. Análise elementar de **B**, **BT** e **BTT**.

Material	C(%)	H(%)	N(%)
B	43,98	6,02	0,13
BT	41,12	5,79	0,20
BTT	38,49	5,80	0,21

O efeito da estabilidade térmica pelo tratamento do bagaço de cana foi analisado por TGA e as curvas termogravimétricas do **B**, **BT** e **BTT** são mostradas na Figura 5.6. Nas

curvas de TGA foram observados dois estágios de perda de massa, o primeiro estágio corresponde à eliminação de voláteis. No **B** este estágio ocorreu até 109°C com 9,3% de perda de massa, no **BT** ocorreu até 124°C com 8,1% de perda de massa e no **BTT** ocorreu até 119°C com 3,4% de perda de massa. O segundo estágio corresponde à decomposição da lignina e dos carboidratos. No **B** este estágio ocorreu entre 268 e 400°C com 67,4% de perda de massa e no **BT** ocorreu entre 275 e 404°C com perda de massa de 61,7%. No **BTT** ocorreu entre 315 e 408°C com perda de massa de 76,1%. Os valores do intervalo de degradação e da perda de massa obtidos para o **BTT** são muito parecidos com os valores obtidos para **CT** cujo segundo estágio de degradação ocorreu entre 296 e 409°C com perda de massa de 78,5%. Este fato pode indicar que o **BTT** praticamente não contém mais lignina e nem hemiceluloses. As curvas de TGA mostraram que o tratamento do bagaço com NaOH aumentou a estabilidade térmica deste material. Segundo Lopez et al. (2000), este aumento da estabilidade térmica do bagaço pelo tratamento com NaOH é devido à eliminação da lignina e da hemicelulose e a mudança da forma alotrópica da celulose I para celulose II.

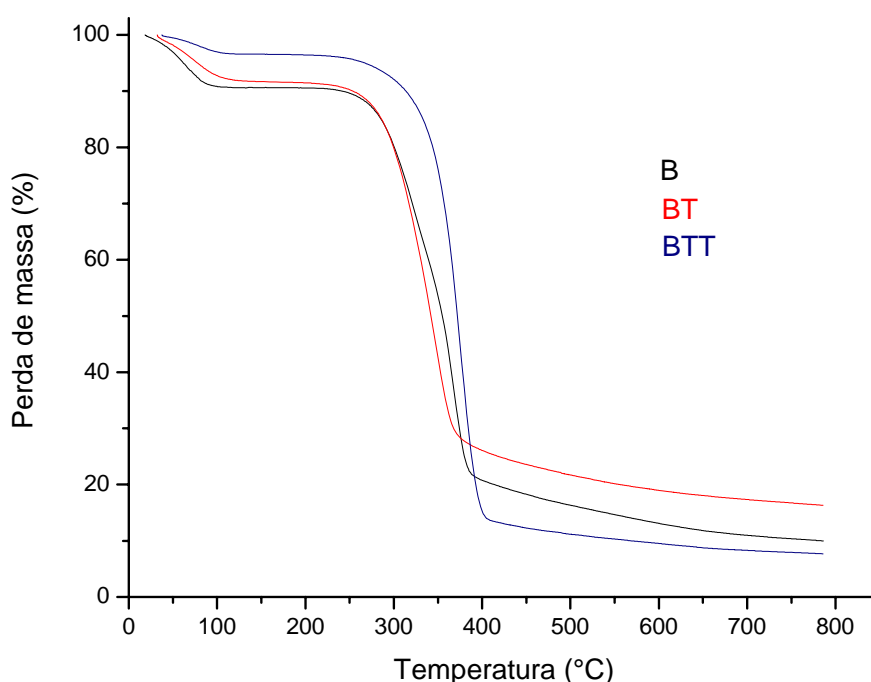
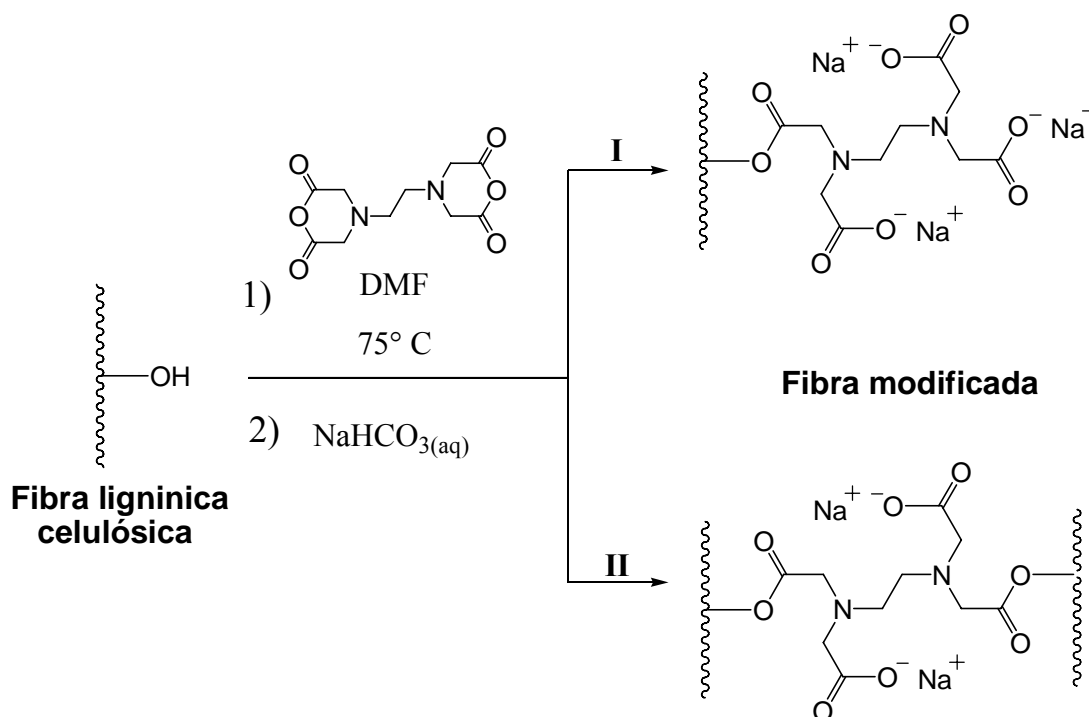


Figura 5.6. Análise termogravimétrica de **B**, **BT** e **BTT**.

5.2. Modificação e caracterização de C, CT, B, BT e BTT com o dianidrido do EDTA

5.2.1. Modificação de BTT com o dianidrido do EDTA

O **BTT** foi modificado com o dianidrido do EDTA em DMF a 75°C para a esterificação de hidroxilas contidas no bagaço, como é mostrado no Esquema 5.1. Devido ao fato do dianidrido do EDTA ser uma substância bifuncional existe uma grande tendência de que a reação com a matriz lignínica – celulósica ocorra com dois grupos hidroxilas, simultaneamente, formando ligações cruzadas ou intermoleculares. Na rota II do Esquema 5.1 é mostrado esta tendência da formação de ligações cruzadas e intermoleculares, enquanto que na rota I a reação com um único grupo hidroxila, como era pretendido. Porém em qualquer das duas rotas em que as reações ocorrerem haverá à liberação de funções carboxilatos e a introdução de funções aminas no material modificado.



Esquema 5.1. Introdução do dianidrido do EDTA as fibras lignínicas – celulósicas.

Inicialmente foi realizado um estudo cinético de introdução do dianidrido do EDTA no **BTT**. Este estudo teve como objetivo a verificação do tempo mínimo de reação para que ocorresse a maior introdução do EDTA no **BTT**. O **BTT** foi modificado com o dianidrido do

EDTA em DMF em intervalos de tempo de 6, 12, 24 e 48h. Após filtração, lavagem e secagem, o ganho de massa do **BTT** modificado com EDTA (**BTTE**) foi verificado para determinar o quanto foi introduzido. A Tabela 5.2 mostra os resultados encontrados para este estudo.

Tabela 5.2. Resultados obtidos na cinética da reação do **BTT** com o dianidrido do EDTA.

Tempo(h)	Ganho de massa(%)
6	24,2
12	39,9
24	45,1
48	42,8

A Figura 5.7 mostra a evolução do ganho de massa da reação em função do tempo de reação.

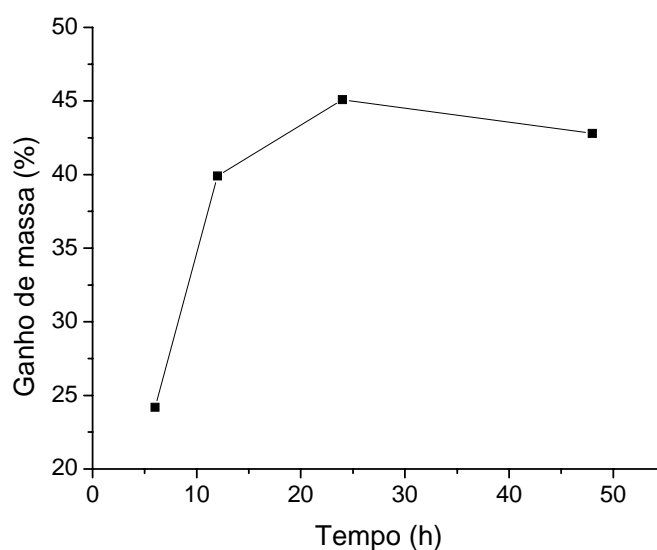


Figura 5.7. Cinética de introdução do dianidrido do EDTA no **BTT**.

Através deste estudo foi observado que o ganho de massa aumenta com o aumento do tempo de modificação de **BTT** com o dianidrido do EDTA até chegar a um máximo em 24h. Os resultados ainda indicam que depois de 24h o sistema começa a perder massa provavelmente devido à formação de ligações cruzadas ou intermoleculares, como mostrado na rota II do Esquema 5.1.

Em seguida foi realizado um estudo em função da quantidade de equivalentes em massa do dianidrido do EDTA. Este estudo tem o objetivo de verificar qual o mínimo de

regentes que eram necessários para obter o material mais modificado com EDTA. Para este estudo, o **BTT** foi modificado por 24h com o dianidrido do EDTA com 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 5,0 equivalentes em massa do dianidrido do EDTA em relação ao **BTT** em DMF. Após filtração, lavagem e secagem, o ganho de massa do **BTTE** foi verificado para determinar o quanto foi introduzido. A Tabela 5.3 mostra os resultados encontrados para este estudo.

Tabela 5.3. Resultados obtidos no estudo em função do número de equivalentes de EDTA para a obtenção do **BTTE**.

Equivalentes em massa do dianidrido do EDTA em relação ao BTTE	Ganho de massa (%)
0,5	39,0
1,0	42,9
1,5	44,3
2,0	44,8
3,0	45,1
5,0	45,1

Observa-se na Figura 5.8 a evolução do ganho de massa da reação em função da quantidade de equivalentes do dianidrido do EDTA.

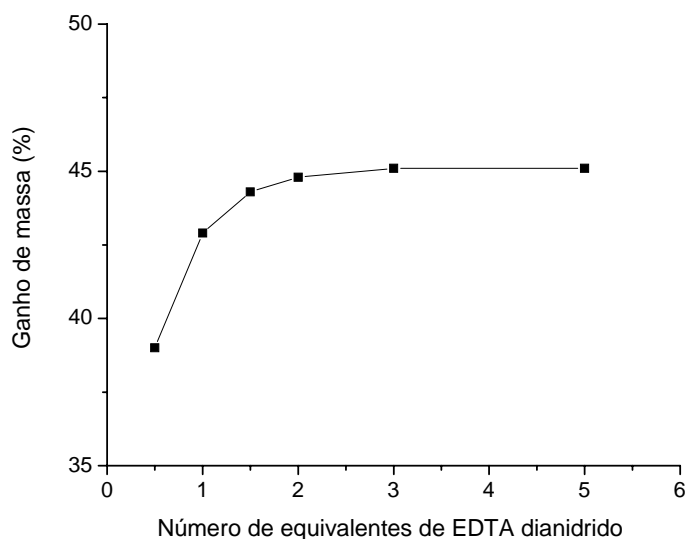


Figura 5.8. Estudo do ganho de massa em função da quantidade de equivalentes em massa do dianidrido do EDTA na obtenção de **BTTE**.

Com estes dois estudos foi possível concluir as melhores condições de reação, portanto foi realizada uma reação com 5g de **BTT** com 15g do dianidrido do EDTA (3 equivalentes em massa) em 210mL de DMF durante 24h a 75°C. Depois de filtrado, lavado e secado o **BTTE** foi obtido com um ganho de massa de 41,2%. Estas mesmas condições de modificação foram utilizadas para a introdução do dianidrido do EDTA em **C**, **CT**, **B** e **BT**.

5.2.2. Caracterização do BTTE

A esterificação de **BTT** com o dianidrido do EDTA foi caracterizada por espectroscopia na região do infravermelho, análise elementar e análise termogravimétrica.

5.2.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de **BTTE** e **BTT** são mostrados na Figura 5.9. Observa-se no espectro de **BTTE** em relação ao **BTT** o aparecimento de duas bandas fortes em 1743 e 1406 cm^{-1} , atribuídas à deformação axial de C=O de éster e à deformação axial simétrica do carboxilato respectivamente; e o aumento da intensidade da banda em 1631 cm^{-1} relativo à deformação axial assimétrica do carboxilato. Estas bandas comprovam a introdução no **BTT** do dianidrido do EDTA e a liberação de funções carboxilatos.

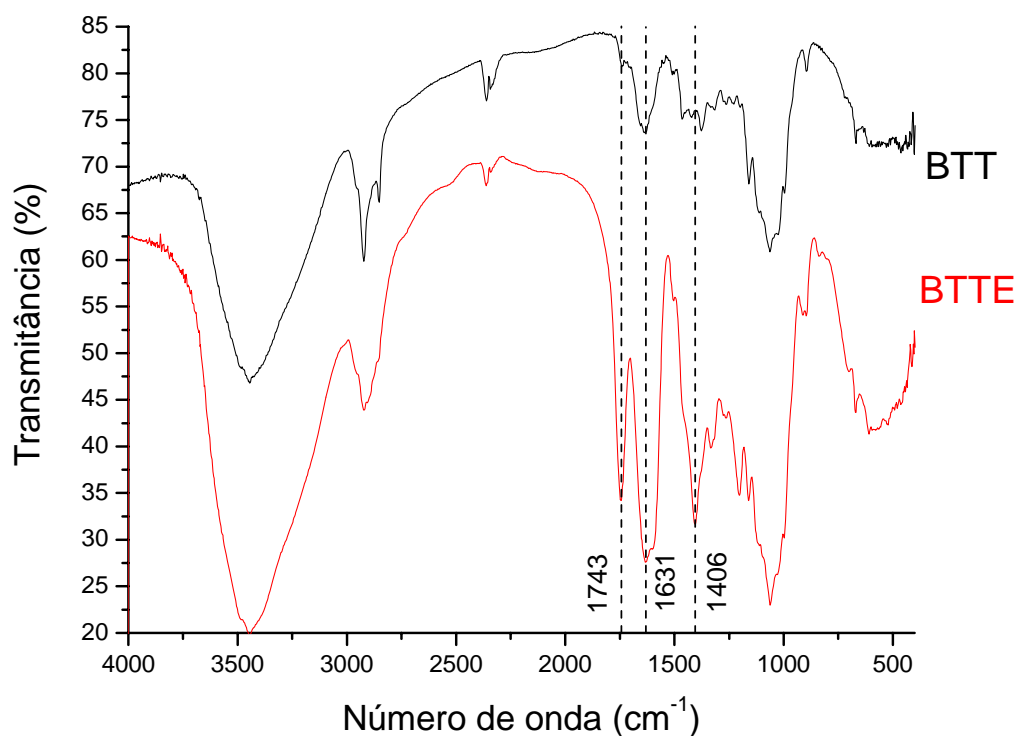


Figura 5.9. Espectro na região do infravermelho de **BTT** e **BTTE**.

5.2.2.2. Análise elementar

Os dados referentes a análise elementar de **BTT** e **BTTE** estão apresentados na Tabela 5.4. Observa-se um aumento considerável no teor de nitrogênio após a esterificação. Este fato também colabora para comprovar a introdução do dianidrido do EDTA ao **BTT** com a incorporação de funções aminas no material modificado **BTTE**.

Tabela 5.4. Análise elementar de **BTT** e **BTTE**.

Material	C(%)	H(%)	N(%)
BTT	38,49	5,80	0,21
BTTE	38,95	5,95	3,09

5.2.2.3. Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica do **BTT** e **BTTE** é apresentada na Figura 5.10. A curva de TGA do **BTTE** apresentou duas etapas de degradação cuja primeira é devido à presença de voláteis. Esta etapa ocorreu até 120°C com perda de massa de 11,3%. Na segunda etapa ocorreu a degradação da cadeia lateral introduzida no **BTTE**, da lignina residual e dos carboidratos. Esta etapa ocorreu entre 240 e 345°C com perda de massa de 44,3%. Observa-se que a resistência térmica do **BTTE** diminuiu em relação ao **BTT**, onde a segunda etapa ocorreu entre 315 a 408°C com perda de massa de 76,1%. A perda de resistência térmica pode ser explicada pela introdução do EDTA como cadeia lateral no **BTTE**, pois isto aumenta o espaço entre as cadeias poliméricas diminuindo consideravelmente estas forças intermoleculares e a cristalinidade do material. Foi possível observar também que a massa residual do **BTTE** é superior a do **BTT**. Isto provavelmente ocorreu devido ao maior teor de inorgânicos existentes no **BTTE** por causa da presença de carboxilatos de sódio. Estes fatos também corroboram para comprovar a introdução de EDTA no **BTT**.

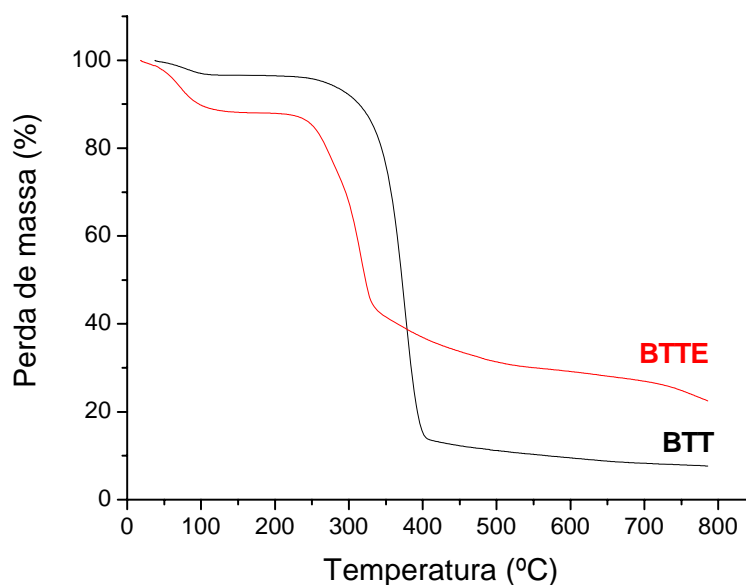


Figura 5.10. Análise termogravimétrica de **BTT** e **BTTE**.

5.2.3. Modificação e caracterização dos bagaços **B** e **BT** e das celuloses **C** e **CT** com o dianidrido do EDTA

A introdução do dianidrido do EDTA ao **B**, **BT**, **C** e **CT** foram realizadas nas mesmas condições utilizadas para a síntese do **BTTE**. Os materiais foram misturados com 3 equivalentes em massa do dianidrido do EDTA em DMF durante 24h a 75°C, como mostrado no Esquema 5.1 (pagina 59). Depois de filtrado, lavado e secado, a **CE** e **CTE** que foram obtidos a partir da **C** e **CT** e com um ganho de massa de 22,1 e 28,2%, respectivamente, enquanto que o **BE** e **BTE** que foram obtidos a partir do **B** e **BT** e com um ganho de massa de 50,7 e 36,7%, respectivamente. A caracterização do **BE**, **BTE**, **CE** e **CTE** foram realizadas usando espectroscopia na região do infravermelho e análise elementar.

5.2.3.1. Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros na região do infravermelho de **BE**, **BTE**, **CE** e **CTE** em relação ao **B**, **BT**, **C** e **CT** são mostrados nas Figuras 5.11 a 5.14, respectivamente. Observa-se que nos materiais modificados **BE**, **BTE**, **CE** e **CTE** ocorreu o aparecimento ou aumento de bandas fortes em $1741-1747\text{cm}^{-1}$ atribuída à deformação axial de C=O de éster, em 1633cm^{-1} atribuída à deformação axial assimétrica do carboxilato e em $1402-1408\text{cm}^{-1}$ atribuída à deformação axial simétrica do carboxilato. Estas bandas comprovam a presença dos dois tipos de funções carbonilas, o éster e o carboxilato, comprovando assim a introdução nos materiais **B**, **BT**, **C** e **CT** do dianidrido do EDTA e a liberação de funções carboxilatos.

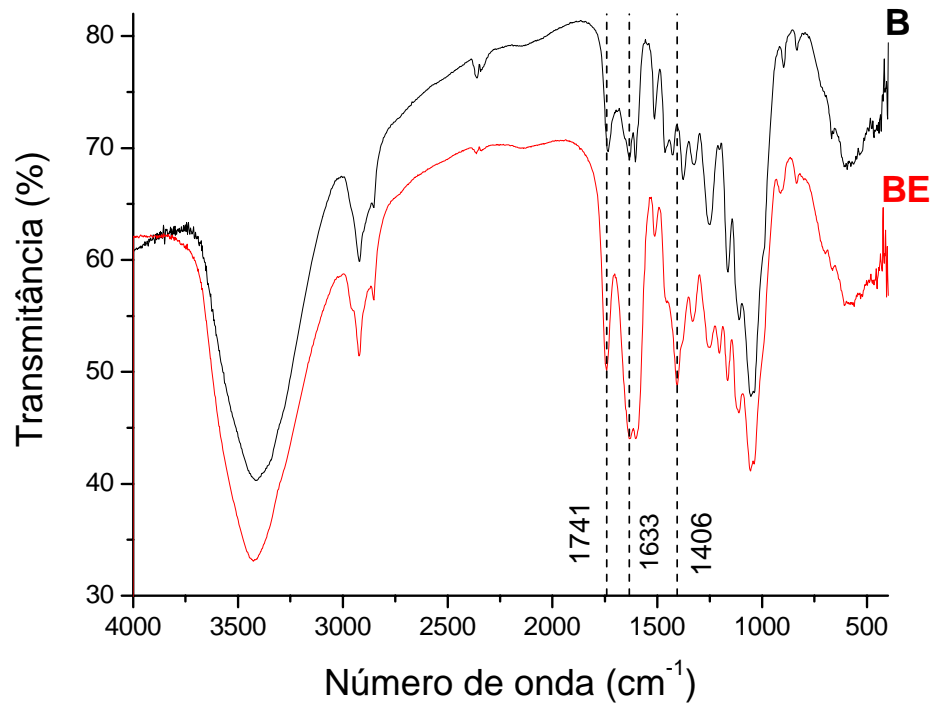


Figura 5.11. Espectro na região do infravermelho de **B** e **BE**.

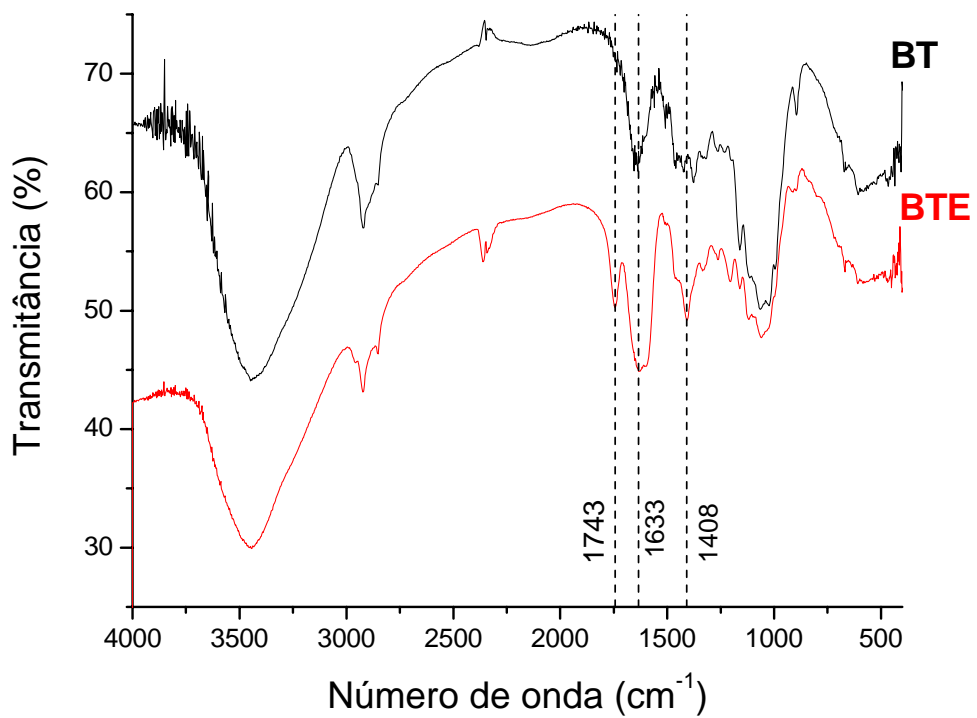


Figura 5.12. Espectro na região do infravermelho de **BT** e **BTE**.

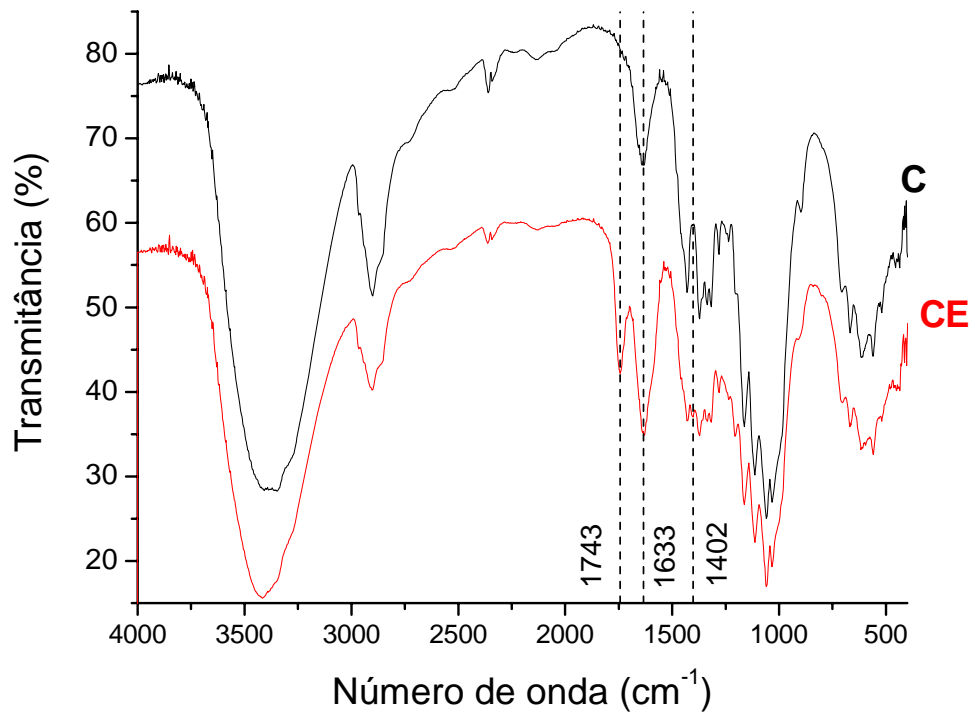


Figura 5.13. Espectro na região do infravermelho de C e CE.

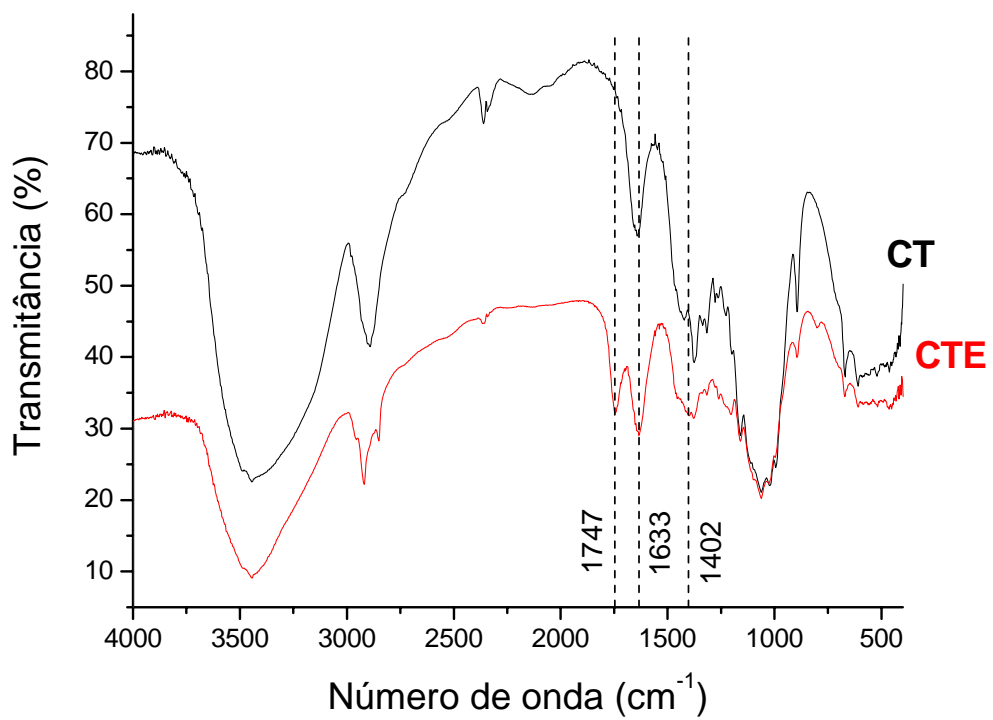


Figura 5.14. Espectro na região do infravermelho de CT e CTE.

5.2.3.2. Análise elementar

Os dados referentes a análise elementar de todos os materiais estão apresentados na Tabela 5.5. Observa-se um aumento considerável no teor de nitrogênio após a esterificação com EDTA. Este fato também colabora para comprovar a introdução do dianidrido do EDTA ao **B**, **BT**, **BTT**, **C** e **CT** com a incorporação das funções aminas.

Através da análise elementar foi possível observar que o teor de nitrogênio nos materiais mercerizados e modificados é maior que nos materiais modificados e sem mercerização. Isto indica que a reatividade dos materiais mercerizados frente à reação com o dianidrido do EDTA é maior do que os materiais não mercerizados. Segundo Ass et al. (2006), a mudança da celulose I para celulose II provoca um aumento na área superficial dos materiais e torna os grupos hidroxilas mais acessíveis para reagirem. Este fato pode explicar o aumento da incorporação do EDTA nos materiais mercerizados em relação aos materiais não mercerizados.

Tabela 5.5. Análise elementar de todos os materiais.

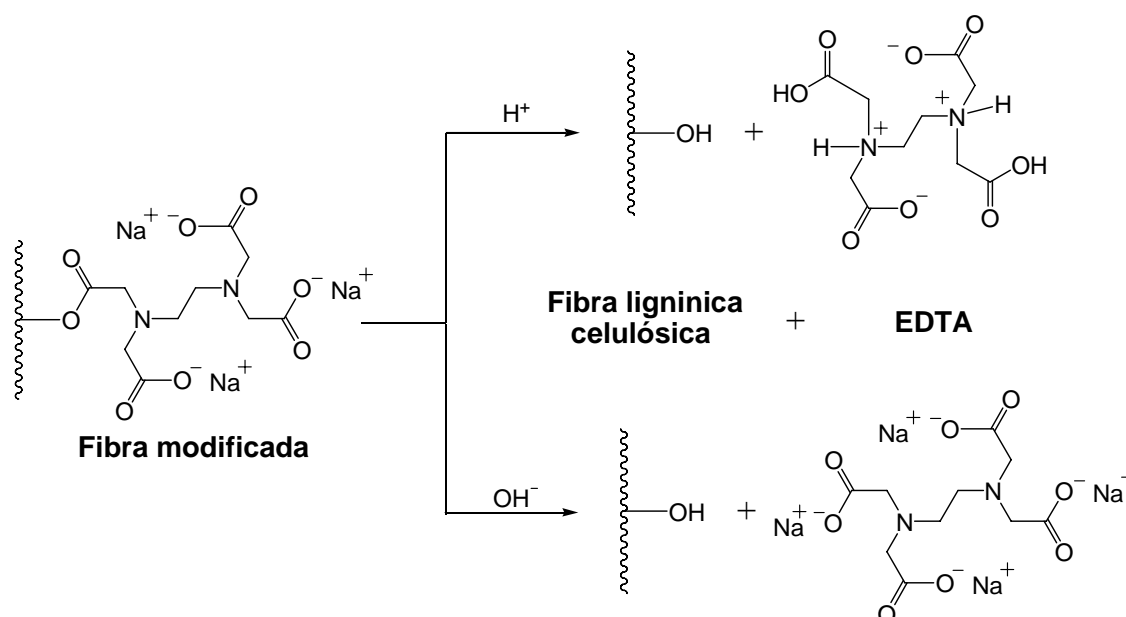
Material	C(%)	H (%)	N(%)
B	43,98	6,02	0,13
BE	39,93	4,55	2,32
BT	41,12	5,79	0,20
BTE	36,18	5,12	2,62
BTT	38,49	5,80	0,21
BTTE	38,95	5,95	3,09
C	44,44	6,17	0,00
CE	37,66	5,56	0,88
CT	44,44	6,17	0,00
CTE	38,43	6,09	1,78

5.3. Estudo da hidrólise dos materiais obtidos em função do pH

Todos os materiais foram modificados com o dianidrido do EDTA através de reações de esterificação, este fato pode ser observado nos espectros na região do infravermelho das fibras modificadas (Figuras 5.9, 5.11-5.14). Segundo a literatura, os grupos ésteres são os mais sensíveis ao pH dentro dessas matrizes lignínica - celulósica modificadas, pois podem sofrer hidrólise ácida para a formação de ácido carboxílico e álcool correspondentes ou

hidrólise alcalina, também denominada de saponificação, para a obtenção de álcool e de carboxilato correspondente (Solomons, Fryhle, 2002).

O estudo da hidrólise da função éster dos materiais produzidos em função do pH foi realizado através de uma cinética de contato entre o **BTTE** e soluções em pH 1; 2; 11; 12 e 14. O material obtido após este processo, foi submetido a análise na região do infravermelho, onde foi possível detectar a presença da função éster. O Esquema 5.2 mostra a provável reação de hidrólise ácida e básica para os materiais modificados.



Esquema 5.2. Reação de hidrólise dos materiais modificados em pH ácido e alcalino.

A Figura 5.15 e 5.16 mostra os espectros na região do infravermelho do **BTTE** após 0, 1, 4 e 24h de contato com uma solução ácida em pH igual a 1 e 2, respectivamente. Observa-se que no espectro, Figura 5.16, do material oriundo da cinética realizada em pH=2, não ocorreu diferenças consideráveis, portanto a ligação éster não foi hidrolisada nestas condições durante 24h. Por outro lado, a cinética realizada em pH=1, Figura 5.15, mostra apenas um pequeno decréscimo na banda em 1743cm^{-1} com 24h de contato, provavelmente, o material nessas condições começará a ter a ligação éster hidrolisada somente depois de 24h de contato.

Segundo Solomons, Fryhle (2002), os fatores estéricos afetam intensamente a velocidade das hidrólises de ésteres catalisadas por ácidos. Como a fibras modificadas possuem o grupo éster ligado a um polímero, o efeito estérico reduz significativamente a velocidade de hidrólise. Isto é uma grande vantagem para estes materiais uma vez que a

maioria dos cátions metálicos só existe em solução em pH ácido, pois em pH alcalino as maiorias dos cátions irão formar hidróxidos insolúveis.

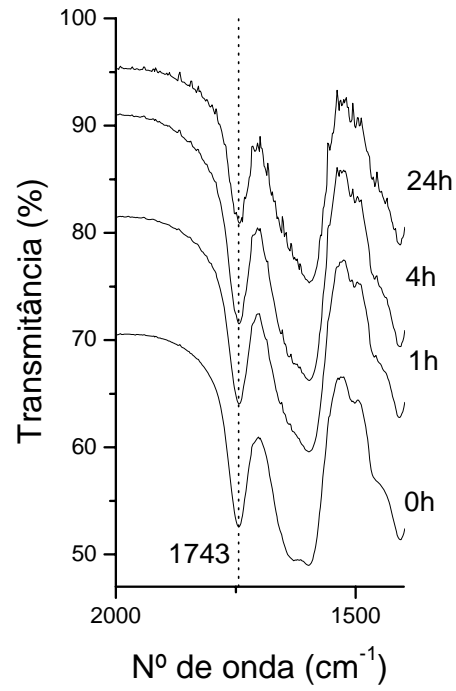


Figura 5.15. Espectro na região do infravermelho da cinética do **BTTE** com solução de pH=1.

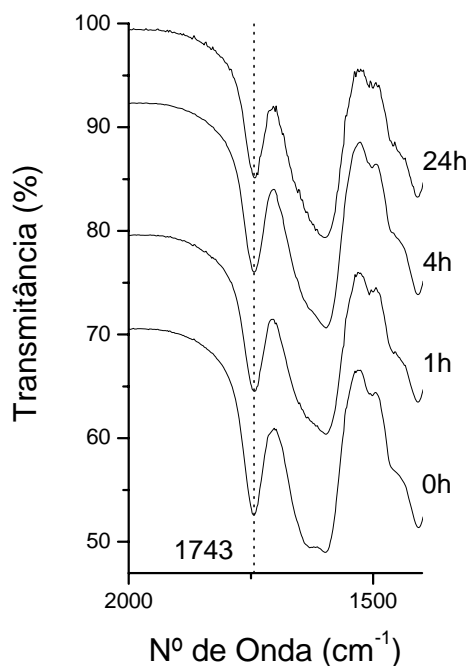


Figura 5.16. Espectro na região do infravermelho da cinética do **BTTE** com solução de pH=2.

Observa-se nas Figuras 5.17, 5.18 e 5.19 os espectros na região do infravermelho do **BTTE** após 0, 1, 4 e 24h de contato com uma solução alcalina em pH igual a 11, 12 e 14, respectivamente. Foi observado no espectro do material oriundo da cinética realizada em pH=11, Figura 5.17, que a banda em 1743cm^{-1} diminui com o tempo de contato. Provavelmente, o processo de hidrólise será eficiente após 24 h de contato. Foi observado no espectro do material oriundo da cinética realizada em pH=12, Figura 5.18, que a hidrólise da ligação éster inicia-se a partir de 1h de contato e em 24h a hidrólise já está completa, visto que não há mais banda na região de 1743cm^{-1} . Foi observado no espectro do material oriundo da cinética realizada em pH=14, Figura 5.19, que após 1h de contato já não existe mais banda na região de 1743cm^{-1} o que indica que a hidrólise alcalina da ligação éster foi completa com menos de 1h de contato.

Conclui-se que o **BTTE** é sensível à hidrólise alcalina e este processo é irreversível. Este fato pode ser justificado em virtude do carboxilato formado ser pouco reativo para a substituição nucleofílica, devido a efeitos de ressonância (Solomons, Fryhle, 2002). Estes resultados obtidos para **BTTE** podem ser aplicados para **CE**, **CTE**, **BE** e **BTE**.

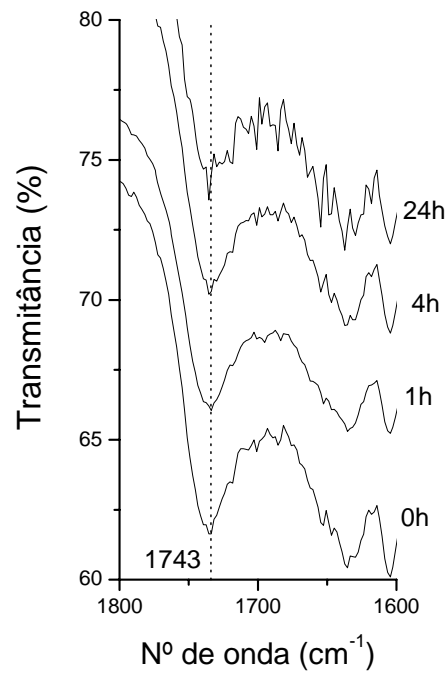


Figura 5.17. Espectro na região do infravermelho da cinética do **BTTE** com solução de pH=11.

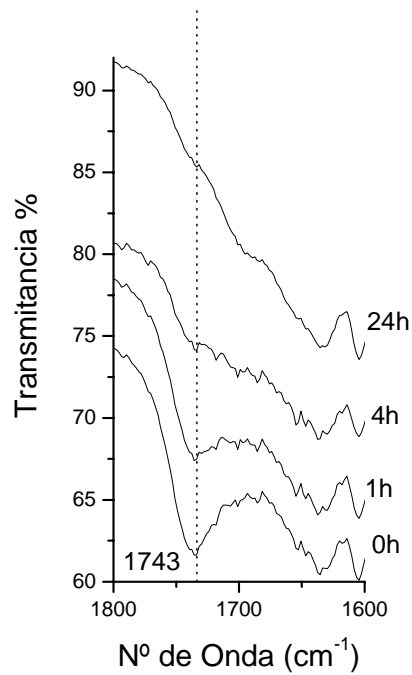


Figura 5.18. Espectro na região do infravermelho da cinética do **BTTE** com solução de pH=12.

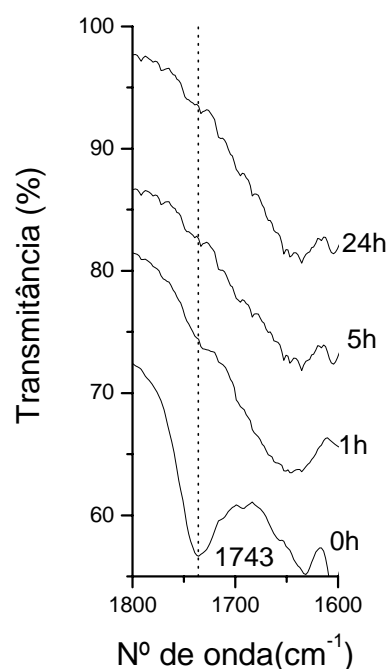


Figura 5.19. Espectro na região do infravermelho da cinética do **BTTE** com solução de pH=14.

5.4. Estudo de adsorção de Cu^{2+} por CE, CTE, BE, BTE e BTTE

O estudo das propriedades de adsorção pelos materiais **CE**, **CTE**, **BE**, **BTE** e **BTTE** foram realizados para o Cu^{2+} . Inicialmente foi realizada uma cinética com o objetivo de determinar o tempo em que o sistema entra em equilíbrio. Em seguida, foi realizado um estudo em função do pH com o objetivo de observar o comportamento da adsorção com a variação do pH. Por ultimo foi realizado uma isoterma de adsorção com o objetivo de determinar a capacidade de adsorção dos materiais e por qual mecanismo a adsorção foi realizada.

5.4.1. Cinética de adsorção de Cu^{2+}

A cinética de adsorção de Cu^{2+} pelos materiais **CE**, **CTE**, **BE**, **BTE** e **BTTE** foi realizado mantendo a massa inicial de adsorvente, concentração inicial de Cu^{2+} e pH da solução constantes e variando o tempo de contato entre os materiais e a solução. Após

filtração, a concentração final de cobre foi avaliada por espectrometria de absorção atômica (AAS) e a quantidade de cobre adsorvida foi determinada através do princípio de conservação da massa.

Os resultados da cinética de adsorção de Cu^{2+} estão apresentados na Tabela 5.6 e na Figura 5.20 para todos os materiais modificados. Pelos gráficos da Figura 5.20 foi possível concluir que o tempo necessário para que o sistema entre em equilíbrio para todos os materiais é inferior a 10 min. A partir deste resultado, os demais estudos de adsorção de Cu^{2+} foram realizados para estes materiais com um tempo constante de 30min para garantir o estabelecimento do equilíbrio dos sistemas.

Tabela 5.6. Resultado da cinética de adsorção de Cu^{2+} pelos materiais modificados.

Tempo (min)	Quantidade de Cu^{2+} adsorvida (mg g^{-1})				
	CE	CTE	BE	BTE	BTTE
10	32,8	43,0	45,6	54,1	69,8
20	36,0	41,1	45,5	54,0	69,7
30	35,4	42,1	45,1	53,5	69,1
40	34,2	43,4	47,3	56,2	72,5
50	36,6	41,9	45,9	54,5	70,3

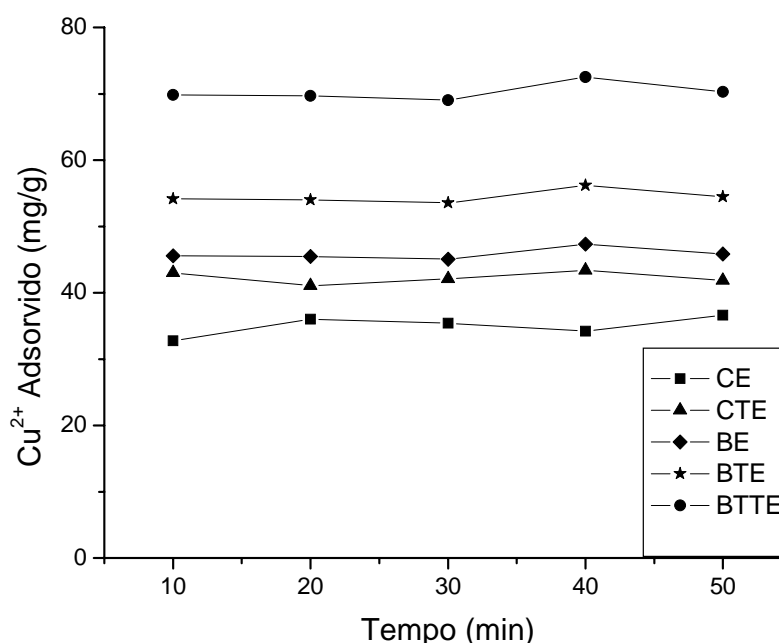


Figura 5.20. Cinética de adsorção de Cu^{2+} pelos materiais modificados.

5.4.2. Estudo de adsorção de Cu^{2+} por todos os materiais modificados em função do pH

O estudo de adsorção de Cu^{2+} em função do pH pelos materiais **CE**, **CTE**, **BE**, **BTE** e **BTTE** foi realizado mantendo a massa inicial de adsorvente, concentração inicial de Cu^{2+} e o tempo de contato da solução constantes e variando o pH da solução. Após filtração, a concentração final de cobre foi avaliada por AAS e a quantidade de cobre adsorvida foi determinada através do princípio de conservação da massa.

A adsorção de cátions metálicos em soluções aquosas depende do pH, pois o pH afeta o grau de ionização das espécies como as características da superfície do adsorvente, por causa da capacidade dos materiais modificados em adsorver prótons (Ayyappan et al., 2005). Portanto foi realizado um estudo em função do pH e os valores obtidos para o **BE**, **BTE** e **BTTE** e a **CE** e **CTE** são apresentados nas Tabelas 5.7 e 5.8, respectivamente, e na Figura 5.21.

Tabela 5.7. Resultado da adsorção de Cu^{2+} em função do pH para os bagaços modificados.

Quantidade de Cu^{2+} adsorvido (mg g^{-1})					
pH	BE	pH	BTE	pH	BTTE
1,60	38,6	1,61	34,6	1,28	44,7
2,15	44,3	2,09	42,4	2,00	49,2
2,71	50,2	2,75	48,2	3,16	60,2
3,38	57,1	3,45	62,0	4,60	71,9
4,48	63,8	5,28	76,9	5,59	78,9

Tabela 5.8. Resultado da adsorção de Cu^{2+} em função do pH para as celulosas modificadas.

Quantidade de Cu^{2+} adsorvido (mg g^{-1})			
pH	CE	pH	CTE
1,43	25,8	1,64	18,0
1,87	35,7	1,97	19,9
2,26	42,1	3,09	34,2
3,52	42,5	3,66	39,3
5,06	49,3	5,70	53,5

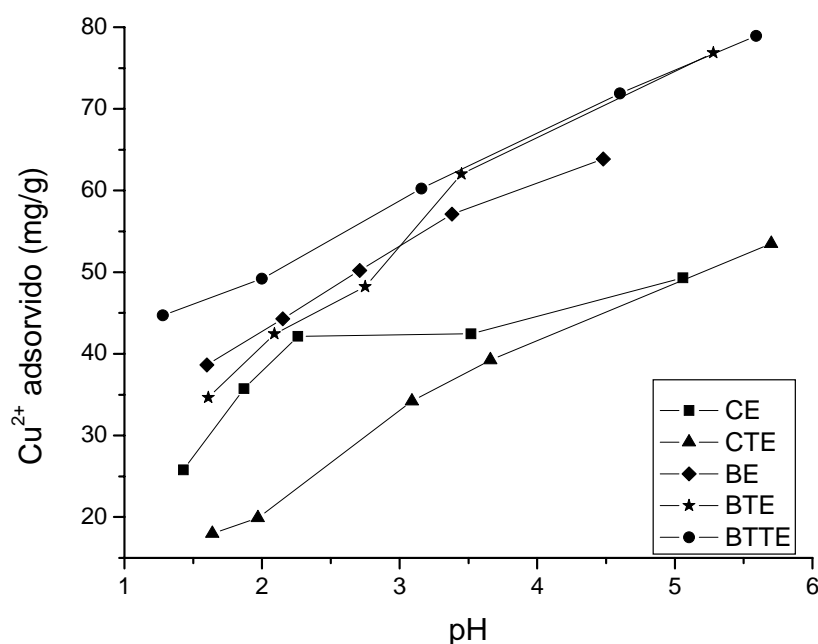
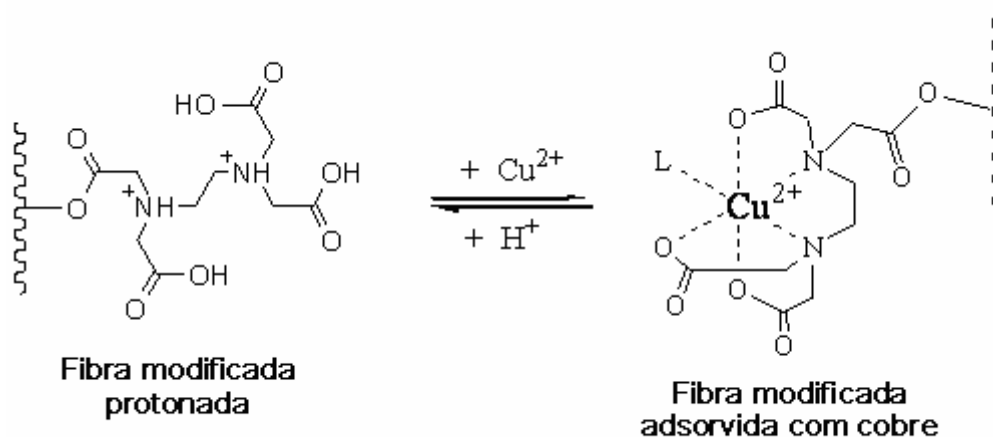


Figura 5.21. Adsorção de Cu^{2+} em função do pH pelos materiais modificados.

Observa-se através dos gráficos registrados na Figura 5.21 que a adsorção de Cu^{2+} diminui com a redução do pH para todos os materiais, devido à competição na adsorção entre o próton e o íon Cu^{2+} , conforme mostrado no Esquema 5.3. Porém, mesmo assim ocorreu uma adsorção significativa nos valores de pH mais ácidos, isto se deve provavelmente a uma alta constante de estabilidade entre o Cu^{2+} e o material, devido ao efeito quelato proporcionado pelas várias funções ainda presentes do EDTA introduzido. Por outro lado, não foi observado uma tendência na adsorção de Cu^{2+} por todos os materiais de estabilizar ou formar um patamar, o que torna evidente que os sítios de adsorção dos materiais ainda não estão saturados com o Cu^{2+} , conclui-se que ainda deva ter sítios de adsorção protonados. Com base nestes resultados foram realizadas duas isotermas de adsorção, uma em $\text{pH}=5,3$, com o objetivo de encontrar a capacidade máxima de adsorção do material sem que ocorra a precipitação do metal, e outra em $\text{pH}=3,0$, com o objetivo de observar o comportamento do material em uma solução com características mais próximas dos efluentes industriais.



Esquema 5.3. Equilíbrio entre o cobre e o próton pelos materiais modificados.

5.4.3. Isoterma de adsorção de Cu^{2+} para todos os materiais modificados

As isotermas de adsorção são diagramas que mostram a variação da concentração em equilíbrio do adsorbato em solução e no adsorvente a temperatura constante (Corti, 2004). A isoterma de adsorção de Cu^{2+} pelos materiais **CE**, **CTE**, **BE**, **BTE** e **BTTE** foi realizada mantendo a massa inicial de adsorvente, o pH e o tempo de contato da solução constantes e variando a concentração inicial da solução. Após filtração, a concentração final de cobre foi avaliada por AAS e a quantidade de cobre adsorvida foi determinada através do princípio de conservação da massa. Os resultados dos bagaços modificados e das celuloses modificadas são mostrados nas Tabelas 5.9 e 5.10, respectivamente.

Tabela 5.9. Resultado das isotermas de adsorção para os bagaços modificados em pH= 5,3 e 3,0.

Material					
BE		BTE		BTTE	
pH = 5,3					
$C_{Cu^{2+}}$ (mg L ⁻¹)	$q_{Cu^{2+}}$ (mg g ⁻¹)	$C_{Cu^{2+}}$ (mg L ⁻¹)	$q_{Cu^{2+}}$ (mg g ⁻¹)	$C_{Cu^{2+}}$ (mg L ⁻¹)	$q_{Cu^{2+}}$ (mg g ⁻¹)
35,8	64,0	7,8	71,2	1,1	62,3
13,7	66,4	76,6	75,5	1,2	66,9
44,9	64,9	28,6	70,5	4,5	73,4
46,9	65,1	35,8	73,1	12,3	84,9
49,9	67,9	44,3	76,9	15,9	91,0
pH = 3,0					
$C_{Cu^{2+}}$ (mg L ⁻¹)	$q_{Cu^{2+}}$ (mg g ⁻¹)	$C_{Cu^{2+}}$ (mg L ⁻¹)	$q_{Cu^{2+}}$ (mg g ⁻¹)	$C_{Cu^{2+}}$ (mg L ⁻¹)	$q_{Cu^{2+}}$ (mg g ⁻¹)
34,1	45,6	24,7	54,1	5,2	64,6
61,2	50,3	54,1	57,0	10,7	68,8
49,6	49,7	46,2	52,6	19,4	69,9
58,9	50,7	50,0	58,7	30,3	68,7
71,5	50,4	73,1	57,0	38,2	70,8

Tabela 5.10. Resultado das isotermas de adsorção para as celuloses modificadas em pH= 5,3 e 3,0.

Material			
CE		CTE	
pH = 5,3			
$C_{Cu^{2+}}$ (mg L ⁻¹)	$q_{Cu^{2+}}$ (mg g ⁻¹)	$C_{Cu^{2+}}$ (mg L ⁻¹)	$q_{Cu^{2+}}$ (mg g ⁻¹)
21,9	48,4	26,2	54,7
36,9	43,0	31,9	59,7
42,6	47,2	42,0	59,3
51,0	48,6	50,0	61,5
61,4	48,2	60,2	61,2
pH = 3,0			
$C_{Cu^{2+}}$ (mg L ⁻¹)	$q_{Cu^{2+}}$ (mg g ⁻¹)	$C_{Cu^{2+}}$ (mg L ⁻¹)	$q_{Cu^{2+}}$ (mg g ⁻¹)
34,6	35,3	12,9	37,2
43,1	36,5	20,1	40,7
54,1	35,6	28,3	42,3
64,2	35,3	40,4	40,0
71,3	38,1	105,1	46,1

Segundo Liu (2006), o modelo de isoterma de Langmuir foi o primeiro modelo coerente e é o modelo mais utilizado para os mais diversos sistemas. Os dados das isotermas de adsorção de Cu^{2+} pelos materiais **CE**, **CTE**, **BE**, **BTE** e **BTTE** foram avaliados pela isoterma de Langmuir. Na Figura 5.22 são apresentados os gráficos linearizados da isoterma de Langmuir (equação 3.2, página 26) para todos os materiais em pH=3,0. Na Figura 5.23 são

apresentados os gráficos linearizados isoterma de Langmuir para todos os materiais modificados em pH=5,3. Na Tabela 5.11 são apresentadas as constantes da equação de Langmuir obtidas pela linealização das isotermas para pH=3,0 e 5,3.

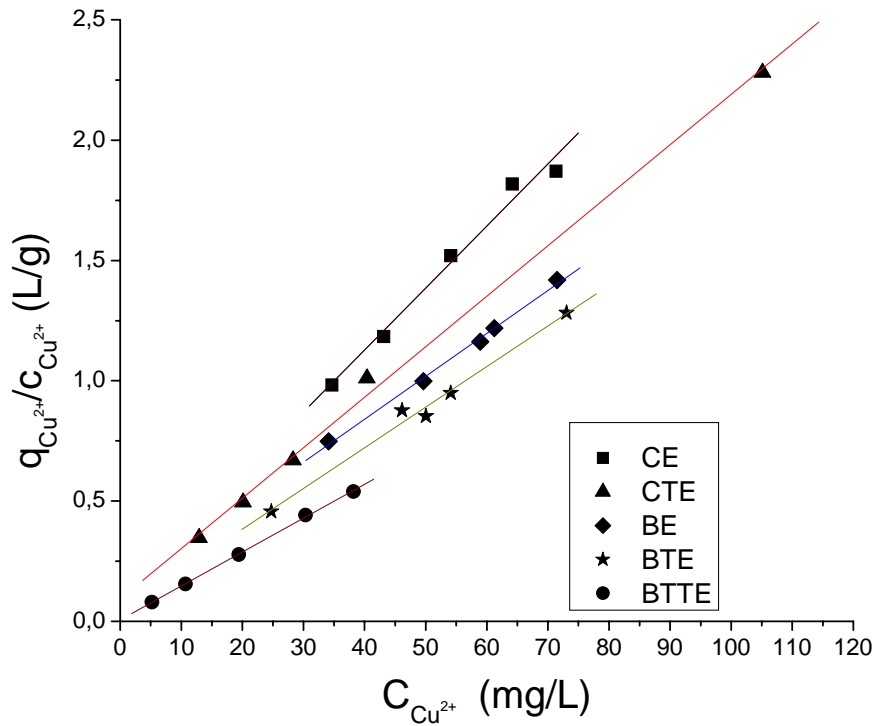


Figura 5.22. Gráfico da isoterma de Langmuir linearizada para a adsorção de Cu^{2+} por todos os materiais modificados em pH=3,0.

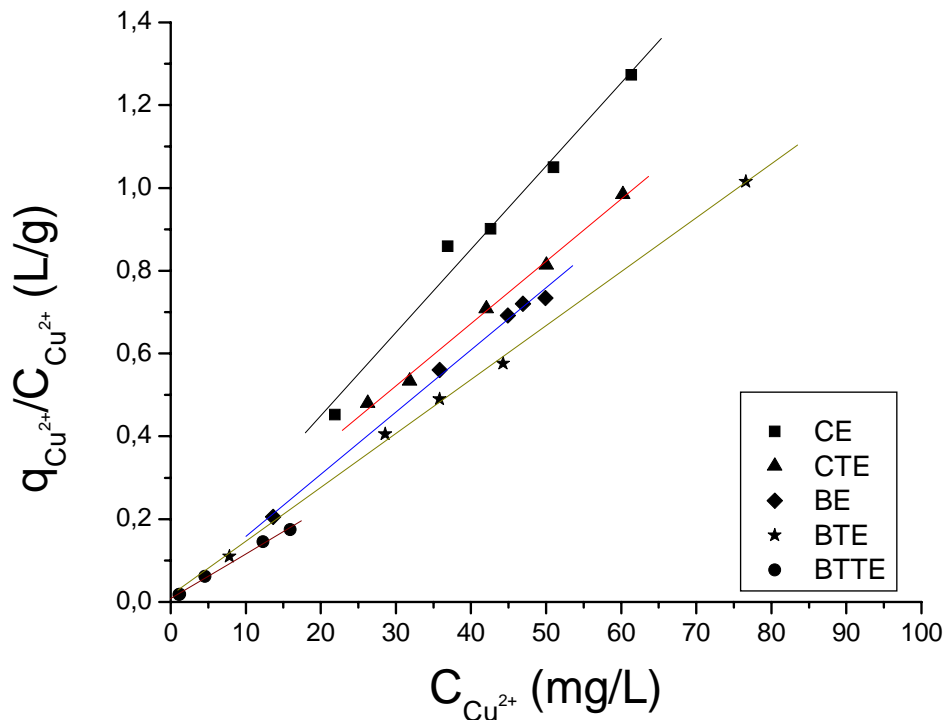


Figura 5.23. Gráfico da isoterma de Langmuir linearizada para a adsorção de Cu^{2+} por todos os materiais modificados em $\text{pH}=5,3$

Tabela 5.11. Constantes da isoterma de Langmuir obtidas pela linearização para todos os materiais da adsorção de Cu^{2+} em $\text{pH}=3,0$ e $5,3$.

Material	pH	Langmuir		
		$Q_{\text{máx}}$ (mg g^{-1})	b (L mg^{-1})	r^2
CE	3,0	38,8	0,266	0,9832
CTE	3,0	47,6	0,226	0,9975
BE	3,0	56,2	0,141	0,9964
BTE	3,0	59,2	0,367	0,9876
BTTE	3,0	70,9	2,14	0,9993
CE	5,3	49,8	0,416	0,9818
CTE	5,3	66,7	0,211	0,9962
BE	5,3	66,7	1,95	0,9952
BTE	5,3	76,9	0,807	0,9984
BTTE	5,3	92,6	1,37	0,9964

O parâmetro $Q_{\text{máx}}$ da isoterma de Langmuir indica a capacidade máxima de adsorção do material, ou seja, a quantidade adsorvida quando o material fica saturado com o adsorvato. Na Tabela 5.11 foi observado que os materiais possuem $Q_{\text{máx}}$ em $\text{pH}=3,0$ por volta de 70 a 84% do $Q_{\text{máx}}$ observado nos estudos em $\text{pH}=5,3$, isto indica que em $\text{pH}=3,0$ devem existir

alguns sítios de adsorção inativos devido a protonação. Também foi observado que os materiais que sofreram tratamento com hidróxido de sódio antes de serem modificados com o dianidrido do EDTA possuem maiores capacidades de adsorção de Cu^{2+} tanto a pH 3,0 quanto em pH 5,3. O **CTE** possui uma capacidade máxima de adsorção de Cu^{2+} de 47,6 e 66,7 mg g^{-1} em pH=3,0 e 5,3, respectivamente, e é superior aos valores encontrados para o **CE**. Enquanto que **BTTE** possui uma capacidade máxima de adsorção de 70,9 e 92,6 mg g^{-1} em pH 3,0 e 5,3, respectivamente, e também é muito superior a **BTE** que por sua vez possui uma capacidade superior a **BE**. Pode-se explicar o aumento da capacidade máxima de adsorção de Cu^{2+} observada de **CE** para **CTE** e de **BE** para **BTE** e **BTTE** em ambos os pH, em virtude da mudança da celulose I para celulose II provocar um aumento na área superficial do material (Ass et al., 2006) e também dos materiais mercerizados serem mais modificados com o EDTA em relação aos que não foram mercerizados.

O parâmetro b da equação de Langmuir é função da energia livre de ligação conforme foi mostrado na equação 3.3, página 26. Com este parâmetro foi possível determinar o ΔG associado ao processo de adsorção. O processo de adsorção foi realizado a temperatura ambiente, por volta de 21°C ou 294K. Os valores de ΔG estão apresentados na Tabela 5.12.

Tabela 5.12. Valores de ΔG associados à adsorção de Cu^{2+} pelos materiais.

Material	pH	b(L mg⁻¹)	ΔG (kJ mol⁻¹)
CE	3,0	0,266	-23,8
CTE	3,0	0,226	-23,4
BE	3,0	0,141	-22,2
BTE	3,0	0,367	-24,6
BTTE	3,0	2,14	-28,9
CE	5,3	0,416	-24,9
CTE	5,3	0,211	-23,2
BE	5,3	1,95	-28,7
BTE	5,3	0,807	-26,5
BTTE	5,3	1,37	-27,8

Observa-se na Tabela 5.12 que todos os valores de ΔG são negativos, ou seja, ocorre a liberação de energia o que indica que os processos de adsorção ocorrem espontaneamente. Também foi observado que todos liberam mais de 20 kJ mol^{-1} o que indica que o tipo de adsorção é química ou específica (Castellan, 1996; Atklins, de Paula, 2004). Os valores de ΔG obtidos para todos os materiais nos dois pH não possuem grandes diferenças, provavelmente devido ao fato de todos os materiais terem sido modificados da mesma maneira e possuírem sítios e mecanismos de adsorção quimicamente semelhantes. Também

pelo ΔG foi possível supor que a adsorção provavelmente ocorreu através de uma reação de complexação. Pois o adsorvato é uma substância deficiente em elétrons e os materiais modificados possuem funções ricas em elétrons como o carboxilato e a amina.

Através destes experimentos foi possível concluir que a capacidade de adsorção de **CTE** são superiores aos de **CE** e os de **BTTE** são superiores aos de **BE** e **BTE**. A partir destes resultados, os estudos com os outros metais e o estudo de competição entre os metais foram realizados apenas com **CTE** e **BTTE**.

5.5. Estudo de adsorção de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} por CTE e BTTE

Os estudos de adsorção de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} por **CTE** e **BTTE** foram realizados do mesmo modo que foi realizado para o cátion Cu^{2+} , através de um estudo cinético, em função do pH e finalmente de uma isoterma de adsorção.

5.5.1. Cinética de adsorção de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} por CTE e BTTE

A cinética de adsorção de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} foi realizada para os materiais **CTE** e **BTTE**. Após filtração, a concentração final dos metais foi avaliada por AAS e a quantidade de cátions metálicos adsorvidos foi determinada através do princípio de conservação da massa.

Os resultados da cinética de adsorção dos cátions metálicos são apresentados na Tabela 5.13 e na Figura 5.24 para **CTE** e na Tabela 5.14 e na Figura 5.25 para **BTTE**.

Tabela 5.13. Resultado da cinética de adsorção de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} por **CTE**.

Tempo (min)	Quantidade de metal adsorvida (mg g^{-1})			
	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}
10	72,7	182,5	26,1	15,3
20	71,9	183,0	25,1	15,1
30	74,3	183,8	25,7	15,1
40	78,2	182,3	24,0	15,0
50	74,3	183,1	25,7	15,4

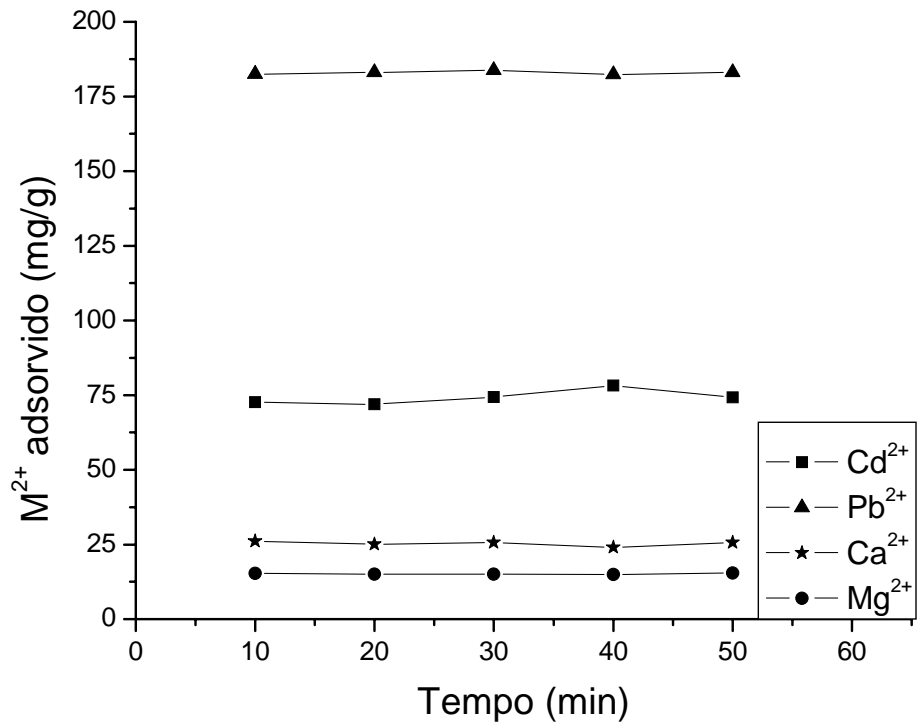


Figura 5.24. Cinética de adsorção de Cd²⁺, Pb²⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺ por CTE.

Tabela 5.14. Resultado da cinética de adsorção de Cd²⁺, Pb²⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺ por BTTE.

Tempo (min)	Quantidade de metal adsorvida (mg g ⁻¹)			
	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
10	152,0	210,8	51,0	37,0
20	150,7	224,1	51,4	37,4
30	152,3	225,4	51,0	36,8
40	153,6	227,9	52,3	37,1
50	153,0	227,0	51,0	38,4

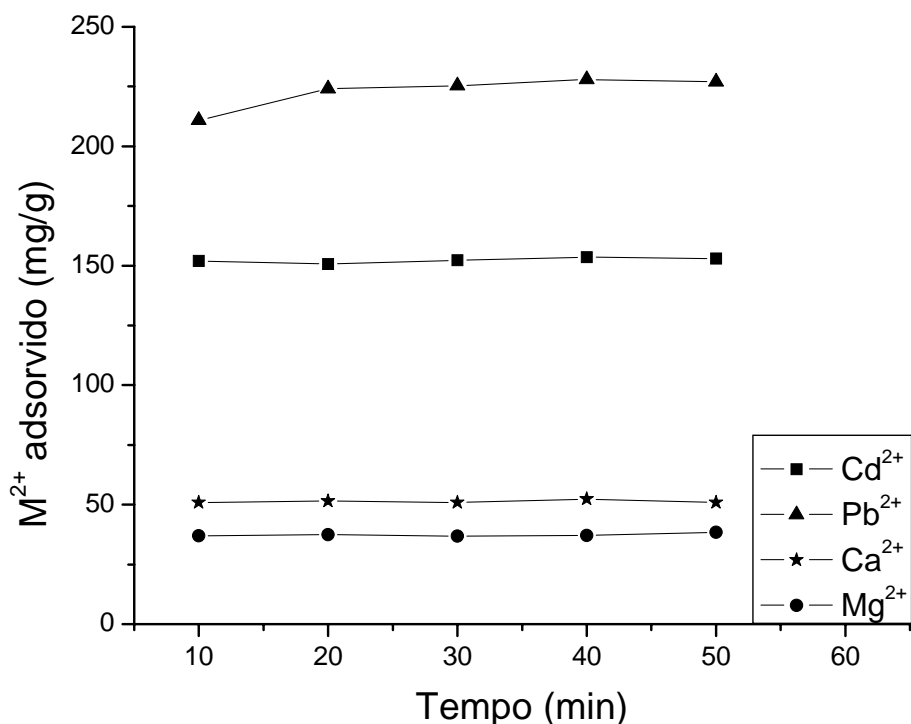


Figura 5.25. Cinética de adsorção de Cd²⁺, Pb²⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺ por BTTE.

Pelos gráficos das Figuras 5.24 e 5.25 foi possível concluir que o tempo necessário para a adsorção desses metais pelos CTE e BTTE entre em equilíbrio é inferior a 10 min, exceto para a adsorção de Pb²⁺ pelo BTTE cujo tempo de equilíbrio é de 20 min. A partir deste resultado, os demais estudos para Cd²⁺, Pb²⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺ foram realizados para estes materiais com um tempo constante de 30min para garantir o estabelecimento do equilíbrio dos sistemas.

5.5.2. Estudo de adsorção de Cd²⁺, Pb²⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺ por CTE e BTTE em função do pH

Foi realizado o estudo de adsorção de Cd²⁺, Pb²⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺ em função do pH pelos materiais CTE e BTTE. Após filtração, a concentração final dos metais foi avaliada por AAS e a quantidade de cátions metálicos adsorvidos foi determinada através do princípio de conservação da massa.

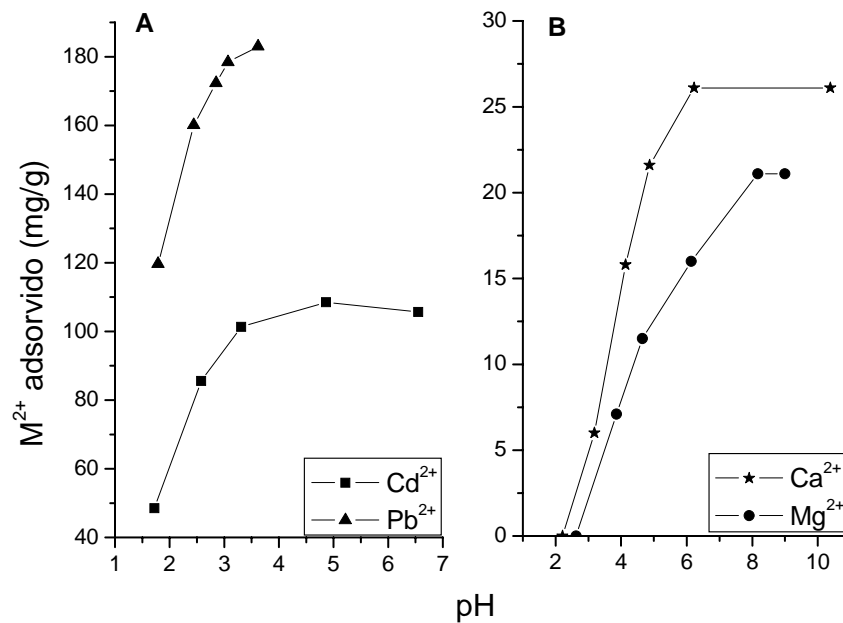
Os resultados dos estudos em função do pH para CTE e BTTE são apresentados nas Tabelas 5.15 e 5.16, respectivamente, e nas Figuras 5.26 e 5.27, respectivamente.

Tabela 5.15. Resultado da adsorção de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} em função do pH por CTE.

Quantidade de cátions M^{2+} adsorvidas por CTE (mg g^{-1})							
pH	Cd^{2+}	pH	Pb^{2+}	pH	Ca^{2+}	pH	Mg^{2+}
1,72	48,5	1,79	119,7	2,21	0,0	2,63	0,0
2,58	85,6	2,44	160,1	3,19	6,0	3,86	7,1
3,31	101,3	2,85	172,3	4,14	15,8	4,65	11,5
4,86	108,5	3,07	178,4	4,87	21,6	5,7	15,6
6,55	105,7	3,62	183,0	6,23	26,1	6,14	16,0
				10,38	26,1	8,17	21,1

Tabela 5.16. Resultado da adsorção de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} em função do pH por BTTE.

Quantidade de cátions M^{2+} adsorvidas por BTTE (mg g^{-1})							
pH	Cd^{2+}	pH	Pb^{2+}	pH	Ca^{2+}	pH	Mg^{2+}
1,58	37,5	1,83	139,0	2,92	0,3	2,82	0,0
2,55	104,6	2,57	200,2	4,02	22,7	3,46	5,6
3,29	130,4	3,23	209,5	4,79	38,1	4,83	21,3
5,8	136,5	4,27	210,6	5,95	45,9	5,37	28,6
6,56	142,9	5,01	211,5	8,22	51,6	5,97	33,6
				10,25	52,3	7,4	38,4

Figura 5.26. Adsorção de Cd^{2+} e Pb^{2+} (A) e Ca^{2+} e Mg^{2+} (B) em função do pH por CTE.

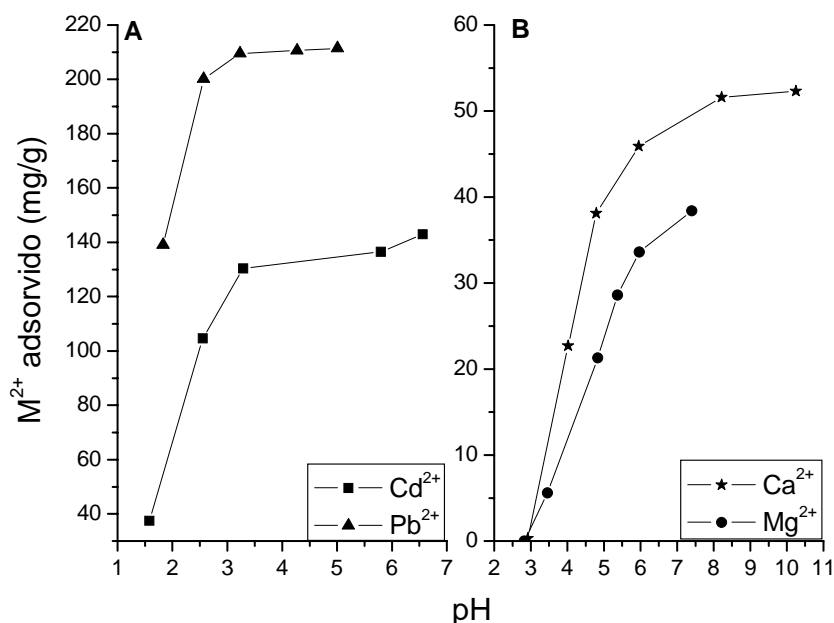


Figura 5.27. Adsorção de Cd²⁺ e Pb²⁺ (A) e Ca²⁺ e Mg²⁺ (B) em função do pH por **BTTE**.

Conforme foi observado nas Figuras 5.26 e 5.27 a adsorção de Cd²⁺, Pb²⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺ para **CTE** e **BTTE** diminuiu com a redução do pH, devido à competição na adsorção entre o próton e os cátions metálicos, como é apresentado para o Cu²⁺ no Esquema 5.3, página 77. Assim como observado para o Cu²⁺, no Cd²⁺ e Pb²⁺ ocorre uma adsorção significativa nos valores de pH em torno de 1,8 para os dois materiais. Enquanto que para o Ca²⁺ e Mg²⁺ a adsorção só começa a ser significativa em valores de pH superiores a 3,5. Isto indica que as constantes de estabilidades para o Cu²⁺, Cd²⁺ e Pb²⁺ são superiores em relação ao Ca²⁺ e Mg²⁺. Para o Cd²⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺, que podem ser submetidos a valores de pH maiores sem que ocorra sua precipitação, foi observada nas Figuras 5.26 e 5.27 uma tendência do sistema a chegar a um patamar, o que pode indicar que provavelmente os materiais foram saturados por estes metais em pH mais alcalinos. Com base nestes resultados, para se avaliar melhor a capacidade de adsorção de **CTE** e **BTTE** para estes metais foram realizadas também duas isotermas de adsorção em dois valores de pH diferentes. No pH mais alcalino com o objetivo de verificar a capacidade máxima de adsorção sem a precipitação do metal e no pH mais ácido o de verificar o comportamento do material numa situação mais próxima de um efluente industrial. Estes valores de pH para cátions metálicos estão apresentados na Tabela 5.17.

Tabela 5.17. Valores de pH utilizados para realização das isotermas de adsorção de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} para CTE e BTTE.

Cátion metálico	Isoterma de adsorção	
	pH	
Cd^{2+}	6,0	3,0
Pb^{2+}	5,3	3,0
Ca^{2+}	10,5	5,5
Mg^{2+}	9,0	5,5

5.5.3. Isoterma de adsorção de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} por CTE e BTTE

A isoterma de adsorção de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} foram realizadas para os materiais CTE e BTTE. Após filtração, a concentração final de cátions metálicos foi avaliada por AAS e a quantidade de cátions metálicos adsorvidos foi determinada através do princípio de conservação da massa. Os resultados para CTE são apresentados na Tabela 5.18 e de BTTE na Tabela 5.19.

Tabela 5.18. Resultado das duas isotermas de adsorção Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} para CTE.

Cd^{2+}		Pb^{2+}		Ca^{2+}		Mg^{2+}	
pH=3,0		pH=3,0		pH=5,5		pH=5,5	
C (mg L ⁻¹)	q (mg g ⁻¹)	C (mg L ⁻¹)	q (mg g ⁻¹)	C (mg L ⁻¹)	q (mg g ⁻¹)	C (mg L ⁻¹)	q (mg g ⁻¹)
8,94	61,5	12,4	157,8	2,29	17,7	3,17	8,68
9,88	78,5	16,5	172,6	13,5	15,1	10,0	10,9
20,0	88,3	24,5	174,2	23,3	14,7	17,9	12,3
40,5	87,9	45,9	184,4	41,9	15,3	28,3	12,4
64,3	84,4	63,1	185,5	60,7	15,7	37,7	12,9
pH=6,0		pH=5,3		pH=10,5		pH=9,0	
C (mg L ⁻¹)	q (mg g ⁻¹)	C (mg L ⁻¹)	q (mg g ⁻¹)	C (mg L ⁻¹)	q (mg g ⁻¹)	C (mg L ⁻¹)	q (mg g ⁻¹)
11,8	97,8	12,5	177,3	9,08	19,6	4,77	16,4
25,7	104,2	13,1	186,3	17,0	21,1	14,5	17,3
46,4	103,6	26,8	203,7	23,4	24,5	22,3	18,9
82,8	107,5	39,3	209,5	49,9	26,1	32,0	19,2
99,7	110,9	73,4	223,1	50,2	26,2	40,1	21,1

Tabela 5.19. Resultado das duas isotermas de adsorção Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} para **BTTE**.

Cd^{2+}		Pb^{2+}		Ca^{2+}		Mg^{2+}	
pH=3,0		pH=3,0		pH=5,5		pH=5,5	
C (mg L ⁻¹)	q (mg g ⁻¹)	C (mg L ⁻¹)	q (mg g ⁻¹)	C (mg L ⁻¹)	q (mg g ⁻¹)	C (mg L ⁻¹)	q (mg g ⁻¹)
20,2	99,6	15,1	209,8	10,4	41,6	6,26	23,6
42,8	99,8	18,9	231,2	17,8	44,5	16,6	22,5
59,1	100,4	48,3	230,9	31,4	41,6	26,1	23,4
78,9	100,7	84,0	235,8	36,3	46,9	36,6	23,3
115,2	103,8	111,1	237,8	48,6	44,7	46,3	23,4
pH=6,0		pH=5,3		pH=10,5		pH=9,0	
C (mg L ⁻¹)	q (mg g ⁻¹)	C (mg L ⁻¹)	q (mg g ⁻¹)	C (mg L ⁻¹)	q (mg g ⁻¹)	C (mg L ⁻¹)	q (mg g ⁻¹)
16,2	142,7	10,8	239,2	1,99	50,4	3,77	36,6
32,5	145,9	11,1	213,8	11,7	51,2	9,95	39,7
71,8	146,2	13,3	266,4	17,7	55,9	20,3	39,6
90,9	147,5	33,9	285,2	33,6	52,3	27,4	42,4
109,2	147,9	41,6	307,0	39,6	54,6	38,0	41,5

Os dados das isotermas de adsorção de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} pelos materiais **CTE** e **BTTE** foram avaliados pela isoterma de Langmuir. Na Figura 5.28 e 5.29 são apresentados os gráficos linearizados da isoterma de Langmuir (equação 3.2, página 26) para todos os cátions metálicos adsorvidos pelo o **CTE** realizado no pH mais ácido e mais alcalino, respectivamente. Na Figura 5.30 e 5.31 são apresentados os gráficos linearizados da isoterma de Langmuir para todos os cátions metálicos adsorvidos pelo **BTTE** realizado no pH mais ácido e mais alcalino, respectivamente.

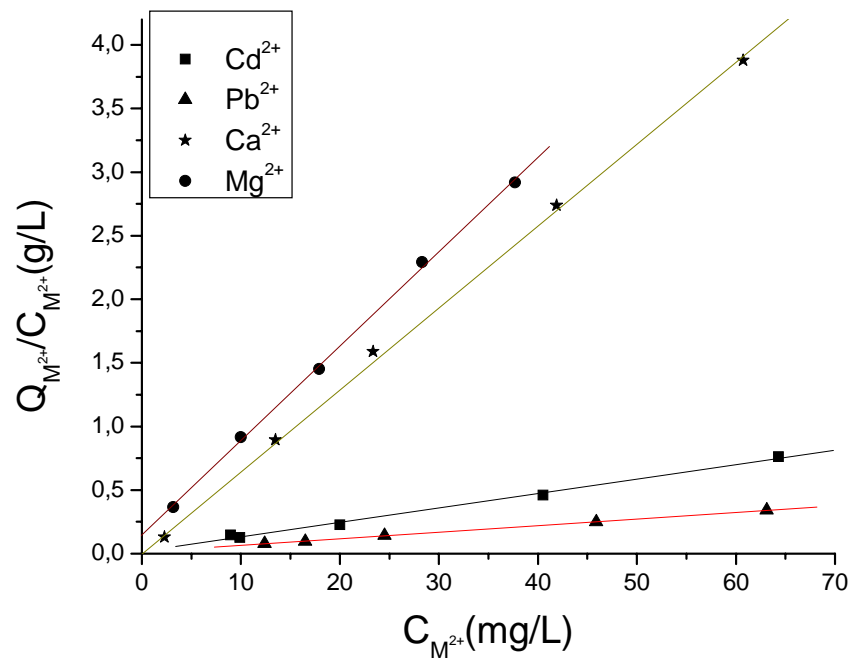


Figura 5.28. Gráfico da isoterma de Langmuir linearizada para a adsorção de Cd²⁺, Pb²⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺ por CTE realizada nos valores de pH mais ácido.

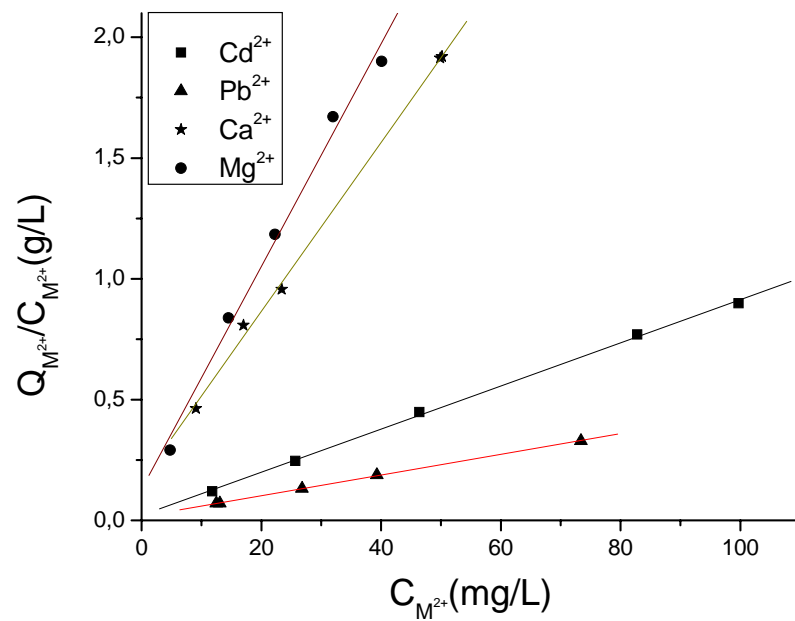


Figura 5.29. Gráfico da isoterma de Langmuir linearizada para a adsorção de Cd²⁺, Pb²⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺ por CTE realizada nos valores de pH mais alcalino.

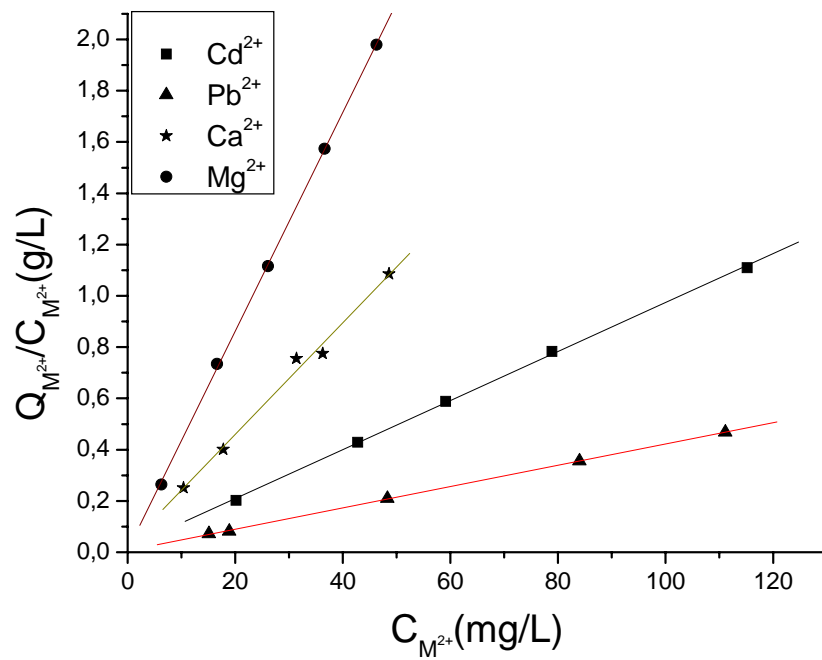


Figura 5.30. Gráfico da isoterma de Langmuir linearizada para a adsorção de Cd²⁺, Pb²⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺ por BTTE realizada nos valores de pH mais ácido.

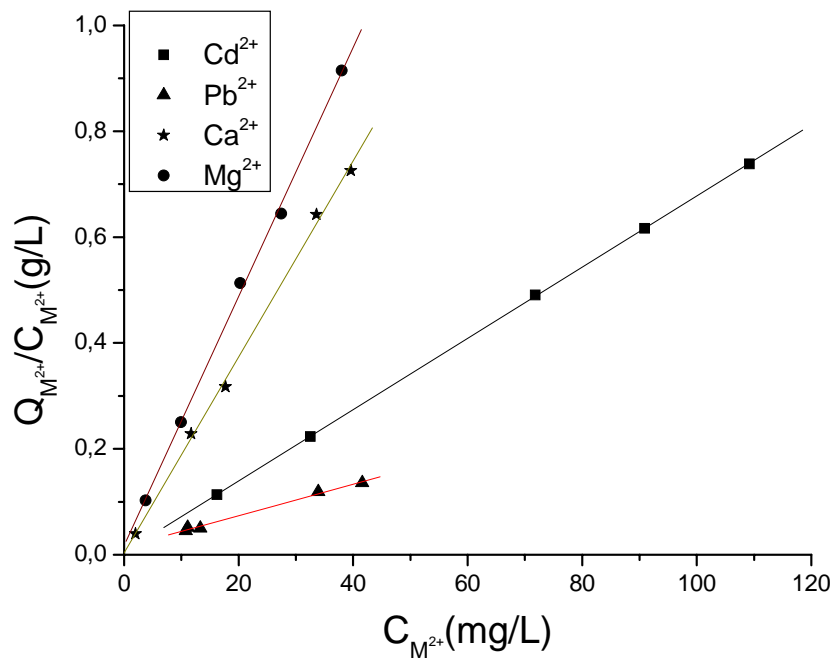


Figura 5.31. Gráfico da isoterma de Langmuir linearizada para a adsorção de Cd²⁺, Pb²⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺ por BTTE realizada nos valores de pH mais alcalino.

Com os dados da linearização das isotermas foram obtidos os parâmetros da isoterma de Langmuir, mostrados na Tabela 5.20 e 5.21 para todos os metais nos dois pH com CTE e BTTE, respectivamente.

Tabela 5.20. Parâmetros da isoterma de Langmuir para todos os metais nos dois pH para o CTE.

Cátion metálico	pH	Parâmetros da isoterma de Langmuir		
		$Q_{\text{máx}}$ (mg g ⁻¹)	b(L mg ⁻¹)	r ²
Cd ²⁺	3,0	87,7	0,644	0,9947
	6,0	112	0,416	0,999
Pb ²⁺	3,0	192	0,413	0,9997
	5,3	232	0,257	0,9996
Ca ²⁺	5,5	15,6	2,03	0,999
	10,5	28,6	0,212	0,9981
Mg ²⁺	5,5	21,7	0,359	0,9905
	9,0	13,5	0,500	0,9991

Tabela 5.21. Parâmetros da isoterma de Langmuir para todos os metais nos dois pH para o BTTE.

Cátion metálico	pH	Parâmetros da isoterma de Langmuir		
		$Q_{\text{máx}}$ (mg g ⁻¹)	b(L mg ⁻¹)	r ²
Cd ²⁺	3,0	104	0,525	0,9993
	6,0	149	1,34	1
Pb ²⁺	3,0	238	0,600	0,9998
	5,3	333	0,205	0,9923
Ca ²⁺	5,5	45,9	0,965	0,9909
	10,5	54,1	5,14	0,9979
Mg ²⁺	5,5	23,5	4,39	0,9997
	9,0	42,6	1,36	0,9986

Observa-se nas Tabelas 5.20 e 5.21 que o BTTE possui maiores capacidades de adsorção para todos os metais nos dois pH em relação à CTE. Também foi observado que o $Q_{\text{máx}}$ em pH mais ácidos é muito próximo ao obtido em pH mais alcalinos, por volta de 70-80%, exceto para a adsorção de Ca²⁺ e Mg²⁺ pelo CTE e para a adsorção de Mg²⁺ pelo BTTE, onde as relações entre as capacidades máximas ficaram em torno de 54 a 62%. O fato da capacidade máxima no valor de pH mais ácido ser inferior no valor de pH mais alcalino pode indicar que neste ainda existam sítios de adsorção inativos devido a sua protonação.

O parâmetro b da equação de Langmuir foi utilizado para determinar o ΔG associado ao processo de adsorção. O processo de adsorção foi realizado a temperatura ambiente, por

volta de 21°C ou 294K. Os valores de ΔG para os CTE e BTTE estão apresentados nas Tabelas 5.22 e 5.23, respectivamente.

Tabela 5.22. Valores de ΔG associados à adsorção de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} por CTE.

Cátion Metálico	pH	b(L mg⁻¹)	ΔG (kJ mol⁻¹)
Cd^{2+}	3,0	0,644	-27,3
	6,0	0,416	-26,2
Pb^{2+}	3,0	0,413	-27,7
	5,3	0,257	-26,5
Ca^{2+}	5,5	2,03	-27,5
	10,0	0,212	-22,0
Mg^{2+}	5,5	0,500	-22,9
	9,0	0,359	-22,1

Tabela 5.23. Valores de ΔG associados à adsorção de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} por BTTE.

Cátion Metálico	pH	b(L mg⁻¹)	ΔG (kJ mol⁻¹)
Cd^{2+}	3,0	0,525	-26,8
	6,0	1,34	-29,0
Pb^{2+}	3,0	0,600	-28,6
	5,3	0,205	-26,0
Ca^{2+}	5,5	0,965	-25,7
	10,0	5,14	-29,8
Mg^{2+}	5,5	4,39	-28,2
	9,0	1,36	-25,3

Observa-se nas Tabelas 5.22 e 5.23 que todos os valores de ΔG são negativos, ou seja, ocorre a liberação de energia o que indica que os processos de adsorção ocorrem espontaneamente. Também foi observado que todos liberam mais de 20kJ mol⁻¹ o que indica que o tipo de adsorção é química ou específica (Castellan, 1996; Atklins, de Paula, 2004). Os valores de ΔG de todos os materiais e nos dois pH não possuem grandes diferenças. Através da análise dos valores de ΔG também foi possível supor que para estes cátions metálicos a adsorção provavelmente ocorreu através de uma reação de complexação. Pois assim como ocorreu para o Cu^{2+} , o adsorvato é deficiente em elétrons e os materiais modificados possuem funções ricas em elétrons como o carboxilato e a amina. Nas Tabelas 5.24 e 5.25 encontram-se registrados o resumo do tempo necessário para alcançar o equilíbrio, a capacidade máxima de adsorção e a energia livre envolvida (ΔG) na adsorção de Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} pelo CTE e BTTE, respectivamente.

Tabela 5.24. Resumo dos parâmetros de adsorção de Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} pelo **CTE**.

Cátion metálico	Tempo (min)	pH	$Q_{\text{máx}}$ (mmol g^{-1})	ΔG (kJ mol^{-1})
Cu^{2+}	<10	3,0	0,749	-23,3
		5,3	1,05	-23,2
Cd^{2+}	<10	3,0	0,780	-27,3
		6,0	1,00	-26,2
Pb^{2+}	<10	3,0	0,928	-27,7
		5,3	1,12	-26,5
Ca^{2+}	<10	5,5	0,389	-27,5
		10,0	0,714	-22,0
Mg^{2+}	<10	5,5	0,555	-22,9
		9,0	0,893	-22,1

Tabela 5.25. Resumo dos parâmetros de adsorção de Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} pelo **BTTE**.

Cátion metálico	Tempo (min)	pH	$Q_{\text{máx}}$ (mmol g^{-1})	ΔG (kJ mol^{-1})
Cu^{2+}	<10	3,0	1,12	-28,8
		5,3	1,46	-27,7
Cd^{2+}	<10	3,0	0,927	-26,8
		6,0	1,33	-29,0
Pb^{2+}	20	3,0	1,15	-28,6
		5,3	1,61	-26,0
Ca^{2+}	<10	5,5	1,15	-25,7
		10,0	1,35	-29,8
Mg^{2+}	<10	5,5	0,967	-28,2
		9,0	1,75	-25,3

Observa-se na Tabela 5.24 e 5.25 que para **CTE** a quantidade de matéria adsorvida de Pb^{2+} foi igual a $1,12 \text{ mmol g}^{-1}$ e superior aos dos outros cátions metálicos, enquanto que para o **BTTE** a quantidade de Mg^{2+} adsorvida foi igual a $1,75$ e superior aos outros cátions metálicos. As quantidades de matéria de cátions metálicos adsorvidos por **BTTE** sempre foi superior a de **CTE**, devido, provavelmente, ao fato de **BTTE** ser mais modificado quimicamente pelo dianidrido do EDTA que o **CTE**. Os valores de ΔG tendem a ser muito próximos para a adsorção de todos os cátions por ambos os materiais e este fato é, provavelmente, devido às fibras terem sítios adsorventes e mecanismos de adsorção quimicamente semelhantes.

5.6. Estudo de adsorção competitiva entre Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} em relação ao Cu^{2+} por CTE e BTTE

A adsorção em soluções aquosas contendo apenas um cátion metálico vem sendo bem exploradas (Kaya e Ören, 2005; Khezami e Capart, 2005; Sarin e Pant, 2006). Embora essas pesquisas sejam de grande importância, em sistemas reais os contaminantes inorgânicos frequentemente se encontram em misturas. Portanto, foram realizados experimentos de adsorção competitiva entre o Cu^{2+} e o Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} pelo CTE e BTTE.

Os experimentos foram conduzidos misturando uma massa constante dos materiais a um mesmo volume de solução contendo Cu^{2+} e mais um outro cátion metálico na mesma concentração molar e variando o pH. Após a filtração, a concentração do cobre e do outro cátion metálico foi determinada por AAS e a quantidade adsorvida de cada cátion metálico foi determinada através do princípio de conservação da massa. Em adsorção competitiva, a relação entre as quantidades adsorvidas entre um cátion metálico e o Cu^{2+} pode ser expressa pelo coeficiente de seletividade, equação 4.6, na página 50 (Chen et al., 2006). Os resultados da adsorção competitiva pelo CTE e BTTE para todos os pares metálicos são apresentadas nas Tabelas 5.26 e 5.27, respectivamente.

Tabela 5.26. Resultado da adsorção competitiva entre Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} em relação ao Cu^{2+} pelo CTE.

$\text{Cu}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$				$\text{Cu}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$			
pH	$q_{\text{Cu}^{2+}}$ (mmol g ⁻¹)	$q_{\text{Cd}^{2+}}$ (mmol g ⁻¹)	$S_{\text{Cu}/\text{Cd}}$	pH	$q_{\text{Cu}^{2+}}$ (mmol g ⁻¹)	$q_{\text{Pb}^{2+}}$ (mmol g ⁻¹)	$S_{\text{Cu}/\text{Pb}}$
1,71	0,0577	0,00248	23,2	1,57	0,687	0,143	4,79
2,62	0,692	0,101	6,87	2,62	0,694	0,330	2,11
3,51	0,785	0,146	5,40	3,62	0,700	0,433	1,62
4,54	0,834	0,166	5,01	4,33	0,706	0,478	1,48
5,83	0,896	0,163	5,49	5,51	0,719	0,508	1,41
$\text{Cu}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$				$\text{Cu}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$			
pH	$q_{\text{Cu}^{2+}}$ (mmol g ⁻¹)	$q_{\text{Ca}^{2+}}$ (mmol g ⁻¹)	$S_{\text{Cu}/\text{Ca}}$	pH	$q_{\text{Cu}^{2+}}$ (mmol g ⁻¹)	$q_{\text{Mg}^{2+}}$ (mmol g ⁻¹)	$S_{\text{Cu}/\text{Mg}}$
1,60	0,686	0,0217	31,6	1,52	0,800	0,0143	55,8
2,49	0,783	0,0584	13,4	2,51	0,866	0,0674	12,9
3,50	0,824	0,0701	11,8	3,59	1,03	0,0996	10,3
4,32	0,867	0,0774	11,2	4,17	1,06	0,114	9,31
5,67	1,10	0,114	9,69	5,58	1,09	0,168	6,47

Tabela 5.27. Resultado da adsorção competitiva entre Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} em relação ao Cu^{2+} pelo BTTE.

$\text{Cu}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$				$\text{Cu}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$			
pH	$q_{\text{Cu}^{2+}}$ (mmol g ⁻¹)	$q_{\text{Cd}^{2+}}$ (mmol g ⁻¹)	$S_{\text{Cu}/\text{Cd}}$	pH	$q_{\text{Cu}^{2+}}$ (mmol g ⁻¹)	$q_{\text{Pb}^{2+}}$ (mmol g ⁻¹)	$S_{\text{Cu}/\text{Pb}}$
1,59	0,902	0,0368	24,5	1,47	0,799	0,243	3,29
2,55	1,04	0,0858	12,1	2,39	0,877	0,440	1,99
3,55	1,15	0,225	5,12	3,55	0,887	0,644	1,38
4,57	1,22	0,283	4,32	4,62	0,902	0,740	1,22
5,59	1,25	0,280	4,46	5,37	0,902	0,760	1,19
$\text{Cu}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$				$\text{Cu}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$			
pH	$q_{\text{Cu}^{2+}}$ (mmol g ⁻¹)	$q_{\text{Ca}^{2+}}$ (mmol g ⁻¹)	$S_{\text{Cu}/\text{Ca}}$	pH	$q_{\text{Cu}^{2+}}$ (mmol g ⁻¹)	$q_{\text{Mg}^{2+}}$ (mmol g ⁻¹)	$S_{\text{Cu}/\text{Mg}}$
1,62	0,798	0,00729	110	1,58	0,702	0,0218	32,3
2,56	0,946	0,0446	21,2	2,51	0,800	0,0933	8,58
3,39	1,10	0,104	10,6	3,41	1,02	0,113	8,98
4,25	1,17	0,119	9,82	4,29	1,21	0,115	10,5
5,31	1,18	0,119	9,92	5,18	1,22	0,142	8,58

Com os dados da Tabela 5.26 foram feitos gráficos que mostram a variação das quantidades adsorvidas de Cu^{2+} e de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} e da seletividade obtida para cada par em função da variação do pH para o CTE nas Figuras 5.32, 5.33, 5.34 e 5.35, respectivamente.

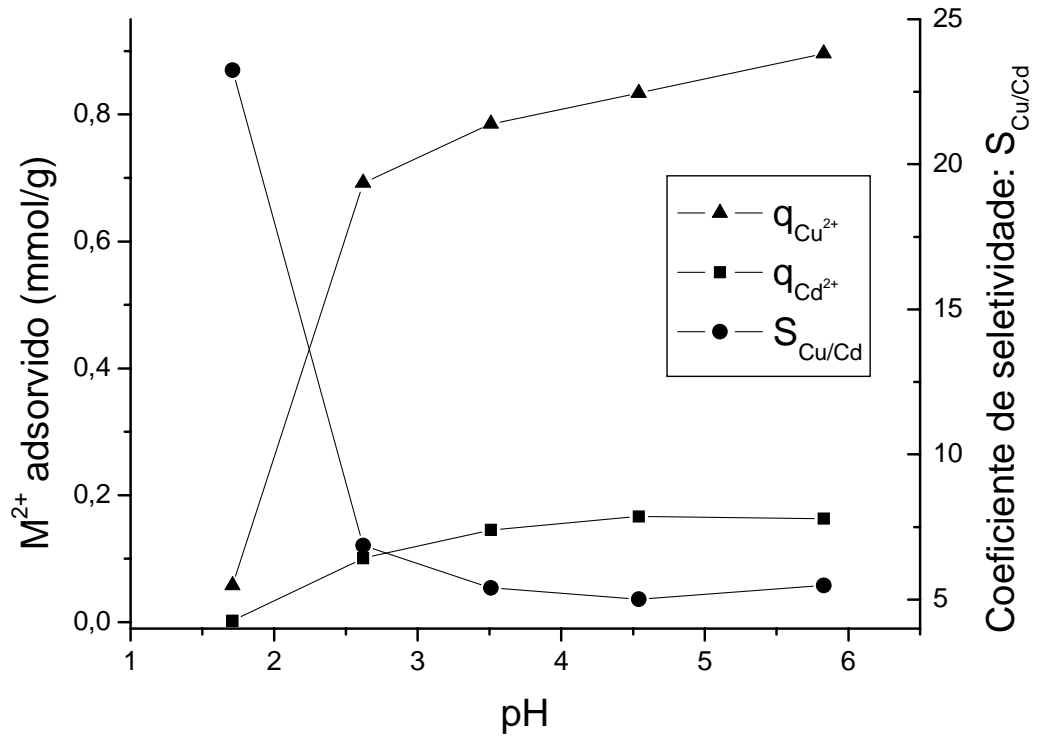


Figura 5.32. Gráfico da variação da adsorção de Cu^{2+} e Cd^{2+} e do coeficiente de seletividade pelo pH pelo CTE.

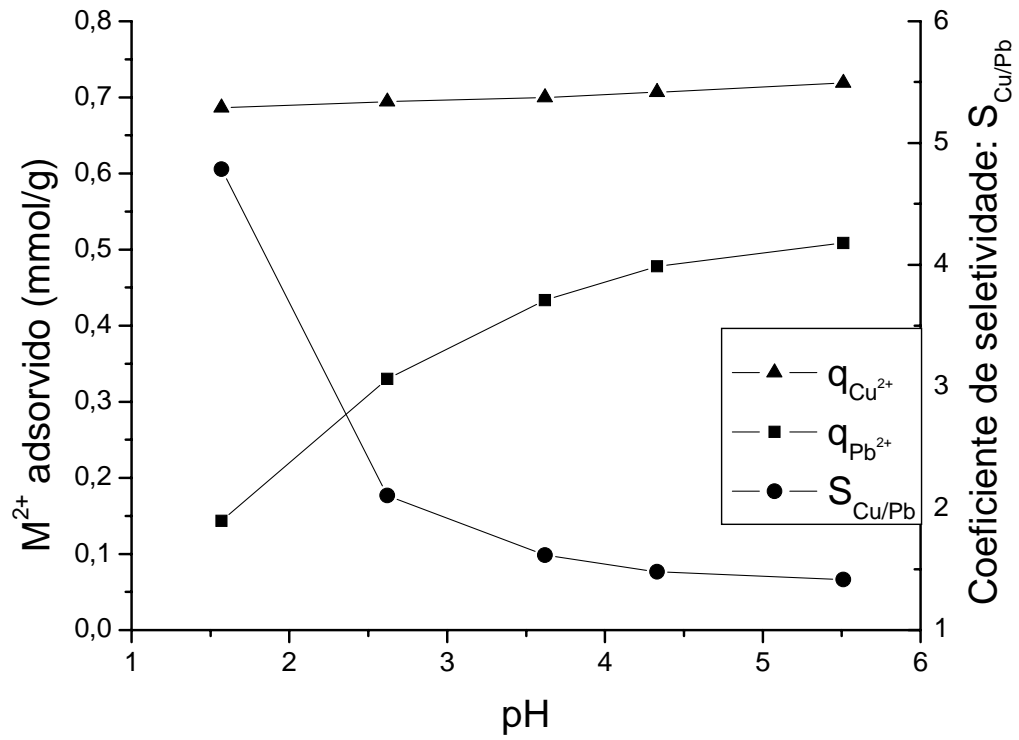


Figura 5.33. Gráfico da variação da adsorção de Cu^{2+} e Pb^{2+} e do coeficiente de seletividade pelo pH pelo CTE.

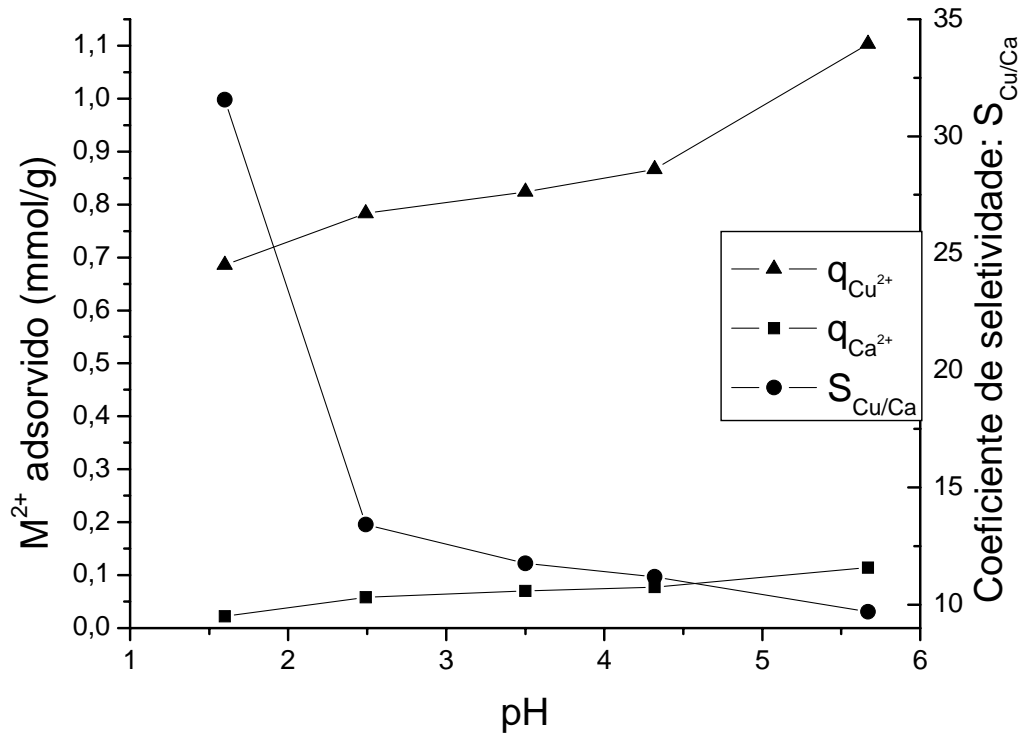


Figura 5.34. Gráfico da variação da adsorção de Cu^{2+} e Ca^{2+} e do coeficiente de seletividade pelo pH pelo CTE.

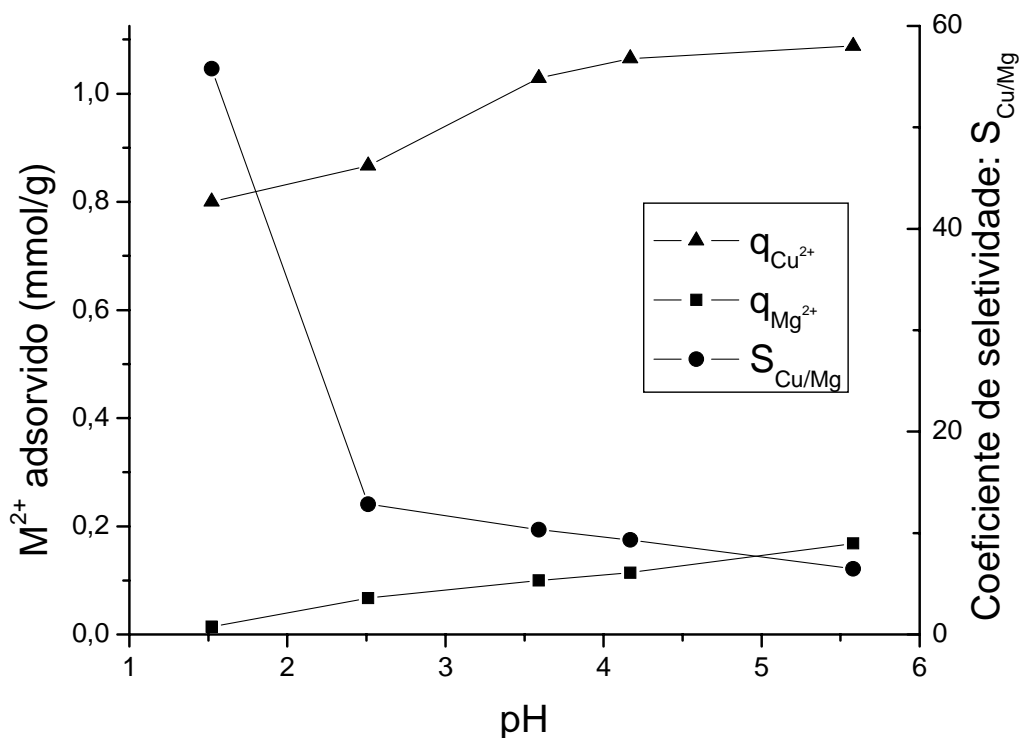


Figura 5.35. Gráfico da variação da adsorção de Cu^{2+} e Mg^{2+} e do coeficiente de seletividade pelo pH pelo CTE.

A adsorção dos cátions metálicos em função do pH quando em soluções simples (Figuras 5.21 e 5.26, páginas 76 e 85, respectivamente) mostraram características bem diferentes da adsorção dos cátions metálicos quando em soluções binárias (Figuras 5.32-5.35) pelo o CTE. Quando o CTE foi usado para adsorção da solução binária de cátions metálicos foi notado uma inibição da adsorção de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} ou Mg^{2+} por causa da competição dos sítios de adsorção entre estes cátions metálicos e o Cu^{2+} . O coeficiente de seletividade aumentou com a diminuição do pH para todos os pares de cátions metálicos. Isto indica que o CTE tem uma maior seletividade para o cátion Cu^{2+} em relação à Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} ou Mg^{2+} e esta seletividade aumenta com a diminuição do pH. Este fato pode ser explicado devido ao fato de que embora a adsorção de Cu^{2+} tenha diminuído com o decréscimo do pH a adsorção do outro cátion metálico diminuiu de maneira muito mais significativa. Pelos gráficos 5.32-5.35 foi notado que a ordem de afinidade entre o CTE e os cátions metálicos descreve na seguinte ordem: $Cu^{2+} > Pb^{2+} > Cd^{2+} > Ca^{2+} \approx Mg^{2+}$ em qualquer pH.

Com os dados da Tabela 5.27 foram feitos gráficos que mostram a variação das quantidades adsorvidas de Cu^{2+} e de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} e da seletividade obtida para cada

par em função da variação do pH para o **BTTE**, mostrados nas Figuras 5.36, 5.37, 5.38 e 5.39, respectivamente.

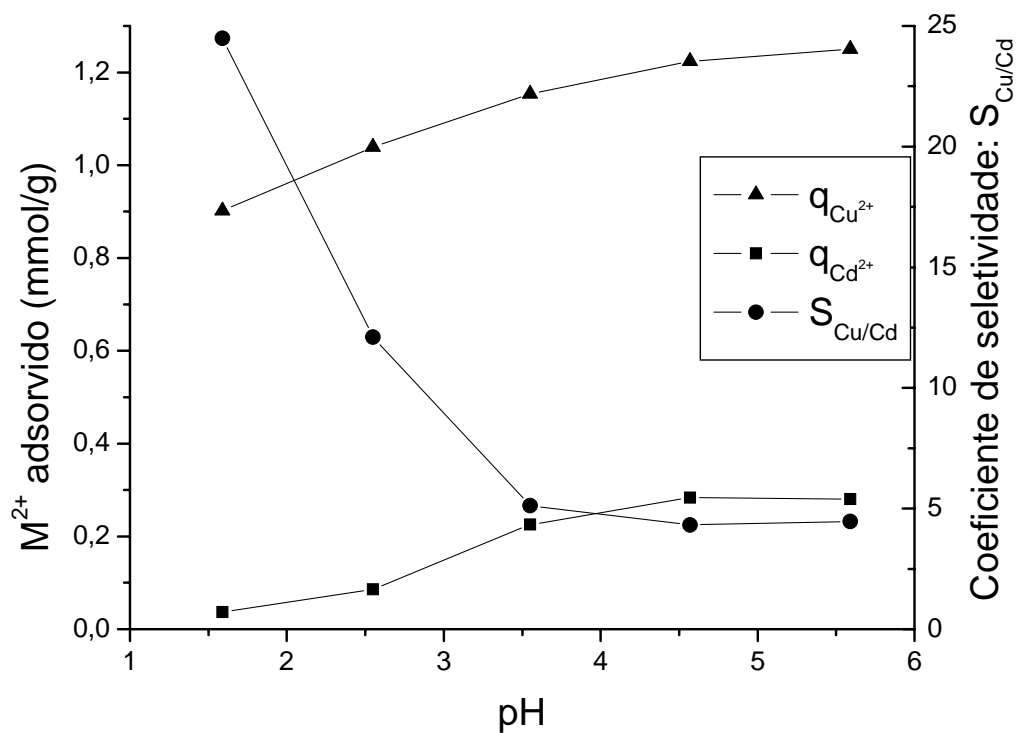


Figura 5.36. Gráfico da variação da adsorção de Cu^{2+} e Cd^{2+} e do coeficiente de seletividade pelo pH pelo **BTTE**.

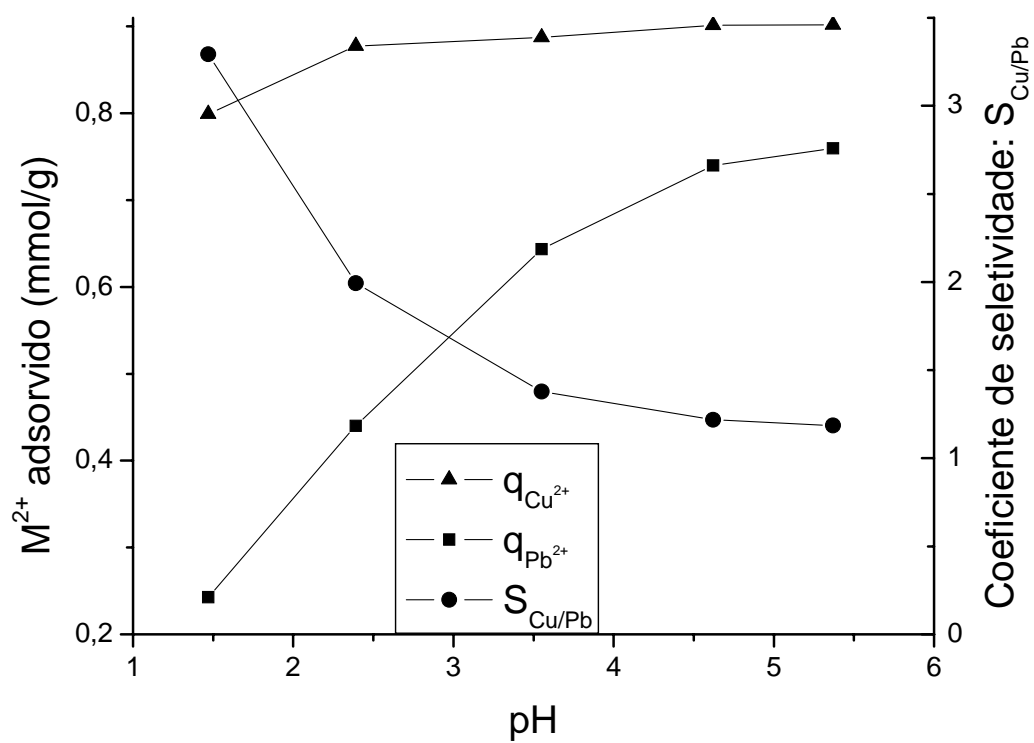


Figura 5.37. Gráfico da variação da adsorção de Cu^{2+} e Pb^{2+} e do coeficiente de seletividade pelo pH pelo BTTE.

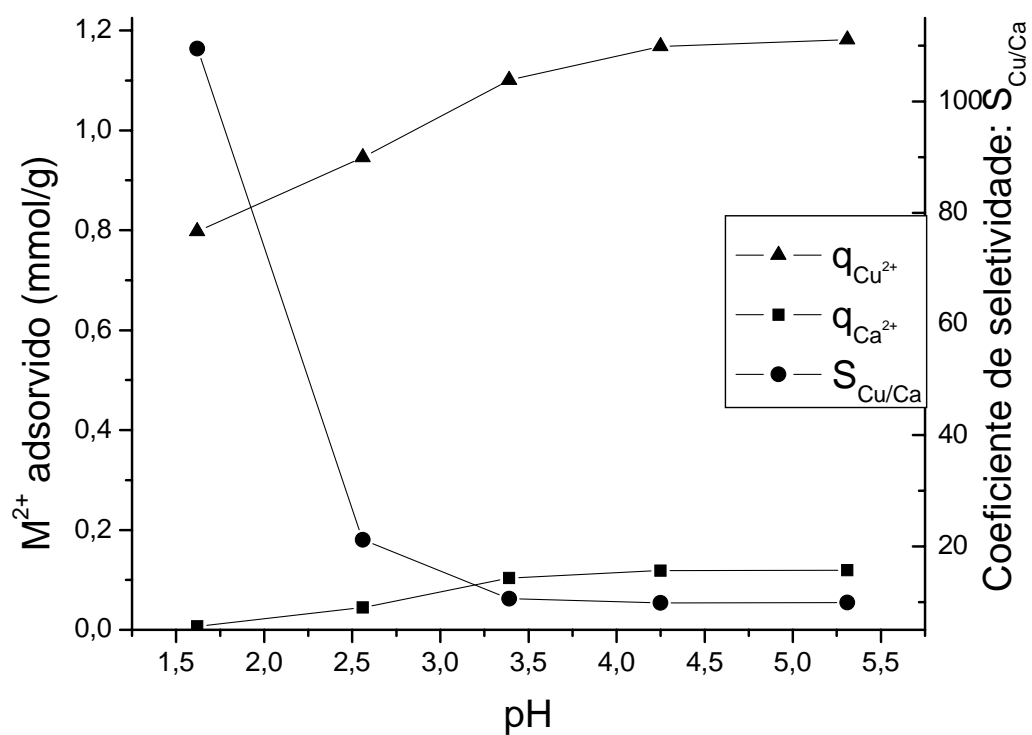


Figura 5.38. Gráfico da variação da adsorção de Cu^{2+} e Ca^{2+} e do coeficiente de seletividade pelo pH pelo BTTE.

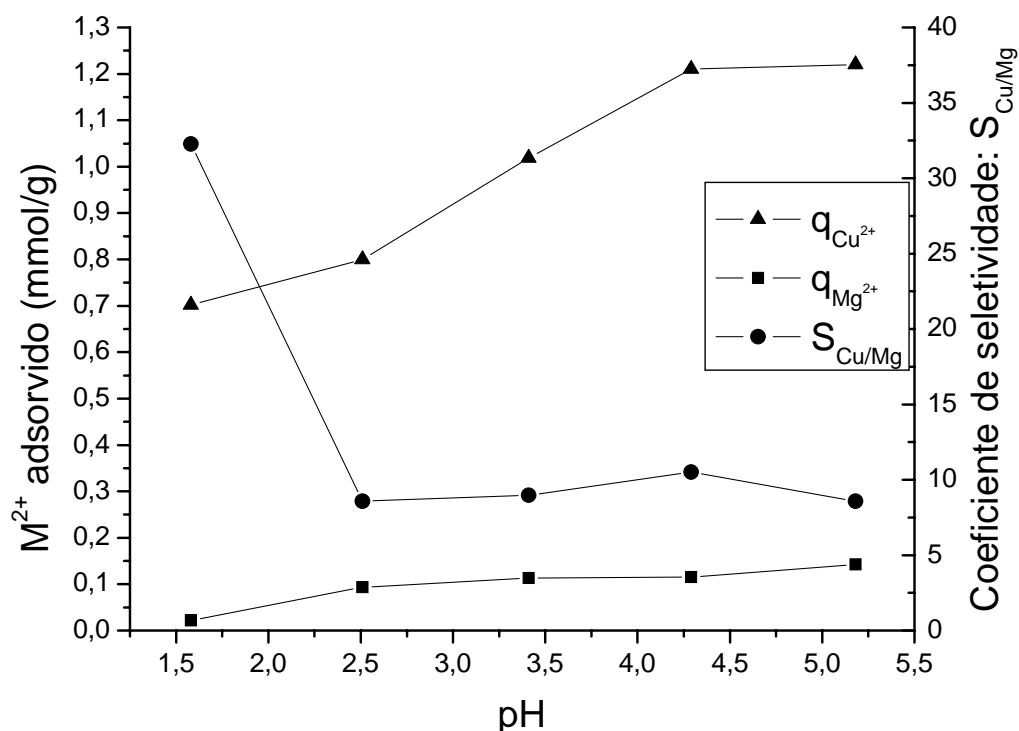


Figura 5.39. Gráfico da variação da adsorção de Cu^{2+} e Mg^{2+} e do coeficiente de seletividade pelo pH pelo **BTTE**.

A adsorção dos cátions metálicos em função do pH quando em soluções simples (Figuras 5.21 e 5.27, páginas 76 e 86, respectivamente) mostraram características bem diferentes da adsorção dos cátions metálicos quando em soluções binárias pelo **BTTE** (Figuras 5.36-5.39). Quando o **BTTE** foi usado para adsorção da solução binária de cátions metálicos foi notado uma inibição da adsorção de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} ou Mg^{2+} por causa da competição dos sítios de adsorção entre estes cátions metálicos e o Cu^{2+} . O coeficiente de seletividade aumentou com a diminuição do pH para todos os pares de cátions metálicos. Isto indica que o **BTTE** tem uma maior seletividade para o cátion Cu^{2+} em relação à Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} ou Mg^{2+} e esta seletividade aumenta com a diminuição do pH. Pelos gráficos 5.36-5.39 foi notado que a ordem de afinidade entre o **BTTE** e os cátions metálicos descreve na seguinte ordem: $Cu^{2+} > Pb^{2+} > Cd^{2+} > Ca^{2+} \approx Mg^{2+}$ em qualquer pH.

Pelos resultados da adsorção competitiva observa-se que as quantidades da soma dos dois cátions metálicos adsorvidos de **BTTE** sempre foram superiores aos obtidos por **CTE**. Isto ocorreu provavelmente devido ao fato de **BTTE** ser mais modificado pelo EDTA que o **CTE**. Pode-se observar que os valores dos coeficientes de seletividade para os dois materiais

são bastante próximos. Este fato ocorreu devido os dois materiais serem modificados de maneira bastante semelhante. Além disso, a ordem de afinidade dos dois materiais pelos cátions metálicos foi diretamente proporcional a constante de estabilidade do complexo formado entre estes cátions metálicos e a molécula do EDTA (Tabela 1.1, página 6). Este fato deve ter ocorrido provavelmente porque no **CTE** e **BTTE** os sítios adsorventes de cátions metálicos são muito semelhantes à própria molécula do EDTA.

6. Conclusão

Os resultados obtidos e as informações levantadas indicam que o bagaço de cana e a celulose são materiais de grande abundância, renováveis e de baixo custo. Estes materiais podem ser utilizados como substrato para a obtenção de novos materiais.

O bagaço de cana e a celulose foram tratados com solução de NaOH que resultaram numa mudança da estrutura física e química destes materiais.

A caracterização por difração de raios-X, espectroscopia na região do infravermelho e análise elementar confirmaram a mudança da celulose do tipo I para o tipo II. No bagaço de cana, além dessa transformação da celulose, também ocorreu a extração das ligninas e de hemiceluloses.

A celulose e os bagaços tratados com solução de NaOH e a celulose e o bagaço sem tratamento com solução de NaOH foram modificados com o dianidrido do EDTA.

A caracterização por espectroscopia na região do infravermelho, análise elementar e análise térmica confirmaram a introdução do dianidrido do EDTA nestas fibras ligninica-celulósicas, que ocorreu via reações de esterificação. Através do estudo dos dados obtidos pela análise elementar também foi possível observar que a celulose e os bagaços que foram tratados com solução de NaOH foram mais modificados pelo dianidrido do EDTA em relação a celulose e o bagaço que não foram tratados com solução de NaOH.

A hidrólise da ligação éster no bagaço tratado com solução de NaOH e depois modificado com o dianidrido do EDTA foi estudado em função do pH da solução e do tempo de contato. As modificações resultantes foram avaliadas através dos dados obtidos no espectro na região do infravermelho. Este estudo mostrou que praticamente não ocorreu a hidrólise catalisada por ácido em solução com pH=1 por 24h, porém a hidrólise alcalina foi completa quando o material foi mantido em contato por 24h em solução com pH=12.

O estudo da habilidade de adsorção de Cu^{2+} por todos os materiais modificados foi realizado em batelada. O estudo cinético mostrou que o tempo de equilíbrio dos sistemas é inferior a 10min para todos os materiais. O estudo em função do pH mostrou que o aumento do pH melhora a adsorção de Cu^{2+} e que em pH=1,8 a adsorção desse cátion já é significativa para todos os materiais. As isotermas de adsorção de Cu^{2+} para todos os materiais mostraram concordância com o modelo de Langmuir.

Os valores obtidos de energia livre para os sistemas de adsorção de Cu^{2+} por todos os materiais mostraram que os processos de adsorção foram endotérmicos, espontâneos e ocorreram via adsorção química.

As celulosas modificadas tiveram uma capacidade máxima entre 38,8 e 66,7 mg g^{-1} , enquanto que para os bagaços modificados a capacidade máxima ficou entre 56,2 e 92,6 mg g^{-1} . Pudemos concluir que a capacidade máxima de adsorção de Cu^{2+} foi maior para a celulose e os bagaços que foram tratados com solução de NaOH e depois modificados com o dianidrido do EDTA em relação a celulose e o bagaço que foram modificados sem tratamento com solução de NaOH. Como consequência para os estudos da habilidade de adsorção com os demais cátions metálicos e para o estudo de adsorção competitiva foi utilizado a celulose e o bagaço que foram tratados com solução de NaOH e depois modificados com o dianidrido do EDTA.

O estudo cinético de adsorção de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} com a celulose e o bagaço modificados mostraram que os sistemas entram em equilíbrio em menos de 10min, exceto para a adsorção de Pb^{2+} pelo bagaço modificado cujo tempo para alcançar o equilíbrio foi de 20min. O estudo em função do pH mostrou que o aumento do pH melhora a capacidade de adsorção de todos os materiais. Este estudo também mostrou que para os dois materiais ocorreu adsorção significativa em $\text{pH}=1,8$ para o Cd^{2+} e o Pb^{2+} , enquanto que para o Ca^{2+} e o Mg^{2+} a adsorção foi significativa em valores de pH maiores que 3,5. As isotermas de adsorção desses cátions para esta celulose e este bagaço modificados mostraram concordância com o modelo de Langmuir.

Os valores obtidos de energia livre para os sistemas de adsorção de todos os cátions metálicos por esses materiais mostraram que os processos de adsorção foram endotérmicos, espontâneos e ocorreram via adsorção química.

A capacidade máxima de adsorção da celulose modificada de Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} ficou entre 0,389 e 1,12 mmol g^{-1} e sendo que a maior capacidade foi inerente ao Pb^{2+} . Enquanto que para o bagaço modificado, a capacidade máxima ficou entre 0,927 e 1,75 mmol g^{-1} e sendo que a maior capacidade foi inerente ao Mg^{2+} .

O estudo de adsorção competitiva para a celulose e o bagaço modificado mostrou que a adsorção dos cátions em soluções simples é maior que em soluções binárias. Estes materiais também mostraram uma maior seletividade para o Cu^{2+} em relação a todos os outros cátions, esta seletividade aumentou com a diminuição do pH. A ordem de afinidade dos dois materiais pelos cátions metálicos é maior para o Cu^{2+} e diminui na seguinte ordem: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ca}^{2+} \approx \text{Mg}^{2+}$ em qualquer pH.

Através desses resultados foi observado que todos os materiais obtidos possuem grande potencial para serem utilizados como adsorvedores para a realização de tratamento de águas e efluentes contendo Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} .

Diante dos resultados obtidos até o momento caberá trabalhos futuros onde poderá ser realizado o estudo da adsorção destes novos materiais com outros contaminantes inorgânicos em soluções aquosas e em efluentes industriais com níveis acima dos permitidos pela legislação.

7. Referências Bibliográficas

Acemioglu, B., Alma, M.H. Equilibrium studies on adsorption of Cu(II) from aqueous solution onto cellulose. *Journal of colloid and interface science*, 243, p. 81-84, 2001.

Açúcar Guarani. Disponível em <www.acucarguarani.com.br>. Acesso em 13/04/2006.

Apiratikul, R., Pavasant, P. Sorption isotherm model for binary component sorption of copper, cadmium and lead ions using dried green macroalga, *Caulerpa lentillifera*. *Chemical engineering journal*, 119, p. 135-154, 2006.

Arai, T. et al. Absorption of metal cations by modified B. mori silk and preparation of fabrics with antimicrobial activity. *Journal of Applied Polymer Science* 80, p. 297 – 303, 2001.

Associação Brasileira dos doentes de Wilson. Disponível em <www.doencadewilson.org/doenca.htm>. Acesso em 28/06/2006.

Ass, B.P. et al. Mercerized linters cellulose: characterization and acetylation in N,N-dimethylacetamide/litium chloride. *Carbohydrate Polymers*, 63, p. 19-29, 2006.

Atkins, P., de Paula, J. *Físico-química*, volume 3, 7ª Ed. LTC, Rio de Janeiro, 2004.

Atkins, P., Jones, L. *Princípios de química – questionando a vida moderna e o meio ambiente*. Bookman. Porto Alegre, 2001.

Ayyappan, R. et al. Removal of Pb(II) from aqueous solution using carbon derived from agricultural wastes. *Process biochemistry*, 40,p. 1293-1299, 2005.

Baird, C. *Química ambiental*, 2ª Ed. Bookman, Porto Alegre, 2002.

Baudel, H.M., Zaror, C., de Abreu, C.A.M. Improving the value of sugarcane bagasse wastes via integrated chemical production systems: an environmentally friendly approach. *Industrial crops and products*, 21, p. 309–315, 2005.

Bellen, H.M. Desenvolvimento sustentável: uma descrição das principais ferramentas de avaliação. *Ambiente & Sociedade*, Vol. VII, nº. 1, p. 67-87, 2004.

Bilba, K., Ouensanga, A. Fourier transform infrared spectroscopic study of thermal degradation of sugar cane bagasse. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 38, p. 61-73, 1996.

Borges, A.M. *Utilização dos resíduos do processamento do camarão na adsorção de anions*. Porto Alegre, 2002. Dissertação (Mestrado) – Escola de engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Brasil. Leis, decretos, etc... Portaria nº 518, de 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. *Diário Oficial [da República Federativa do Brasil]*, Brasília, 26 de março de 2004.

Brasil. Leis, decretos, etc... Portaria SAS/MS nº 844, de 31 de outubro de 2002. Protocolo clínico e diretrizes terapêuticas: doença de Wilson. Diário Oficial [da República Federativa do Brasil], Brasília, 01 de novembro de 2002.

Brasil. Leis, decretos, etc... Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário Oficial [da República Federativa do Brasil], Brasília, 18 de março de 2005.

Brasileiro, L.B. et al. A utilização de perácidos na deslignificação e no branqueamento de polpas celulósicas. Química Nova, 24, p. 819-829, 2001.

Brown, R.M. et al. Cellulose biosynthesis in higher plants. Trend in plant science, 1, p. 149-156, 1996.

Brydson, J.A. Plastics materials, 7ª Ed. Butterworth-Heinemann, Woburn, 1999.

Caraschi, J.C. Estudo das relações estrutura/propriedade de carboximetilcelulose obtida por derivatização de polpa de bagaço de cana de açúcar. São Carlos 1997. Tese (Doutorado) – Instituto de química de São Carlos. Universidade de São Paulo.

Caraschi, J.C., Campana, S.P., Curvelo, A.A.S. Preparação e caracterização de polpas obtidas a partir de bagaço de cana de açúcar. Polímeros: Ciência e Tecnologia 3, p. 24–29, 1996.

Carvalho, G.B.M. et al. Estudo do hidrolisado de eucalipto em diferentes concentrações utilizando evaporação a vácuo para fins fermentativos. Revista analytica, 14, p. 54-57, 2005.

Castelan, G. Fundamentos de físico-química, 1ª Ed. LTC, Rio de Janeiro, 1996.

de Castro, G.R. et al. Synthesis, characterization and determination of the metal ions adsorption capacity of cellulose modified with p-aminobenzoic groups. Materials research, 7, p. 329-334, 2004.

Capretta, A., Maharajh, R.B., Bell, R.A. Synthesis and characterization of cyclomaltoheptaose-based metal chelants as probes for intestinal permeability. Carbohydrate Research 267, 49-63, 1995.

Chambers, C., Holliday, A.K. Modern inorganic chemistry, 1ª Ed. Butterworths, London, 1975.

Chen, C.-Y. et al. Adsorptions of heavy metal ions by a magnetic chelating resin containing hydroxy and iminodiacetate groups. Separation and Purification Technology 50, p. 15–21, 2006.

Cheremisinof, N.P. Handbook of water and wastewater treatment technologies. Butterworth Heinemann. Woburn, 2002.

Corti, G.S. Modificação química da celulose usando poliaminas: uso dos novos materiais na adsorção de íons cobre. Ouro Preto, 2004. Dissertação (Mestrado) – Instituto de ciências exatas e biológicas. Universidade Federal de Ouro Preto.

D'Almeida, M.L.O. Celulose e papel, vol I: Tecnologia de fabricação de pastas celulósicas, 1ª Ed. SENAI e IPT, São Paulo, 1981.

Do, D.D. Adsorption analysis: equilibria and kinetics, vol. 2, 1ª Ed. Imperial college press, London, 1998.

Furniss, B.S. et al. Solvent and Reagents in Vogel's – Textbook of Practical Organic Chemistry 5ª Ed., Longman Scientific & Technical, Londres e Nova Iorque, 1989, p. 395-469.

Garcia, C.V., Borredon, M.E. Solvent-free fatty acylation of cellulose and lignocellulosic wastes. Part 2: reactions with fatty acids. *Bioresource Technology*, 70, p. 135-142, 1999.

GLOBO. Disponível em <www.globo.com/jornalnacional>. Acesso em 07/04/2006.

Goldemberg, José et Barbosa, L.M. "A legislação ambiental no Brasil e em São Paulo" *Revista Eco* 21, 96, Novembro 2004.

Greenwood, N.N., Earnshaw, A. Chemistry of the elements, 2ª Ed. Butterworth-Heinemann, Woburn, 1998.

Gupta, V.K., Ali, I. Utilization of bagasse fly ash (a sugar industry waste) for the removal of copper and zinc from wastewater. *Separation and purification technology*, 18, p. 131-140, 2000.

Harvey, D. Modern analytical chemistry 1st ed., McGraw Hill, New York, 2000.

Inoue, K. et al. Adsorptive separation of some metal ions by complexing agent types of chemically modified chitosan. *Analytica chimica acta*, 388, p.209-218, 1999.

Iovieva, M.M. New fibres prepared from cellulose – aqueous solution of hydroxide system. *Fibre chemistry*, 28, p. 61-64, 1996.

Isogai, A., Atalla, R.H. Dissolution of cellulose in aqueous NaOH solutions. *Cellulose*, 5, p. 309-319, 1998.

Jones, C.J. A química dos elementos dos blocos d e f. Bookman. Porto Alegre, 2002.

Karnitz, O.J. et al. Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse. *Bioresource technology*, 98, p. 1291–1297, 2007.

Kayaa, A., Ören, A.H. Adsorption of zinc from aqueous solutions to bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, B125, p. 183–189, 2005.

Khezami, L., Capart, R. Removal of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbons: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, B123, p. 223–231, 2005.

Kim, I.S. et al. Novel regenerated cellulosic material prepared by an environmentally-friendly process. *Polymer*, 47, p. 1333-1339, 2006.

Lacerda, R.S. Teores de lignina estimados através do método espectrofotométrico “lignina solúvel em brometo de acetila” de alguns cultivares de aveia. Pirassununga, 2001. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de zootecnia e engenharia de alimentos. Universidade de São Paulo.

Leme, J.R.A.F. Estudo comparativo dos métodos de comparação e de estimativa dos teores de fibra e de açúcares redutores em cana-de-açúcar (*Saccharum ssp.*). Piracicaba, 2005. Dissertação (Mestrado) – Escola superior de agricultura Luiz de Queiroz.

Liu, C.F., Sun, R.C., Ye, R.C. Structural and thermal characterization of sugarcane bagasse phthalates prepared with ultrasound irradiation. *Polymer Degradation and Stability*, 91, p. 280-288, 2006.

Liu, Y. Some consideration on the Langmuir isotherm equation. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 274, p. 34–36, 2006.

López, R. et al. Alkaline surface modification of sugar cane bagasse. *Adv. Composite Mater* 9, nº 2, p. 99-108, 2000.

Machado, G.O. Preparação e caracterização de CMC e CMC grafitizada. São Carlos, 2000. Dissertação (Mestrado) – Instituto de química de São Carlos. Universidade de São Paulo.

Manahan, S.E. *Fundamentals of environmental chemistry*, 2ª Ed. CRC Press LLC, Boca Raton, 2001.

Mandre, M., Pärn, H., Ots, K. Short-term effects of wood ash on the soil and the lignin concentration and growth of *Pinus sylvestris L.* *Forest ecology and management*, 223, p. 349–357, 2006.

Marshall, W.E., Wartele, L.H. Chromate (CrO_4^{2-}) and copper (Cu^{2+}) adsorption by dual-functional ion exchange resins made from agricultural by-products. *Water research*, 40, p. 2541-2548, 2006.

Medham, J. et al. *Vogel – análise química quantitativa*, 6ª Ed. LTC. Rio de Janeiro, 2002.

Miller, R.B. Structure of Wood in *Wood handbook—Wood as an engineering material*, 1ª Ed. U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, Madison, p. 2-1 – 2-4, 1999.

Moreira, C.S. Adsorção competitiva de cádmio, cobre, níquel e zinco em solos. Piracicaba, 2004. Dissertação (Mestrado) – Escola superior de agricultura. Universidade de São Paulo.

Morper, M.R. Combination therapy tackles wastewater toxins. *Chemistry Engineering*, 15, p. 66-70, 1999.

Mouflih, M. et al. Removal of lead from aqueous solutions by activated phosphate. *Journal of Hazardous Materials*, B119, p. 183–188, 2005.

Navarro, R.R. et al. Mercury removal from wastewater using porous cellulose carrier modified with polyethyleneimine. *Water research*, 30, p. 2488–2494, 1996.

Nooy, A.E.J. et al. Autocatalytic oxidation of primary hydroxyl functions in glucans with nitrogen oxides. *Carbohydrate research*, 304, p. 117-123, 1997.

Nunes, J.A. Tratamento físico-químico de águas residuárias industriais, 4ª Ed. Editora J. Andrade. Aracaju, 2004.

Oh, S.Y. et al. Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy. *Carbohydrate Research*, 340, p. 2376-2391, 2005.

Oh, S.Y. et al. FTIR analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide. *Carbohydrate Research*, 340, p. 417–428, 2005.

Orlando, U.S. et al. Preparation of chelating agents from sugarcane bagasse by microwave radiation as an alternative ecologically benign procedure. *Green chemistry*, 4, p. 555-557, 2002.

Ortiz, N. Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} e Cd^{2+} , em solução. São Paulo, 2000. Tese (Doutorado) – Instituto de pesquisa energética e nucleares. Universidade de São Paulo.

Ouajai, S., Shanks, R.A. Composition, structure and thermal degradation of hemp cellulose after chemical treatments. *Polymer Degradation and Stability* 89, p. 327-335, 2005.

Pyatt, F.B. et al. The heavy metal content of skeletons from an ancient metalliferous polluted area in southern Jordan with particular reference to bioaccumulation and human health. *Ecotoxicology and environmental safety*, 60, p. 295–300, 2005.

Rave, A. Principles of polymer chemistry, 1ª Ed. Plenum Press, New York, 1995.

Saito, T., Isogai, A. Ion-exchange behavior of carboxylate groups in fibrous cellulose oxidized by the TEMPO-mediated system. *Carbohydrate polymers*, 61, p. 183–190, 2005.

Sakkayawong, N. et al. Adsorption mechanism of synthetic reactive dye wastewater by chitosan. *Journal of Colloid and Interface Science* 286, p. 36–42, 2005.

Sarin, V., Pant, K.K. Removal of chromium from industrial waste by using eucalyptus bark. *Bioresource Technology*, 97, p. 15–20, 2006.

Satgé, C. et al. Rapid homogeneous esterification of cellulose induced by microwave irradiation. *Carbohydrate Polymers*, 49, p. 373-376, 2002.

Sodré, F.F., Lenzi, E., Costa, A.C.S. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. *Química nova*, 24, p. 324-330, 2001.

Solomons, G. e Fryhle, G. Química orgânica, vol 2, 7ª Ed., LTC, Rio de Janeiro, 2002.

Speight, J.G. Chemical and process design handbook, 1ª Ed. McGraw-Hill, New York, 2002.

- Stevens, M.P. Polymer chemistry – an introduction, 3^a Ed. Oxford university press, New York, 1999.
- Sun, X.F., Sun, R.C., Sun, J.X. Acetylation of sugarcane bagasse using NBS as a catalyst under mild reaction conditions for the production of oil sorption-active materials. *Bioresource Technology*, 95, p. 343–350, 2004.
- Syna, N., Valix, M. Modelling of gold (I) cyanide adsorption based on the properties of activated bagasse. *Minerals Engineering*, 16, p. 421–427, 2003.
- Taddei, P. et al. Binding of Co(II) and Cu(II) cations to chemically modified wool fibres: an IR investigation. *Journal of molecular structure*, 650, p. 105-113, 2003.
- Taddei, P. et al. IR study on the binding mode of metal cations to chemically modified *Bombyx mori* and Tussah silk fibres. *Journal of molecular structure*, 651-653, p. 433-441, 2003.
- Theophanides, T., Anastassopoulou, J. Copper and carcinogenesis. *Critical Reviews in Oncology/Hematology*, 42, p. 57–64, 2002.
- Torres, J.D. et al. Thermodynamic studies of the interaction at the solid/liquid interface between metal ions and cellulose modified with ethylenediamine. *Journal of Hazardous Materials*, B129, p. 239–243, 2006.
- Tsukada, M. et al. Preparation of metal-containing protein fibers and their antimicrobial properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 89, p. 638 – 644, 2003.
- Tucci, C.E.M. Hidrologia, ciência e aplicação, 3^a Ed. Editora da UFRGS/ABRH, Porto Alegre, 2004.
- UNICA – União da Agroindústria Canavieira de São Paulo. Disponível em <<http://www.portalunica.com.br>>. Acesso em 25/08/2004.
- WHO. Guidelines for Drinking-water Quality, Volume 1, 3^a Ed. WHO library, Geneva, 2004.
- Williams, P.L., James, R.C., Roberts, S.M. Principles of toxicology: environmental and industrial applications, 2^a Ed. JohnWiley & Sons, New York, 2000.
- Zugenmaier, P. Conformation and packing of various crystalline cellulose fibers. *Progress in polymer science*, 26, p. 1341-1417, 2001.