MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL

DE OURO PRETO

Instituto de Ciências Exatas e

UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Dissertação

Modificação de Materiais Lignocelulósicos Através de Reações de Oxidação para Adsorver Cátions Metálicos em Solução Aquosa

Josilene Aparecida Vieira Rodrigues

Programa de Pós-Graduação em Química

PPGQUIM

Ouro Preto

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal de Ouro Preto
Instituto de Ciências Exatas e Biológicas
Programa de Pós-Graduação em Química

MODIFICAÇÃO DE MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS ATRAVÉS DE REAÇÕES DE OXIDAÇÃO PARA ADSORVER CÁTIONS METÁLICOS EM SOLUÇÃO AQUOSA

Autora: **Josilene Aparecida Vieira Rodrigues**

Orientador: **Prof. Dr. Laurent Frédéric Gil**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós- Graduação Química da Universidade Federal de Ouro Preto, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração:
Química Orgânica

Ouro Preto/MG
Julho de 2016

R696m Rodrigues, Josilene Aparecida Vieira.
Modificação de materiais lignocelulósicos através de reações de oxidação para adsorver cátions metálicos em solução aquosa [manuscrito] / Josilene Aparecida Vieira Rodrigues. - 2016.
85f.: il.: color; grafs; tabs.

Orientador: Prof. Dr. Laurent Frédéric Gil.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Instituto de Ciências Exatas e Biológicas. Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em Química.
Área de Concentração: Química Orgânica.

1. Adsorção. 2. Metais pesados. I. Gil, Laurent Frédéric. II. Universidade Federal de Ouro Preto. III. Título.

CDU: 542:549.24

Catalogação: www.sisbin.ufop.br

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
Universidade Federal de Ouro Preto
Instituto de Ciências Exatas e Biológicas
Programa de Pós-Graduação em Química

"MODIFICAÇÃO DE MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS ATRAVÉS DE REAÇÕES DE OXIDAÇÃO PARA ADSORVER CÁTIONS METÁLICOS EM SOLUÇÃO AQUOSA"

Autora: Josilene Aparecida Vieira Rodrigues

Dissertação de Mestrado defendida e aprovada, em 21 de julho de 2016, pela comissão examinadora composta pelos membros:

Adriana S. França

Prof.ª Dr.ª Adriana Silva França
UFMG

Tânia Márcia Sacramento Melo

Prof.ª Dr.ª Tânia Márcia Sacramento Melo
UFOP

Prof. Dr. Laurent Frédéric Gil
UFOP

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, minhas irmãs, cunhados e amigos que sempre acreditaram e torceram por mim, e principalmente ao meu esposo Elton pelo apoio e carinho nos momentos de aflição e a minha filhinha Carolina, que surgiu como um anjo em meados do mestrado, me trazendo muita luz e me ensinando a ter paciência nos momentos difíceis.

Agradeço os ensinamentos e a amizade de meu orientador professor Laurent, exemplo de dedicação, profissionalismo, ética e conduta, sempre disposto a esclarecer minhas dúvidas.

Agradeço também aos meus colegas de laboratório, Ana Luíza, Francine, Amália, Renata, Filipe, Fabiane, Carlos, Fernanda, Megg e em especial ao Luide, pela paciência e grande ajuda. As meninas da orgânica Aline, Paula, Ana Paula e também a minha grande amiga Camila, que só somaram em minha conquista, se não fosse pela ajuda e carinho de cada um, nada disso seria possível.

Agradeço aos professores que participaram do processo de minha formação, em especial a professora Tânia pela disposição e palavras sinceras de incentivo.

“PARA REALIZAR GRANDES CONQUISTAS, DEVEMOS NÃO APENAS AGIR, MAS TAMBÉM SONHAR; NÃO APENAS PLANEJAR, MAS TAMBÉM ACREDITAR” (ANATOLE FRANCE)

RESUMO

A contaminação de corpos d'água por efluentes industriais é um crescente problema ambiental, principalmente quando causada por metais pesados, que são tóxicos, não biodegradáveis e bioacumulativos por meio da cadeia alimentar, causando várias doenças. Dessa forma, a remoção destes poluentes dos efluentes industriais se mostra uma preocupação importante. A bioadsorção é um processo de tratamento de águas residuais que tem atraído considerável interesse na remoção deste tipo de contaminante. Neste contexto, o presente trabalho de dissertação visou preparar novos materiais adsorventes para a remoção de íons metálicos em solução aquosa. Foram preparados um adsorvente, a partir da celulose, e outro, a partir do bagaço de cana-de-açúcar, para serem utilizados na remoção, em regime de batelada, dos metais tóxicos cobre e cobalto em soluções aquosas, idealmente contaminadas. Por meio de reação de oxidação ($NaNO_2$ / H_3PO_4), foram introduzidas funções ácido carboxílico nas estruturas da celulose (**C**) e do bagaço de-cana-de açúcar (**B1**), originando os materiais celulose oxidada (**COX)** e bagaço de cana - de - açúcar oxidado (**BOX1)**, respectivamente. A oxidação dos materiais foi investigada, considerando o efeito da quantidade de $NaNO_2$ e H_3PO_4 e do tempo de reação através da análise da porcentagem de ganho de massa (pgm) e perda de massa (ppm) e do número de funções ácidas (n_{COOH}) introduzidas. As modificações na celulose e no bagaço de cana - de - açúcar foram avaliadas pelas técnicas de FTIR, TGA e PCZ. O estudos de adsorção em batelada foram realizados empregando os metais cobalto(II) e cobre(II). O pH considerado ótimo para os estudos de adsorção foi de 5,5, tanto para o Cu^{2+} quanto para o Co^{2+}. Para a adsorção de Cu^{2+} nos dois materiais, o modelo cinético que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo de pseudo segunda ordem e para o íon Co^{2+} foi o modelo de pseudo primeira ordem. Foram utilizados os modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e Sips. O **COX** apresentou capacidade de adsorção máxima ($Q_{máx}$) de 74,36 e 41,24 mg/g, para Cu^{2+} e Co^{2+}, respectivamente, e o **BOX1** apresentou $Q_{máx}$ de 38,07 e 23,64 mg/g para Cu^{2+} e Co^{2+}, respectivamente. Os estudos de dessorção e readsorção mostraram a potencialidade de reutilização do adsorvente. O parâmetro termodinâmico de adsorção foi determinado a partir da energia livre padrão $\Delta_{ads}G°$, utilizado para discutir o mecanismo de adsorção dos metais em **COX** e **BOX1**.

Palavras-chave: Bioadsorventes; Adsorção; Dessorção; Metais pesados.

ABSTRACT

Contamination of water bodies by industrial effluents is a growing environmental problem, when caused by heavy metals, since these metals are toxic, non-biodegradable, and bioaccumulative through the food chain, causing various diseases. So, the removal of these pollutants from industrial effluents is shown a major concern. Adsorption is a process of treating wastewater that has attracted considerable interest in the removal of such contaminant. In this context, this dissertation aimed to prepare new adsorbent materials for removal of metal ions in aqueous solution. An adsorbent were prepared from the cellulose, and other, from sugar-cane bagasse, for use in removing, in a batch system, the toxic metals copper and cobalt in aqueous solutions, ideally contaminated. Through oxidation reaction ($NaNO_2$ / H_3PO_4), carboxylic acid functions were introduced into the cellulose structure **(C)** and the sugar-cane bagasse **(B1)**, yielding **COX** and **BOX1** materials, respectively. The oxidation of the materials was investigated, considering the effect of the amount of $NaNO_2$ and H_3PO_4, and the reaction time by analyzing the percentage of weight gain (pwg) and loss of weight (plw) and the number of acid functions (n_{COOH}) introduced. Changes in cellulose and sugar-cane bagasse were evaluated by FTIR techniques, TGA and PCZ. The batch adsorption studies were conducted employing the cobalt metal (II) and copper (II). The pH considered optimal for the adsorption studies was 5.5 for both Cu^{2+} and Co^{2+}. For the adsorption of Cu^{2+} in the two materials, the kinetic model that best fit the experimental data was the model of pseudo second order and the Co^{2+} ion is the pseudo first order model. The Langmuir isotherm model, Freundlich and Sips were used. **COX** showed maximum adsorption capacity (Q_{max}) of 74.36 and 41.24 mg / g, Cu^{2+} and Co^{2+}, respectively, and **BOX1** presented Qmax of 38.07 and 23.64 mg / g for Cu^{2+} and Co^{2+}, respectively. The adsorption and desorption studies showed the potential reuse of the **COX** adsorbent. The thermodynamic parameters of adsorption was determined from the standard free energy $\Delta_{ads}G°$, used to discuss the metal adsorption mechanism in **COX** and **BOX1**.

Keywords: Adsorbents; Adsorption; Desorption; Heavy metals.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS ii

RESUMO..... vi

ABSTRACT vii

LISTA DE FIGURAS xi

LISTA DE TABELAS xii

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS xiv

1 INTRODUÇÃO 1

2 JUSTIFICATIVA..... 3

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... 4

3.1 Água 4

3.2 Contaminação dos Recursos Hídricos..... 5

3.3 Poluentes Inorgânicos 7

3.3.1 Cobalto (Co^{2+}) 8

3.3.2 Cobre (Cu^{2+}) 9

3.4 Métodos de remoção de metais pesados 10

3.5 Celulose..... 12

3.6 Celulose oxidada 15

3.7 Cana-de-açúcar 17

3.7.1 Hemiceluloses..... 18

3.7.2 Ligninas..... 20

3.8 Celulose e bagaço de cana-de-açúcar oxidados na adsorção de metais pesados 21

3.9 Adsorção..... 23

3.9.1 Modelos de adsorção 25

3.9.1.1 Modelo cinético de adsorção..... 25

3.9.1.1.1 Modelo cinético de pseudo primeira ordem.....26

3.9.1.1.2 Modelo cinético de pseudo segunda ordem.....27

3.9.1.2 Isotermas de Adsorção.....27

3.9.1.2.1 Isoterma de Langmuir 29

3.9.1.2.2 Isoterma de Freundlich 30

3.9.1.2.3 Isoterma de Sips 30

3.10 Termodinâmica do processo de adsorção ($\Delta_{ads}G°$) 31

3.11 Recuperação de adsorventes de celulose modificados e de metais através da dessorção 32

4 OBJETIVOS.....34

5 PARTE EXPERIMENTAL 35

5.1 Materiais 35

5.2 Métodos.....35

5.2.1 Preparação da celulose.....35

5.2.2 Preparação do bagaço de cana- de- açúcar 35

5.2.3 Produção da celulose oxidada 36

5.2.4 Produção do bagaço de cana-de-açúcar oxidado.....36

5.2.5 Redução dos materiais **COX**, **BOX1** e **BOX2** com borohidreto de sódio ($NaBH_4$).....36

5.3 Caracterização das amostras 37

5.3.1 Determinação da porcentagem de ganho (pgm) e porcentagem de perda (ppm) de massa dos materiais **COX**, **BOX1** e **BOX2**.....37

5.3.2 Determinação do número de grupos funcionais ácido carboxílico introduzidos nos materiais **COX**, **BOX1** e **BOX2** 37

5.3.3 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para os materiais **C**, **COX**, **B** e **BOX1**.....38

5.3.4 Análise termogravimétrica (TGA) para os materiais **C**, **COX**, **B** e **BOX1** ..38

5.3.5 Determinação do pH do Ponto de Carga Zero (pHpcz) para **COX** e **BOX1** 38

5.4 Estudos de adsorção 39

5.4.1 Preparação da solução estoque 39

5.4.2 Estudo em função do pH 39

5.4.3 Estudo cinético 40

5.4.4 Isotermas de adsorção 41

5.5 Estudo de dessorção dos íons Cu^{2+} em **COX** 41

5.6 Reuso do adsorvente após a dessorção (Estudo de readsorção) 42

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO 44

6.1 Síntese dos materiais 44

6.2 Determinação do número de grupos funcionais ácido carboxílico introduzidos nos materiais **COX**, **BOX1** e **BOX2**. 45

6.3 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier 46

6.4 Determinação do pH do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}) 51

6.5 Análise Termogravimétrica (TGA) 52

6.6 Estudos de Adsorção 54

6.6.1 Efeito do pH na adsorção dos íons metálicos 54

6.6.2 Cinética de adsorção 57

6.6.3 Isoterma de adsorção 63

6.7 Estudos de dessorção e reuso do adsorvente (Cu^{2+} em **COX**) 69

6.7.1 Dessorção 69

6.7.2 Re- adsorção 70

6.8 Comparação dos dados experimentais com a literatura 71

7 CONCLUSÃO 74

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 76

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura molecular da celulose. 12

Figura 2: Estrutura da celulose oxidada. 15

Figura 3: Principais constituintes das hemiceluloses [7]. 19

Figura 4: Precursores básicos da lignina e os seus principais unidades aromáticas [7]. 20

Figura 5: Estrutura esquemática da lignina [62]. 21

Figura 6: Etapas da cinética de adsorção [70].....26

Figura 7: Formas possíveis de isotermas de adsorção [74]. 28

Figura 8: Esquema da síntese da **COX** e **COXred**.....45

Figura 9: Esquema da síntese de **BOX1** e **BOX2**. 45

Figura 10: Espectro na região do infravermelho de **C** e **COX**.....47

Figura 11: Espectro na região do infravermelho de **B1** e **BOX1**.....47

Figura 12: Espectro na região do infravermelho de **B2** e **BOx2**. 48

Figura 13: Espectro na região do infravermelho de **COX** e **COXred**. 49

Figura 14: Espectro na região do infravermelho de **BOX1** e **BOX1red**. 49

Figura 15: Espectro na região do infravermelho de **BOX2** e **BOX2red**. 50

Figura 16: Gráfico do pH_{PCZ} dos material **BOX1**. 51

Figura 17: Gráfico do pH_{PCZ} dos material **COX**. 52

Figura 18: Curvas termogravimétricas da celulose (**C**) (a) e **COX** (b). 53

Figura 19: Curvas termogravimétricas do bagaço (**B1**) (a) e **BOX1** (b).....54

Figura 20: (a-d) Estudo da influência do pH do meio na adsorção de (a) Cu^{2+} em **COX**, (b) Co^{2+} em **COX**, (c) Cu^{2+} em **BOX1** e (d) Co^{2+} em **BOX1**.....57

Figura 21: (a-d) Cinética de adsorção de (a) Cu^{2+} em **COX**, (b) Co^{2+} em **COX**, (c) Cu^{2+} em **BOX1** e (d) Co^{2+} em **BOX1**. 62

Figura 22: (a-d) Isoterma de adsorção de (a) Cu^{2+} em **COX**, (b) Co^{2+} em **COX**, (c) Cu^{2+} em **BOX1** e (d) Co^{2+} em **BOX1**. 68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Estimativa da distribuição global de água [13]. 4

Tabela 2: Vantagens e desvantagens das tecnologias de tratamento para a remoção de metais pesados a partir de águas residuais. 11

Tabela 3: Métodos de modificação de celulose com vários reagentes químicos, capacidade de adsorção de alguns metais e estrutura. 14

Tabela 4: Oxidação da celulose com diferentes agentes oxidantes e a concentração de funções ácido carboxílico dos materiais oxidados e o tempo gasto para obtenção da celulose oxidada.....15

Tabela 5: Composição química aproximada do bagaço de cana integral de várias regiões do mundo em % (calculado considerando a base seca) [55].....18

Tabela 6: Celulose e bagaço de cana-de açúcar oxidados na adsorção de metais pesados.....22

Tabela 7: Comparação entre fisiossorção e quimissorção. 24

Tabela 8: Estudos de dessorção de metais em celulose modificada e outros biopolímeros lignocelulósicos.....33

Tabela 9: GM de **COX** e PM dos materiais **BOX1** e **BOX2**. 44

Tabela 10: Concentração de funções ácido carboxílico dos materiais oxidados. 46

Tabela 11: Comparação dos resultados da massa final e número de funções C_{COOH} dos materiais **BOX1** e **BOX2**.....50

Tabela 12: Resultados da regressão não linear para a adsorção dos íons metálicos Co^{2+} e Cu^{2+}, nos materiais **COX** e **BOX1**. 59

Tabela 13: Resultados da modelagem das isotermas de adsorção dos íons metálicos Cu^{2+} e Co^{2+} os materiais **COX** e **BOX1**. 66

Tabela 14: Comparação da capacidade de adsorção de Cu^{2+} antes (**C** e **B1**) e após (**COX** e **BOX1**) a modificação dos materiais. 69

Tabela 15: Eficiência de dessorção do íon Cu^{2+} em **COX**. 70

Tabela 16: Porcentagem de re-adsorção do metal Cu^{2+} em $\mathbf{COX}_{desorvido}$.....71

Tabela 17: Dados de capacidade de adsorção de metais em celulose encontrados na literatura. 72

Tabela 18: Dados de capacidade de adsorção de metais em bagaço de cana- de-açúcar encontrados na literatura. 73

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

pH- Potencial hidrogeniônico.

AGU- Unidade de β-D-anidroglicopiranose.

HMF- Hidroximetilfurtural.

EDTA- Ácido etilenodiamino tetra-acético.

C- Celulose.

COX- Celulose oxidada.

COXred- Celulose oxidada reduzida.

B1- Bagaço de cana-de-açúcar 60-100 mesh.

BOX1- Bagaço de cana-de-açúcar 60-100 mesh oxidado.

BOX1red- Bagaço de cana-de-açúcar 60-100 mesh oxidado reduzido.

B2- Bagaço de cana-de-açúcar 100-200 mesh.

BOX2- Bagaço de cana-de-açúcar 100-200 mesh oxidado.

BOX2red- Bagaço de cana-de-açúcar 100-200 mesh oxidado reduzido.

GP- grau de polimerização

FTIR – Espectroscopia na região do infra vermelho com transformada de Fourier

PPO – Pseudo primeira ordem

PSO – Pseudo segunda ordem

TGA – Analise termogravimétrica

q_e – capacidade de adsorção no equilíbrio (mmol.g-1)

$Q_{máx}$ – capacidade máxima de adsorção (mmol.g-1)

C_e – concentração do adsorvato no equilíbrio (mmol.L-1)

b – constante de Langmuir relacionada

K_F – constante de Freundlich [(mmol.g-1)(L.mmol-1)1/n]

n – fator de heterogeneidade do modelo de Freundlich

t_e – tempo de equilíbrio (min)

$q_{e,exp}$ – capacidade de adsorção experimental (mmol.g-1)

$q_{e,est}$ – capacidade de adsorção estimada (mmol.g-1)

k_1 – constante de pseudo-primeira-ordem (min-1)

k_2 – constante de pseudo-segunda-ordem (g.mmol-1.min)

R^2 – coeficiente de determinação x

χ^2_{red} – chi-quadrado reduzido

$\Delta_{ads}G^{\circ}$ – energia livre padrão de adsorção

Υ_e - coeficiente de atividade no equilíbrio a 25°C

z - carga iônica

I_e - a força iônica no equilíbrio em (mol/L)

α -o tamanho do íon em (pm)

pHpcz - determinação do pH do Ponto de Carga Zero

pgm- Porcentagem de ganho de massa.

ppm- Porcentagem de perda de massa.

GM- Ganho de massa.

PM- Perda de massa.

C_{COOH}– Concentração de funções ácido carboxílico (mmol/g).

1 INTRODUÇÃO

Um dos recursos naturais mais importantes para a geração e manutenção da vida na terra é a água. A quantidade de água no planeta é 1332 quilômetros cúbicos, de acordo com o Instituto de Pesquisa Geológica dos EUA. Cerca 72% do nosso planeta estão cobertos por água, mas 97% dessa água é salgada, vinda dos mares e oceanos e não é potável [1].

A poluição dos recursos hídricos é um dos principais problemas que a sociedade enfrenta na atualidade, podendo se manifestar de diversas formas, das quais pode-se destacar a poluição por metais pesados [2].

Os metais pesados constituem um sério problema ambiental. A poluição relacionada com a contaminação de águas e solo por tais metais é uma das formas de poluição do meio ambiente que mais tem despertado preocupação e interesse dos órgãos ambientais e governamentais em todo o mundo. Isso ocorre porque este tipo de poluição pode provocar graves efeitos adversos sobre o ecossistema, pois, esses metais além de apresentarem alta toxicidade para organismos vivos, são persistentes no meio ambiente por não serem biodegradáveis [3].

A contaminação das águas e dos solos por metais pesados acontece, entre outras formas, através de despejos industriais, descartes de produtos manufaturados e atividades de mineração. Os metais que apresentam os maiores riscos ambientais, por serem usados frequentemente pelo homem, por possuírem alta toxicidade e ampla distribuição são: Cobre (Cu), Mercúrio (Hg), Chumbo (Pb), Cádmio (Cd), Cromo (Cr), Arsênio (As) e outros metais [2], que dependendo da concentração, da forma como estão presentes no meio e da exposição; são altamente tóxicos aos seres humanos e a outros animais [2].

A remoção e a recuperação de íons de metais tóxicos de efluentes domésticos e industriais, tornam-se meios de pesquisa importantes em termos de assuntos ambientais e nos últimos anos têm sido amplamente estudadas por vários aspectos. Existem métodos de remoção de poluentes que são utilizados, por exemplo, a fim de minimizar os níveis de poluição nos corpos d'água, tais como, troca iônica, osmose reversa, ozonização, eletrólise, precipitação química e adsorção [4]. Dentre esses métodos, a adsorção tem recebido muita atenção, pois, além de reduzir a contaminação dos recursos hídricos, permitindo a reciclagem da água e a

recuperação dos cátions metálicos, fatos estes, que aumentam a viabilidade do processo de tratamento [5].

O estudo de adsorventes efetivos para a remoção de íons metálicos é importante para a remediação ambiental. Entre os materiais pesquisados atualmente, estão a celulose e o bagaço de cana-de-açúcar[6-8].

A celulose é obtida industrialmente a partir da madeira de árvores e em menor proporção por meio de plantas herbáceas com grande quantidade desse biopolímero no talo, como é o caso da cana-de-açúcar.

A celulose e o bagaço de cana-de-açúcar são suportes particularmente atrativos para serem utilizados como materiais adsorventes, visto que estão amplamente disponíveis na natureza e são fontes renováveis, além disso, apresentam excelentes propriedades mecânicas, resistência térmica e estabilidade dimensional [9].

Os grupos hidroxilas presentes nas estruturas da celulose e bagaço de cana-de - açúcar podem ser quimicamente modificados para produzir materiais com novas propriedades. Através de processos químicos de baixo custo, a superfície desses materiais pode ser modificada por meio da introdução de grupos ligantes que têm a habilidade de complexar metais e produzir materiais com considerável capacidade de adsorção e troca-iônica [6, 10].

Com o objetivo de se buscar novos adsorventes, eficazes e renováveis para remoção de metais pesados, este trabalho efetuou - se a modificação da celulose e do bagaço de cana-de-açúcar através da oxidação, utilizando reagentes simples e baratos. Tais materiais mostraram-se eficientes para adsorver os íons metálicos estudados (cobre e cobalto), em solução aquosa. Atualmente, poucos trabalhos são encontrados na literatura sobre celulose e bagaço de cana - de - açúcar oxidados para adsorção de metais pesados, esses geralmente são modificados de forma onerosa e complexa. A boa capacidade de adsorção e a simplicidade da modificação dos materiais apresentados neste trabalho são fatores que justificam a relevância destes estudos.

2 JUSTIFICATIVA

Os metais pesados constituem um sério problema ambiental. Por serem persistentes, eles podem se acumular durante longos períodos de tempo no meio ambiente e na cadeia alimentar. Muitos metais pesados são reconhecidamente elementos tóxicos que possuem potenciais carcinogênicos, mutagênicos ou teratogênicos e podem ser solubilizados em água acarretando malefícios aos seres vivos. A acumulação de cobre está fortemente ligada a problemas gastrointestinais, desenvolvimento da doença de Alzheimer e sua intoxicação aguda pode ser fatal dependo da dose. O cobalto em excesso pode causar disfunção da glândula tireoide, dermatites, cardiomiopatia, hepatoxicidade, nefrotoxicidade e policitemia [11].

Existem vários métodos para a remoção de metais pesados de efluentes. Dentre os métodos disponíveis, a adsorção tem recebido muita atenção, pois, além de reduzir a contaminação dos recursos hídricos ainda permite a reciclagem da água e a recuperação de cátions metálicos, fatos estes que aumentam a viabilidade do processo.

A celulose e o bagaço de cana-de-açúcar são suportes particularmente atrativos para serem utilizados como materiais adsorventes, visto que, estão amplamente disponíveis na natureza, são fontes renováveis, apresentam excelentes propriedades mecânicas, resistência térmica e estabilidade dimensional [9]. Os grupos hidroxilas presentes na celulose e no bagaço de cana de açúcar podem ser quimicamente modificados para produzir materiais de baixo custo com novas propriedades e produzir materiais com considerável capacidade de adsorção e troca iônica [8,10].

Anualmente, mais de 120 milhões de toneladas de bagaço de cana podem ser produzidos na temporada de produção de álcool etílico, onde muitas vezes os resíduos são queimados produzindo CO_2 ou descartados de forma indevida poluindo o meio ambiente. Portanto, o aproveitamento do bagaço de cana de açúcar constitui um importante aspecto do ponto de vista ambiental.

A importância deste estudo se justifica, pois, propõe a produção de suportes sólidos (adsorventes) eficientes e ecologicamente corretos para a remoção e recuperação em meio aquoso de metais potencialmente prejudiciais à saúde de seres vivos e ao meio ambiente, além disso, visa contribuir para o aproveitamento de um importante rejeito da indústria sucroalcoleira brasileira.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Água

Para que haja existência da vida, a água é uma substância primordial, a mesma é utilizada para o abastecimento doméstico, abastecimento industrial, irrigação, lazer, dessedentação de animais, geração de energia elétrica, navegação e também é o principal constituinte do corpo humano [12]. A água é a substância mais abundante encontrada na Terra, com um volume total de aproximadamente 1332 km^3 [12], distribuída nos oceanos, rios, lagos, aquíferos, geleiras polares, na biosfera e até no ar. Com relação à utilização dos recursos hídricos pelo mundo, a agricultura é responsável pelo consumo de 70%, a indústria por 22% e as residências por apenas 8% [12]. A Tabela 1 apresenta uma estimativa da distribuição global de água.

Tabela 1: Estimativa da distribuição global de água [13].

Fonte de água	Volume de água (km^3)	Água doce (%)	Total de água (%)
Oceanos, mares e baías	1,338,000,000	...	96,5
Calotas polares, geleiras e neve	24,064,000	68,7	1,74
Lençóis freáticos	23,400,000	...	1,69
Doce	10,530,000	30,1	0,76
Salina	12,870,000	...	0,93
Umidade do solo	16,500	0,05	0,001
Gelo no solo e permafrost	300,000	0,86	0,022
Lagos	176,400	...	0,013
Doce	91,000	0,26	0,007
Salina	85,400	...	0,006
Atmosfera	12,900	0,04	0,001
Água do pântano	11,470	0,03	0,0008
Rios	2,120	0,006	0,0002
Biológica da água	1,120	0,003	0,0001

O acesso a água doce no mundo é muito pequeno e além disso, grande parte dos rios e oceanos tem sua qualidade comprometida em decorrência de atividades humanas

que lançam rejeitos sem um tratamento adequado e acabam contaminando os recursos hídricos. A contaminação desse recurso resulta em graves problemas de desequilíbrio ecológico, saúde, dentre outros [14].

3.2 Contaminação dos Recursos Hídricos

A contaminação dos recursos hídricos resulta em graves problemas de desequilíbrio ecológico [14]. Nas décadas iniciais do século XX, era comum ouvir que, “a solução para a poluição é a diluição”, mas essa estratégia só é bem-sucedida com alguns poluentes. Pouco se conhecia do potencial risco causado pelos diversos contaminantes naturais e sintéticos existentes [15].

A contaminação dos recursos hídricos pode ser causada de diversas formas, comprometendo a qualidade da água, tais como, poluição térmica, poluição por resíduos biodegradáveis, poluição por poluentes orgânicos persistentes, eutrofização por nitratos e fosfatos e poluição por poluentes inorgânicos.

A poluição térmica é aquela onde ocorre o aumento da temperatura da água ou do ar, ocasionando mudanças no meio ambiente. Esta poluição, entre outras formas, advém do uso da água para a refrigeração de centrais elétricas e usinas nucleares, onde a água retorna ao meio ambiente, com uma temperatura mais elevada. A alteração na temperatura da água pode provocar a diminuição do oxigênio dissolvido e afetar o ecossistema de oceanos ou rios [16].

Uma das formas de ocorrer a poluição por resíduos biodegradáveis no meio aquático é através do lançamento de esgotos domésticos. Na presença de oxigênio, estes resíduos são decompostos por micro-organismos aeróbios, limitando a disponibilidade de oxigênio, para outras espécies aeróbias, como plantas e peixes. Na ausência de oxigênio, a decomposição dos rejeitos do esgoto, ocorre por micro-organismos anaeróbios, ocasionando a formação de gases, como o metano, que é considerado um dos principais gases que aumentam o efeito estufa; e o gás sulfídrico que é altamente tóxico e inflamável [17].

Os poluentes orgânicos persistentes surgiram da necessidade de sintetizar novas substâncias, esperando utiliza-las das mais diversas formas, por exemplo, como pesticidas, herbicidas e polímeros. Em geral esses poluentes, possuem grande

resistência, o que torna sua degradação muito lenta, por isso acumulam-se no ambiente. Estes poluentes se solubilizam em contato com a água e a contaminam. O impacto gerado por essas substâncias está associado à sua toxicidade e acúmulo ao longo da cadeia alimentar, ocasionando um risco de efeitos adversos para a saúde humana e para o ambiente [18].

A eutrofização ocorre devido ao excesso de nutrientes (compostos químicos ricos em fósforo ou nitrogênio) numa massa de água. Esses nutrientes são provenientes da fertilização artificial do solo ou da própria decomposição natural da matéria orgânica biodegradável existente nos diversos ambientes. A alta concentração de nutrientes na água favorece o aumento excessivo das plantas aquáticas, causando interferências indesejáveis para a qualidade da água, como o aumento da concentração de bactérias heterotróficas (que se alimentam da matéria orgânica das algas e de outros micro-organismos mortos), o mau odor, a mortandade dos peixes, a presença de cianotoxinas e a dificuldade e elevação do custo de tratamento [18].

Os poluentes inorgânicos são responsáveis por uma grande parcela da contaminação dos recursos hídricos. Esse tipo de poluentes será descrito com mais detalhes em um tópico a seguir.

As formas em que a fonte de poluentes podem atingir os corpos d'água, são basicamente duas. A primeira é denominada de poluição pontual, onde os poluentes atingem o corpo d'água de forma concentrada em um ponto específico. Essa é a principal responsável pela poluição das águas superficiais (rios, lagos, etc). A outra forma é denominada poluição difusa, quando os poluentes se distribuem ao longo de parte da extensão do corpo d'água, que contribuem, principalmente, para a poluição das águas subterrâneas. As emissões de fontes pontuais podem ser tratadas por estações de tratamento de águas residuais, enquanto as fontes difusas só podem ser minimizadas [18, 19].

Em um futuro próximo o problema da contaminação dos recursos hídricos tende a agravar-se, devido ao crescente aumento da população mundial, principalmente em áreas industriais ou densamente povoadas. Por serem áreas que consomem grandes quantidades de água fresca e, ao mesmo tempo, produzem e liberam grandes quantidades de águas residuais para o ambiente [19].

3.3 Poluentes Inorgânicos

Grande parte dos poluentes inorgânicos é tóxica. Entre eles, têm especial destaque os metais pesados. Além desses, há também outros poluentes inorgânicos de importância em termos saúde pública, como os cianetos e o flúor [18].

Os metais pesados são persistentes, pois, não são alterados pela ação da luz, água, ar ou micro-organismos durante períodos muito longos de tempo. Apesar de estarem presentes no ambiente de forma natural, quando utilizados de forma incorreta tem suas concentrações naturais alteradas, tornando-se um dos principais poluentes dos recursos hídricos [20].

A denominação de metais pesados se deu por causa da alta densidade do elemento em sua forma elementar, mas não há um consenso entre os cientistas sobre esse valor. Além da imprecisão a respeito do valor da densidade, o termo metal pesado é usado tanto para elementos quanto para seus compostos [21].

Houve uma tentativa de uma definição baseada em função da massa molecular e do número atômico dos elementos, porém os critérios ainda não são claros e possuem várias inconsistências. Dessa forma, foi sugerida uma classificação baseada nas propriedades químicas que permita a interpretação das bases bioquímicas para a toxicidade [21].

O aumento da concentração dos metais no meio ambiente, pode ocorrer por atividades naturais ou antrópicas. Como atividades naturais são exemplos o intemperismo e a lixiviação que aumentam a concentração desses poluentes nos solos e corpos d'água. E como atividades antrópicas são exemplos as atividades industriais, como a galvanoplastia, o setor minero-metalúrgico, as atividades agrícolas, queima de combustíveis fósseis [22, 23] e até mesmo as atividades domésticas, como o descarte inadequado de aparelhos eletrônicos e pilhas.

As principais fontes industriais de contaminação pelos metais de interesse neste estudo, o cobre e o cobalto, são provenientes de diversos tipos de indústrias. O cobre é utilizado em produtos metalúrgicos: galvanoplastias, metais não ferrosos e fundições; componentes elétricos e eletrônicos; indústria da madeira, couros, indústrias químicas diversas, vidro, cimento e produtos de concreto. O cobalto é usado para esterilizar equipamentos médicos e alimentos, na radioterapia, em superligas usadas em motores de turbinas a gás de aeronaves, ligas magnéticas, pigmento em

vidro, cerâmica e tintas; catalisadores na indústria do petróleo; secadores de pintura e como aditivos de microminerais na agricultura e na medicina [18, 24, 25].

Dependendo de sua especiação, os metais podem ser solubilizados em água, ao serem solubilizados e por não serem biodegradáveis podem acarretar malefícios para os seres vivos pela sua toxicidade, ou de seus potenciais carcinogênicos, mutagênicos ou teratogênicos [26, 27]. Existem vários fatores determinantes quanto ao risco adquirido com a exposição aos metais, dentre eles estão: a dose exposta, a duração da exposição e o tipo de contato ocorrido [24].

Os metais podem estar presentes, naturalmente, no ar e na água subterrânea, entrando em contato com solos através de poeiras transportadas pelo vento, de erupções vulcânicas e incêndios florestais; desta forma, podem contaminar águas superficiais por escoamento e lixiviação causada pelas águas da chuva que percolam os solos e rochas que contêm metais [24].

Frequentemente fluxos de águas residuais contem combinações de alguns metais. Eles podem estar presentes na forma de cátions metálicos ou na forma de oxiânions. Quando se encontram em baixas concentrações, sabe-se que é difícil a detecção dos metais, porém, mesmo em baixas concentrações, alguns metais podem causar danos à saúde.

De acordo com a resolução 430/2011 do Conselho Nacional Meio Ambiente, os padrões de lançamento de efluentes contendo cobre e cobalto, metais de interesse neste estudo, são respectivamente, 1,0 mg/L e 0,05 mg/L [28].

A recuperação dos metais pesados é necessária, pois além de representar uma importante fonte de renda, devido ao elevado valor de mercado do cobre e do cobalto, evita a contaminação dos corpos d'água e lençóis freáticos e danos à saúde dos seres vivos [26, 27].

3.3.1 Cobalto (Co^{2+})

O elemento químico cobalto (Co), foi descoberto em 1735. É um metal de transição com coloração cinza prateado, configuração eletrônica: [Ar] $3d^7 4s^2$, número atômico 27, raio atômico 126 pm, massa atômica 58,933195 u, localizado no 4º período, Grupo 9 da Tabela periódica, possui densidade de 8900 kg/m^3, dureza 5, ponto de fusão

igual a 1495 °C, ponto de ebulição 2870 °C. Ocorre principalmente nos estados de oxidação +2 e +3, mas existe também nas formas 0, +1, +4 e +5. A maioria do cobalto encontrado na Terra é difundido nas rochas, mas pode ser encontrado também em carvão, solos e em concentrações traço em animais e plantas. É um elemento essencial para as plantas e animais, que faz parte da vitamina B12 (cianocobalamina) além de ser fundamental para a função normal de todas as células, particularmente das células da medula óssea, sistemas nervoso e gastrointestinal. Sua ausência em animais pode causar retardo de crescimento, anemia e perda de apetite [11].

Suas principais fontes naturais de ingestão humana estão em carnes, vísceras, leite, ostras e mexilhões, ovos e queijos. O cobalto em excesso pode causar disfunção da glândula tireoide, dermatites, cardiomiopatia, hepatoxicidade, nefrotoxicidade e policitemia [11].

O emprego mais importante do cobalto é na produção de superligas metálicas utilizadas em componentes de máquinas industriais. As suas ligas possuem alta resistência à corrosão e à oxidação a altas temperaturas. Além disso, certas ligas são usadas em dessulfuração, liquefação de carvão e em hidrocraqueamento de xisto de petróleo bruto. Os catalisadores de cobalto são utilizados em muitos processos industriais. Óxido de cobalto é usado em vidro para conferir cor rosa ou azul; seu isótopo radioativo (^{60}Co) é usado em radiografia e esterilização de alimentos [11].

3.3.2 Cobre (Cu^{2+})

Estimativas iniciais sugerem que a descoberta do cobre ocorreu por volta de 9000 a.C. no Oriente Médio. O cobre (Cu) é um elemento químico de cor marrom avermelhado, possui alta ductilidade e maleabilidade. É um Metal de transição com configuração eletrônica [Ar] $3d^{10}$ $4s^{1}$, localizado no 4º período, e no Grupo 11 da Tabela periódica. Metal pesado tóxico, ele possui massa atômica igual a 63,546 u; número atômico 29, dureza 3,raio atômico de 128 pm, densidade igual a 8920 kg/m^3, estrutura cristalina cúbico de faces centradas, ponto de fusão é 1083°C e o ponto de ebulição é 2596 °C. Possui dois isótopos estáveis, ^{63}Cu e ^{65}Cu, com abundância natural de 69,2 % e 30,8 %, respectivamente [29].

O cobre apresenta quatro estados de oxidação (Cu^0, Cu^{+1}, Cu^{+2} e Cu^{+3}). Nos sistemas biológicos predomina como Cu^{+2} [30]. O Cu^0 apesar de ser muito estável, pode dissolver-se em ácidos, tais como o ácido sulfúrico e ácido nítrico [31].

Está presente na natureza na sua forma metálica, em minérios e minerais, sendo um dos primeiros metais utilizados pelo homem. É utilizado em sistemas internos, canalizações e utensílios de cozinha, na produção de fios elétricos, em aplicações microeletrônicas, na galvanoplastia e fotografia, como material de telhados e como catalisador na indústria química [30].

Os recursos hídricos são contaminados por cobre através da lixiviação, em que o metal se dissolve nos ácidos presentes na água da chuva; ou pelo despejo de efluentes industriais em rios e lagos. O metal cobre também pode ser excretado do organismo humano na forma de íons Cu^{2+}. Estima-se que cada pessoa excreta cerca de 2-5 mg de cobre por dia, através da urina e do fluxo menstrual; e na forma de sulfetos através das fezes [32].

O cobre é necessário aos humanos para o crescimento, mecanismos de defesa, mineralização óssea, maturação de eritrócitos e leucócitos, transporte de ferro, metabolismo do colesterol e da glicose, contratilidade do miocárdio e no desenvolvimento cerebral [33].

A principal forma de exposição ao cobre é através da ingestão, podendo ocorrer também pela inalação de poeiras e fumaças de indústrias, ou absorção dérmica, a partir de aplicações tópicas a base de cobre. A intoxicação aguda pelo cobre pode ser fatal dependendo da dose. As ocorrências predominantes são gastrointestinais estando também associadas com a ocorrência de febre e a doença de Wilson. Um estudo realizado nos Estados Unidos, relatado por Valeo [34], comprova que a acumulação de cobre no cérebro impede a remoção natural de um peptídeo tóxico denominado beta-amilóide, fortemente ligada ao desenvolvimento da doença de Alzheimer.

3.4 Métodos de remoção de metais pesados

Existem vários métodos para a remoção de metais pesados de águas residuais, como, precipitação química, processos de separação por membranas, tratamento

eletroquímico, troca iônica, adsorção e etc [35, 36]. Algumas das principais vantagens e desvantagens associado a cada método estão listados na Tabela 2.

Tabela 2: Vantagens e desvantagens das tecnologias de tratamento para a remoção de metais pesados a partir de águas residuais.

Tecnologia	Vantagens	Desvantagens
Precipitação química [35]	• baixo custo e operação simples	• efetiva apenas para altas concentrações • difícil retirada dos metais precipitados além de produzir lama
Separação por membrana [36]	• bastante efetivo	• elevado custo e na maioria dos casos depender de alta pressão
Tratamento eletroquímico [36]	• possibilidade de reutilização dos metais.	• elevado custo • efetivo apenas para altas concentrações
Troca iônica [35, 36]	• possibilita a recuperação dos metais; é sensível à presença de partículas, e além disso, as resinas possuem custo	• sensível à presença de partículas, • as resinas possuem custo elevado.
Adsorção [35, 36]	• alta eficiência de remoção; permite a remoção de diversos poluentes ambientais; possibilidade de recuperação tanto do adsorvato quanto do adsorvente;disponibilidade de diversos materiais adsorventes.	• uso restrito devido a razões técnicas e/ou econômicas.

3.5 Celulose

A celulose é o biopolímero mais abundante da natureza [37] e é constituído por unidades de anidro-glucose (AGU). Este biopolímero tem fórmula molecular $C_6H_{10}O_5$, é insolúvel em água por possuir intensas interações intra e intermoleculares de hidrogênio [38] e é relativamente fácil de extrair a partir de algas e de plantas. Considerando a aplicabilidade de materiais naturais que possam melhorar a vida, a celulose é um dos materiais mais atrativos [9].

A celulose (Figura 1) apesar de apresentar uma considerável inércia química e física, em condições adequadas pode ser modificada. A maior parte das modificações ocorre nas hidroxilas primárias, no carbono C-6, seguidamente das hidroxilas secundárias em C-2 e C-3 [9].

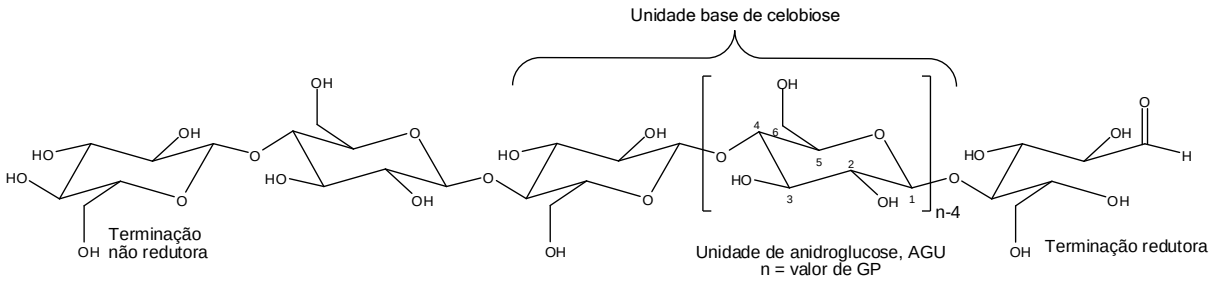


Figura 1: Estrutura molecular da celulose.

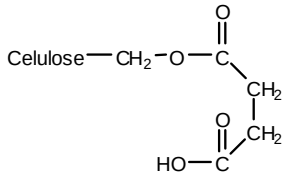
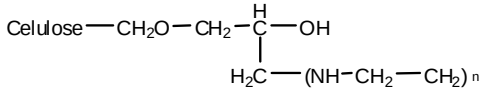
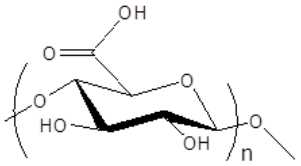
As propriedades características que a estrutura molecular confere à celulose são: hidrofilicidade, quiralidade, degradabilidade e ampla variabilidade química iniciada pela alta reatividade dos grupos OH (hidroxilas). Estes grupos, também são a base para extensas redes de ligações de hidrogênio entre eles, que dão à celulose muitas estruturas de fibra parcialmente cristalinas e morfológicas. As propriedades da celulose são, portanto, determinadas por uma ordem hierárquica definida em estrutura supramolecular [39].

Baseado na literatura, a celulose e os materiais lignocelulósicos são suportes particularmente atrativos, para modificação química, visto que eles estão disponíveis a baixos custos e são uma fonte renovável, apresentando excelentes propriedades

mecânicas, resistência térmica e estabilidade dimensional. Além disso, os grupos hidroxilas presentes na celulose, lignina e polioses, outros principais constituintes dos materiais lignocelulósicos, podem ser quimicamente modificados para produzir materiais com novas propriedades. Desta maneira, a superfície desses materiais pode ser prontamente modificada através de grupos ligantes, que tem a habilidade de complexar metais, através de processos químicos para produzir materiais com considerável capacidade de adsorção e troca iônica[8, 10].

A Tabela 3 resume os métodos para modificação da celulose como material adsorvente de íons metálicos, exemplos de agentes modificadores, exemplos da capacidade de adsorção de alguns metais e a estrutura do produto.

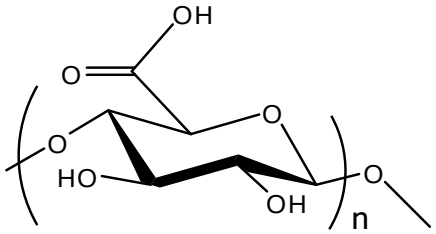
Tabela 3: Métodos de modificação de celulose com vários reagentes químicos, capacidade de adsorção de alguns metais e estrutura.

Reação de modificação	Material lignocelulósico	Agente modificador	Capacidade de adsorção (mg/g)		Estrutura
Esterificação	Celulose	Anidrido succínico [40, 41]	Cd(II)	164	
			Cu(II)	123,5	
			Pb(II)	294,1	
Eterificação	Celulose	(1) Metilato de Sódio (2) Epicloridrina (3) Polietilenoimina [42]	Hg(II)	288	
Sulfuração	Celulose em pó	Ácido 3-mercaptopriônico [43]	Cu(II)	36	
			Pb(II)	105	
			Ni(II)	0.93	
Oxidação	Celulose	TEMPO	Cu(II)	47,62	

Fonte: Adaptado de O'Connell; Birkinshaw; O'Dwyer [45].

3.6 Celulose oxidada

A celulose oxidada contendo funções ácidos carboxílicos (Figura 2) representa uma nova classe de materiais biodegradáveis. Estudos demonstram que estas celuloses possuem atividades antibacterianas, podem ser usadas na regeneração óssea e na terapia periodontal [14].



celulose oxidada

Figura 2: Estrutura da celulose oxidada.

Outros estudos [46, 47] demonstram que celulose oxidada é um material de grande potencial para a adsorção de metais pesados em efluentes. A Tabela 4 apresenta alguns estudos encontrados na literatura de oxidação de celulose utilizando diversos agentes oxidantes.

Tabela 4: Oxidação da celulose com diferentes agentes oxidantes e a concentração de funções ácido carboxílico dos materiais oxidados e o tempo gasto para obtenção da celulose oxidada.

Suporte sólido	Agente oxidante	C_{COOH} (mmol/g)	Tempo de reação (horas)
Celulose [48]	TEMPO / NaClO - $NaClO_2$	4,0	24
Celulose[49]	HNO_3 / H_3PO_4 - $NaNO_2$	1,04	48
Celulose [50]	KIO_4 / $NaClO_2$	0,046	48
Celulose hidrogel [46]	TEMPO / NaClO	1,5	2
Celulose [51]	HNO_3 / H_3PO_4 - $NaNO_2$	0,2	1
Celulose [52]	TEMPO/ NaBr/ NaClO	0,48	2
Celulose [53]	HNO_3 / CH_2Cl_2	-	6

Os trabalhos apresentados na Tabela 4 referem - se a modificação da celulose através do método de oxidação.

No trabalho apresentado por Hirota et al [48], a introdução das funções ácido carboxílico foi estudada modificando parâmetros como a temperatura, o pH e o tempo de reação durante a oxidação. Os estudos demonstraram que a oxidação utilizando TEMPO / NaClO / $NaClO_2$ em pH 4,8 a 60º C durante 24 horas, produziu um material que apresentou 4 mmol / g de funções ácidos carboxílico.

Kumar et al [49], oxidou celulose em um sistema com HNO_3 / H_3PO_4 –$NaNO_2$ variando a proporção dos agentes oxidantes e o tempo de reação. Os resultados mostraram que independente da proporção de HNO_3 e H_3PO_4 utilizados na reação de oxidação o sistema tem relevantes rendimentos (84- 91%) e teores de carboxilato (18,8 – 23,5 %). Em relação ao tempo, em 48 horas o teor de carboxilato foi de 18,4% e o rendimento de 75%, em 12 horas o teor de carboxilato foi de 8% e o rendimento dos produtos de 81%. Portanto, conclui-se que com o aumento do tempo de reação, o teor de carboxilato aumenta e o rendimento dos produtos diminui ligeiramente.

Fras et al [50], variou o agente oxidante e o tempo para determinar o número de funções ácido carboxílico. Utilizando KIO_4 como agente oxidante, em um tempo de 6 horas, obteve-se 0,023 mmol/g de funções ácido carboxílico e em 24 horas 0,035 mmol/g. Ao utilizar $NaClO_2$ como agente oxidante, obteve-se 0,035 mmol/g de funções ácido carboxílico em um tempo de 24 horas e em 48 horas 0,046 mmol/g.

Isobe et al [46], variou a quantidade de NaClO na reação de oxidação da celulose. Para 5 mmol/g, 7,5 mmol/g e 15 mmol/g de NaClO por grama de celulose, obteve-se respectivamente, 0,57 mmol/g, 1,23 mmol/g e 1,5 mmol/g de número de funções ácido carboxílico, assim, verificou que o teor de funções ácido caboxilico aumentou com o aumento na quantidade de NaClO adicionado.

Yunhui Xu et al [51], estudou a oxidação da celulose usando o sistema HNO_3 / H_3PO_4 - $NaNO_2$ através da variação do tempo de reação e os rendimentos obtidos foram de 1,13 - 3,56% de teor de função ácido carboxílico nos intervalos de tempo de 15 a 60 minutos, sem alteração significativa nas propriedades mecânicas do material de partida.

Saito et al [52], oxidou celulose com TEMPO / NaBr / NaClO e encontrou 0,48 mmol/g de função ácido carboxílico. Verificou a interação de seu material com íons metálicos

(Pb^{2+}, La^{3+}, Ag^{+}, Ni^{2+} e Ca^{2+}) e comparou a interação destes íons com a celulose de partida contendo 0,02 mmol/g de função e com carboximetil celulose (F-CMC), contendo 0,47 mmol/g de função. Analisando os resultados, concluiu que a celulose oxidada contendo maior número de função ácido carboxílico, teve uma maior interação com os íons metálicos.

3.7 Cana-de-açúcar

A utilização de resíduos industriais e agroindustriais como matéria-prima nos processos de produção tem sido de grande importância para o avanço científico e tecnológico na área de novos materiais [54].

O Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar, para a indústria do álcool e do açúcar. Após a separação da garapa, da qual é produzido o álcool etílico e o açúcar, temos o bagaço de cana-de-açúcar. Mais de 120 milhões de toneladas de bagaço podem ser produzidos anualmente na temporada de produção de álcool etílico. Este resíduo tem sido muito utilizado para a geração de energia para a usina e como matéria-prima para a produção de hidroximetilfurfural (HMF), polpa de papel, materiais acústicos, madeiras prensadas e outros [55].

O Brasil está em destaque, pois possui as tecnologias mais avançadas do mundo para a produção de biocombustíveis. Esse fato se deve à produção do etanol de primeira geração, produzido a partir da sacarose extraída da cana-de-açúcar desde os anos 70 [39, 56].

A cana-de-açúcar é constituída de caldo, palhada, ponteiras e bagaço. O caldo é utilizado para a fermentação alcóolica da sacarose para a produção do etanol de primeira geração, parte da palhada e ponteira são deixadas no campo para o controle de ervas daninhas e fertilização do solo, parte do bagaço é utilizado na geração de vapor para produção de energia nas indústrias e o restante do bagaço é descartado [55].

A Tabela 5 fornece a composição típica do bagaço de cana proveniente de várias regiões do mundo.

Tabela 5: Composição química aproximada do bagaço de cana integral de várias regiões do mundo em % (calculado considerando a base seca) [55].

Origem	Tipo	Celulose	Lignina	Polioses	Cinzas
EUA (Lousiana)	Integral	58,4	21,3	29,4	2,9
Filipinas	Integral	56,8	22,3	31,8	2,3
Porto Rico	Integral	50,9	18,1	29,6	3,9
África do Sul	Integral	45,3	22,1	24,1	1,6
Cuba	Integral	46,6	20,7	25,2	2,6
Brasil (São Paulo)	Integral	49,1	20,3	27,8	1,6

Conforme descrito por Loh et.al [57] a utilização do bagaço de cana - de - açúcar é favorecida principalmente pela disponibilidade abundante de matérias-primas e por seus baixos custos de pré-tratamento.

Diversos estudos foram realizados para otimizar a utilização de bagaço de cana-de-açúcar, na fabricação de materiais capazes de ter um bom desempenho, cumprindo um papel vital na substituição ou minimização do uso de materiais que são caros, não-biodegradáveis ou sintéticos e requerem elevados custos de pré-tratamentos, extrações e modificações. Além disso, no bagaço de cana-de-açúcar é possível introduzir novas propriedades através de combinações e / ou modificações com diferentes produtos químicos e processos [57].

Assim como em outros materiais lignocelulósicos, a celulose presente no bagaço de cana-de-açúcar se encontra unida a outras substâncias como a lignina e as hemiceluloses [55]. Esta composição do bagaço de cana-de-açúcar torna-o um ingrediente ideal para ser aplicado e utilizado como fibra de reforço e criação de novos materiais que possuem distintas propriedades físicas e químicas.

3.7.1 Hemiceluloses

As hemiceluloses são polissacarídeos heterogêneos não cristalinos, abundantes em palhas e cereais, podem representar cerca de um quarto a um terço da constituição

das plantas, sendo que a quantidade varia de acordo com a espécie vegetal. Proporcionam rigidez às paredes celulares em tecidos lignificados e são os componentes mais complexos da parede celular de gramíneas e cereais. Formam ligações de hidrogênio com a celulose, ligações covalentes com a lignina (principalmente ligações éter α-benzil) e ligações éster com unidades acetil e ácidos hidroxicinâmicos [58].

São macromoléculas ramificadas que possuem baixa massa molar e grau de polimerização (GP) entre 80–200. Seus constituintes são ácido urônico e diferentes açúcares do tipo pentosanas e hexosanas cujas formas gerais são $(C_5H_8O_4)_n$ e $(C_6H_{10}O_5)_n$, respectivamente, com proporções e substituintes diferentes. Os principais açúcares são D-glucose, D-manose, D-galactose, D- xilose, Ácido urônico e L-arabinose, representados na Figura 3 [58].

Essas macromoléculas são classificadas como xilanas (ligações β-1,4 em unidades D-xilose), mananas (ligações β-1,4 em unidades D-manose), arabinose (ligações α-1,5 em unidades L-arabionose) e galactanas (ligações β-1,3 em unidades D-galactose) [59].

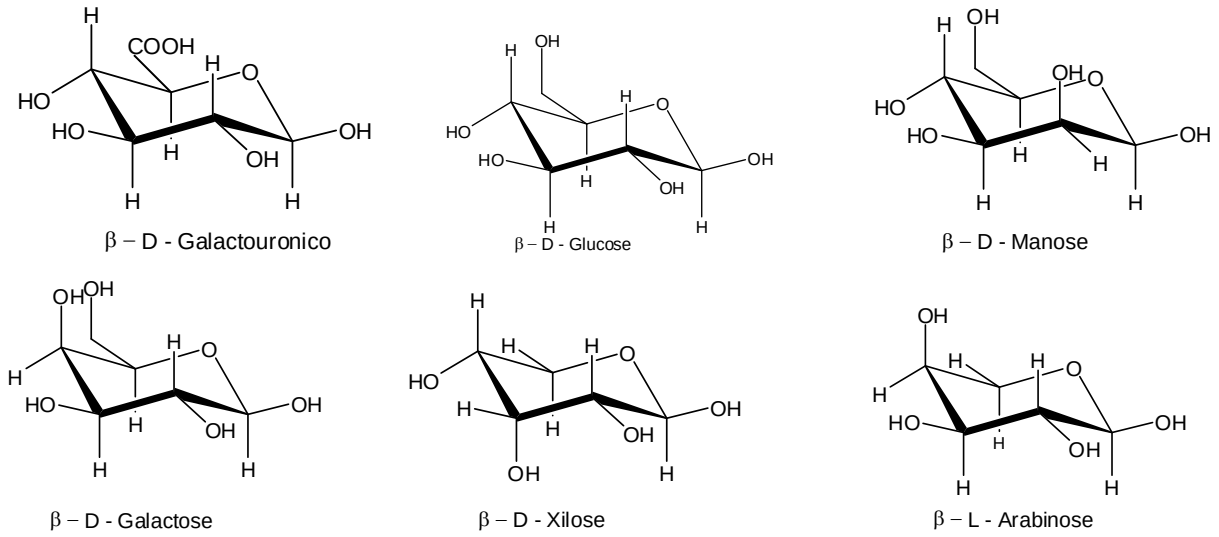


Figura 3: Principais constituintes das hemiceluloses [7].

3.7.2 Ligninas

As ligninas são polímeros tridimensionais, existentes nos vegetais lenhosos, cuja função é “cimentar” as fibras, agindo como um agente de endurecimento e uma barreira à degradação enzimática da parede celular [60]. É um polímero derivado de grupos fenilpropanóides, denominados C_6C_3 ou simplesmente unidades C_9, repetidas de forma irregular, que têm sua origem na polimerização desidrogenativa do álcool coniferílico [61]. As ligninas são formadas a partir de três precursores básicos, que são os álcoois trans-p-cumarílico, trans-coniferílico e trans-sinapílico (Figura 4) [7].

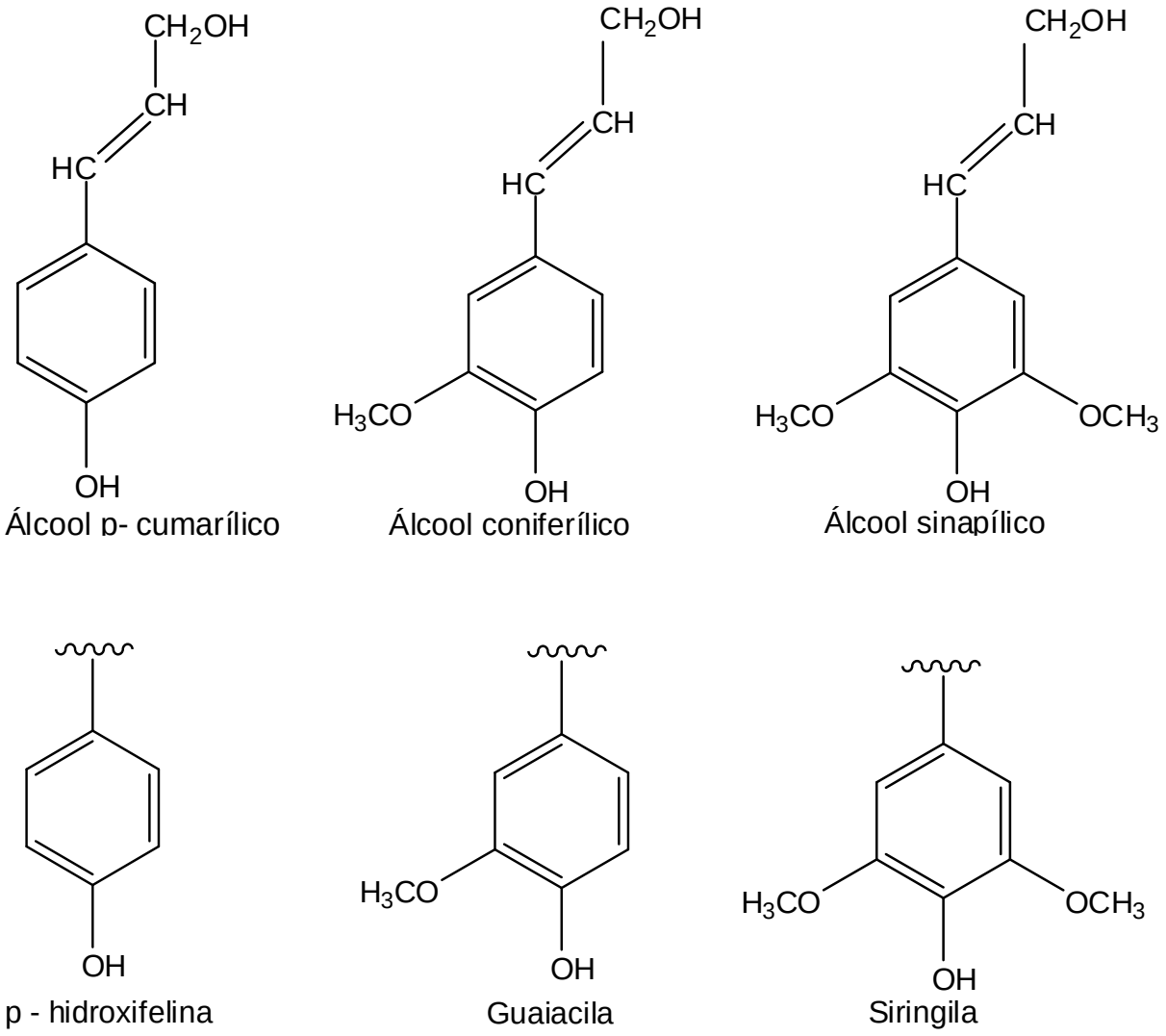


Figura 4: Precursores básicos da lignina e os seus principais unidades aromáticas [7].

As características estruturais da lignina, como por exemplo as hidroxilas, se mantêm em todas as espécies, portanto a estrutura esquemática da lignina proposta por Nimz [62] em 1974 (Figura 5), evidencia as principais características de interesse neste trabalho.

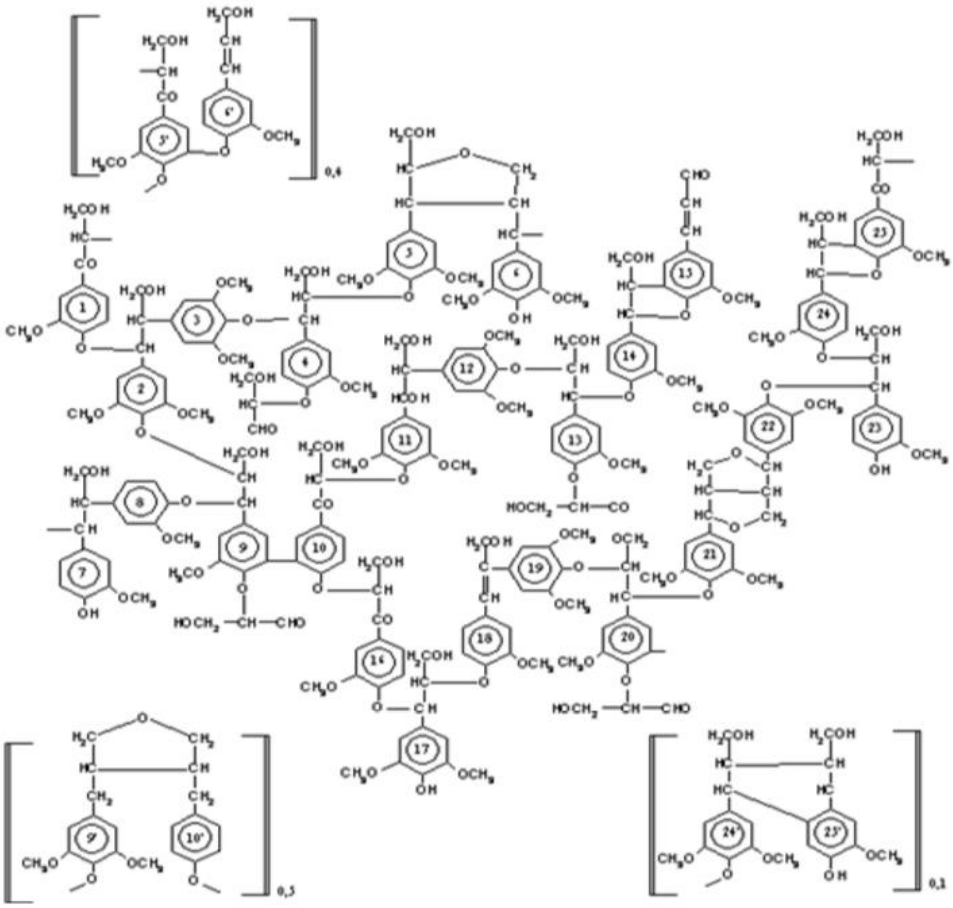


Figura 5: Estrutura esquemática da lignina [62].

3.8 Celulose e bagaço de cana-de-açúcar oxidados na adsorção de metais pesados

Ao longo dos anos, foram feitos poucos estudos com celulose e bagaço de cana-de-açúcar oxidados para o uso de adsorção de metais pesados. Alguns dos trabalhos encontrados estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Celulose e bagaço de cana-de açúcar oxidados utilizados na adsorção de metais pesados.

Suporte sólido	Agente oxidante	Capacidade máxima de adsorção $Q_{máx}$ (mg/g)
Celulose hidrogel [46]	TEMPO/NaClO	Cu^{2+} 268
Celulose [63]	TEMPO/NaBr/NaClO	Cd^{2+} 65,2
		Cu^{2+} 47,7
celulose de fibra longa [64]	N_2O_4	Cd^{2+} 31,47
		Ni^{2+} 9,39
		Zn^{2+} 16,99
Bagaço de cana-de-açúcar [65]	H_2SO_4	Pb^{2+} 7,29

Estes trabalhos mostram a preparação do suporte sólido e a modificação por oxidação, afim de se obter materiais capazes de adsorver metais pesados em efluentes.

O trabalho realizado por Noriyuki Isobe et al.[46] demonstra que a celulose foi primeiramente transformada em um gel, utilizando solução de LiOH, o processo foi realizado em baixíssima temperatura (-15 ºC) e a secagem foi feita por técnica de congelamento. Após a obtenção do gel como material base, foi exercida a oxidação empregando TEMPO (N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina)/ NaClO, o material foi lavado cuidadosamente por filtração, obtendo rendimento de 95 %, com considerável capacidade de adsorção (268 mg/g de Cu^{2+}), quando comparado a outros estudos [46]. Entretanto, outro estudo conduzido por Zhang et al.[63] utilizando TEMPO/ NaOH, como agente oxidante com técnicas que exigiram controle de temperatura e monitoramento de tempo, para obtenção do material adsorvente, mostrou capacidade de adsorção de cobre bem inferior (47,7 mg/g). María Ángeles Martín-Lara et al [65] utilizaram H_2SO_4 para a oxidação do bagaço de cana-de-açúcar, o procedimento foi relativamente simples, mas a capacidade de adsorção do Pb^{2+}, não apresentou grande relevância, sendo que o material sem modificação e o material modificado apresentaram

respectivamente 6,36 mg/g e 7,29 mg/g de adsorção, ou seja uma diferença pouco significativa.

3.9 Adsorção

Técnicas de adsorção já eram utilizadas de várias formas por volta de 460 a.C. Hipócrates e Plínio introduziram o uso de carvão vegetal para o tratamento de uma ampla gama de infecções através da retenção de micro-organismos patogênicos. Na mesma época, fenícios usavam filtros de areia e carvão para tratar a água potável. Assim, este deve ter sido o primeiro uso de adsorção para fins ambientais. Contudo estas aplicações iniciais de adsorção foram baseadas na intuição e não em um estudo sistemático [19].

Nos dias atuais, a adsorção possui uma vasta gama de aplicações, sendo que a maioria delas é para fins ambientais, como por exemplo, na remoção de poluentes (metais pesados, corantes, fármacos, oxiânions, etc.) presentes, principalmente, em efluentes industriais e na retenção de gases para minimização da poluição atmosférica. Para o tratamento de efluentes, a adsorção tem recebido muita atenção, pois além de reduzir a contaminação dos recursos hídricos, permite a reciclagem de água e recuperação de produtos químicos, aumentando a viabilidade do processo [5].

A adsorção trata-se de um processo físico-químico em que componentes de uma fase fluida (gás ou líquido) se concentram (adsorvem) na superfície de um sólido (adsorvente). O conceito de adsorvente aplica-se, usualmente, a um sólido que mantém o soluto na sua superfície pela ação de forças físicas, e a substância adsorvida é denominada adsorvato. O processo inverso, migração da fase sólida para a fluida, denomina-se dessorção. O processo de adsorção se mantém até que o equilíbrio, entre a porção sólido-adsorvato e a porção remanescente na fase fluida, seja estabelecido [66].

O processo de adsorção inclui uma combinação de vários mecanismos, incluindo atração eletrostática, complexação, troca iônica, ligação covalente, interações de Van der Waals e micro-precipitação. De acordo com os mecanismos envolvidos a adsorção pode ser definida como fisiossorção (adsorção física) ou quimissorção (adsorção química). A adsorção física ocorre devido interações adsorvente-adsorvato, geralmente fracas, do tipo van der Waals, enquanto que a chamada quimissorção é

um resultado de ligações químicas relativamente fortes entre adsorvatos e os grupos funcionais da superfície do adsorvente [67].

A Tabela 7 apresenta as principais diferenças entre fisiossorção e quimissorção

Tabela 7: Comparação entre fisiossorção e quimissorção.

Adsorção Física	Adsorção Química
Forças de van der Waals	Ligações químicas
Entalpia de adsorção inferior a - 20 kJ.mol-1	Entalpia de adsorção superior a -80 kJ.mol-1
A espécie adsorvida conserva sua natureza	A espécie adsorvida sofre transformação
Especificidade baixa	Especificidade elevada
Energia de ativação baixa	Energia de ativação pode ser elevada
Adsorção possível em multicamada	Adsorção no máximo em monocamada
Fácil dessorção	Dessorção difícil ou oriunda de transformações químicas

Fonte: Adaptado de Pino [68].

Os principais mecanismos conhecidos para adsorção de íons metálicos em bioadsorventes celulósicos são: quelação, troca iônica e complexação com grupos funcionais e consequente liberação de íons hidrônio $[H_3O]^+$ para a solução aquosa se o adsorvente encontra-se na forma ácida e liberação de cátions como Na^+ se o adsorvente encontra-se na forma básica [67].

A adsorção depende de fatores físico-químicos como área superficial do adsorvente, tamanho da partícula, características estruturais e morfológicas, interação adsorvente/adsorvato, pH, temperatura e tempo de contato.

A quantidade de adsorvato adsorvida na superfície do adsorvente pode ser calculada pela Equação 1.

$$q_e = \frac{(C_i - C_f)v}{m} \quad (1)$$

Sendo q_e (mg/g) a capacidade de adsorção, C_i e C_f (mg/L) as concentrações de adsorvato antes e após a adsorção, respectivamente; v (L) o volume de solução e m (g) a massa de adsorvente aplicada.

3.9.1 Modelos de adsorção

Com a finalidade de obter uma representação matemática dos dados para possibilitar a comparação do desempenho do adsorvente e fazer a previsão de performances em diferentes condições de operação, foram criados os modelos de adsorção. Estes modelos são utilizados para representar dados de equilíbrio de adsorção e possuem relações matemáticas entre a concentração de equilíbrio do adsorvato na fase sólida e a concentração do adsorvato na fase líquida de um ou mais adsorvatos presentes em solução [69].

3.9.1.1 Modelo cinético de adsorção

A cinética de adsorção é expressa como a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma massa líquida externa para o interior da partícula do adsorvente, os quais deverão migrar através dos macroporos até as regiões mais interiores desta partícula. Em princípio, a cinética de adsorção pode ser conduzida por diferentes processos:

- A transferência de massa externa: a qual corresponde a transferência de moléculas da fase fluida para superfície externa da partícula adsorvente, por intermédio de uma camada de fluido que envolve a partícula.
- Difusão no poro: a qual é ocasionada pela difusão de moléculas no fluido para o interior dos poros.
- Difusão na superfície: a qual corresponde à difusão das moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície do poro [70].

Essas etapas descritas acima podem ser observadas na Figura 6.

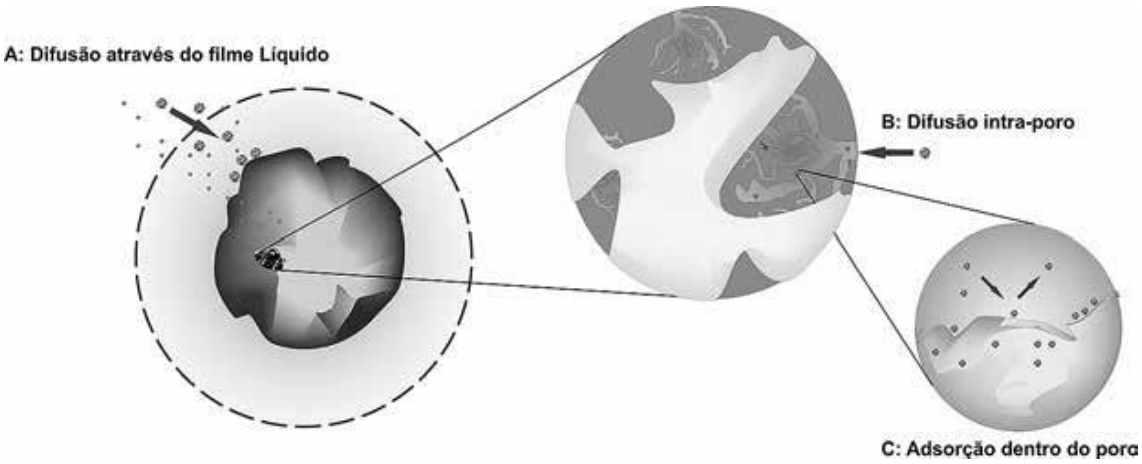


Figura 6: Etapas da cinética de adsorção [70].

A primeira etapa da adsorção pode ser afetada pela concentração do adsorvato e pela agitação. Portanto, um aumento da concentração do soluto pode acelerar a difusão dos mesmos da solução para a superfície do sólido. A capacidade máxima de adsorção é obtida da isoterma de adsorção no momento de equilíbrio. A segunda etapa é geralmente considerada a etapa determinante, especialmente no caso de adsorventes microporosos. A velocidade de adsorção pode ser afetada pela temperatura, pH, força iônica, concentração inicial do adsorvato, agitação, tamanho das partículas e distribuição do tamanho dos poros.

A seguir são descritos os modelos cinéticos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem.

3.9.1.1.1 Modelo cinético de pseudo primeira ordem

A equação cinética mais utilizada é a equação empírica de Lagergren, proposta no final do século 19 para descrever a cinética de adsorção de soluto na interface sólido-solução, também conhecida como equação cinética de pseudo primeira ordem (PPO) [71]. Este modelo descreve a taxa de adsorção com base na capacidade de adsorção. De acordo com o modelo de PPO, a taxa de variação da adsorção de um dado adsorvato com o tempo é diretamente proporcional à diferença entre a quantidade adsorvida no equilíbrio e a quantidade adsorvida em um dado tempo. A equação diferencial desse modelo é expressa pela Equação 2:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \left(q_e - q_t \right) \quad (2)$$

Sendo q_e e q_t (mmol/L) as capacidades de adsorção no equilíbrio em um tempo t (min) e k_1 (min^{-1}) a constante de pseudo primeira ordem.

3.9.1.1.2 Modelo cinético de pseudo segunda ordem

Para representar o modelo de pseudo segunda ordem (PSO), foram desenvolvidas diversas equações, mas o modelo mais usual é proposto por Ho e McKay [72]. De acordo com esse modelo, a taxa de variação da adsorção de um dado soluto com o tempo é diretamente proporcional ao quadrado da diferença entre a quantidade adsorvida no equilíbrio e a quantidade adsorvida em qualquer tempo. A equação diferencial desse modelo é expressa pela Equação 3.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \left(q_e - q_t \right)^2 \quad (3)$$

Sendo q_e e q_t (mmol/L) as capacidades de adsorção no equilíbrio em um tempo t (min) e k_2 (g/mmol.min) a constante de pseudo segunda ordem.

3.9.1.2 Isotermas de Adsorção

Uma forma de se obter uma avaliação quantitativa de um processo de adsorção é através das isotermas de adsorção [73]. Geralmente, o equilíbrio entre o soluto e o adsorvente é representado por uma única isoterma e pode ser descrito como na seguinte equação:

$$nA + B \leftrightarrow A_nB \quad (4)$$

Em que *B* representa o adsorvente puro, *A* o soluto (adsorvato) que se pretende adsorver, presente no meio em estudo e A_nB o soluto na superfície do adsorvente.

As isotermas são diagramas que mostram a variação da concentração de equilíbrio no sólido adsorvente com a pressão parcial ou concentração da fase líquida em uma determinada temperatura. Os gráficos assim obtidos podem apresentar-se de várias

formas (Figura 7), fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção [70].

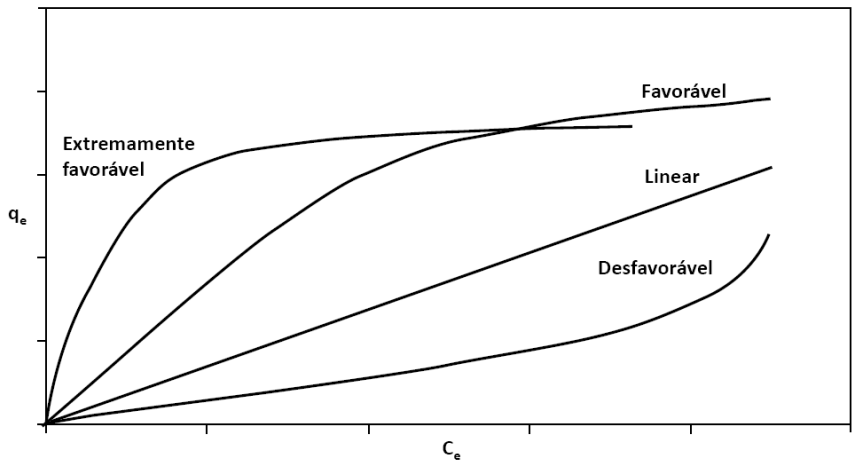


Figura 7: Formas possíveis de isotermas de adsorção [74].

A isoterma linear indica que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. A isoterma favorável nos informa que a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida e a isoterma irreversível e a desfavorável nos revelam que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida e que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa, mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida [75].

A isoterma experimental é essencial na análise e projeto de sistemas de adsorção, sendo fundamental para quantificar a capacidade de adsorção e assim, concluir qual o adsorvente mais adequado e para a determinação preliminar das necessidades de dosagem de adsorvente.

Os modelos de isoterma normalmente são representados por equações que relacionam a quantidade de material adsorvido em função da concentração da solução que contém o adsorvato. Neste estudo os modelos utilizados foram os de Langmuir, Freundlich e Sips.

3.9.1.2.1 Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir apresenta uma das equações mais utilizadas para representação de processos de adsorção, oferecendo os seguintes pressupostos:

• A adsorção ocorre em uma monocamada

• Existe um número definido de sítios.

• Os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras.

• Cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida [70].

A equação que descreve o modelo de Langmuir (Equação 5) apresenta uma relação entre a quantidade de adsorvato adsorvida por grama de adsorvente (qe) e a concentração da solução no equilíbrio (Ce).

O parâmetro b representa a afinidade do soluto com o adsorvente, o maior valor de b está associado à maior afinidade do adsorvato com os sítios de adsorção [73].

$$q_e = Q_{MÁX}\left[\frac{bC_e}{(1+bC_e)}\right] \tag{5}$$

Sendo q_e a capacidade de adsorção no equilíbrio (mmol.g^{-1}), $Q_{Máx}$ a capacidade máxima de adsorção (mmol.g^{-1}), C_e a concentração do adsorvato no equilíbrio (mmol.L^{-1}) e *b* é a constante de Langmuir relacionada com a energia de adsorção.

Uma das características da isoterma de Langmuir é a definição de um fator adimensional, RL apresentado na Equação 6. Este fator indica o perfil da isoterma e se o processo é favorável ou desfavorável [76].

$$R_L = \frac{1}{1+(bCi)} \tag{6}$$

Sendo Ci a concentração inicial da solução contendo o soluto.

Quando $R_L > 1$, a isoterma é desfavorável, $R_L = 1$ é linear, $0 < R_L < 1$ é favorável e

$R_L = 0$ é irreversível [77].

Embora a equação da isoterma de Langmuir tenha sua importância limitada para a interpretação dos dados de adsorção devido ao seu caráter idealizado, ela tem

fundamental importância para representar alguns equilíbrios de adsorção e também serve de base para modelos mais complexos. Os pontos fracos desse modelo são “as premissas de que os sítios de adsorção em superfícies sólidas são energeticamente homogêneos e que não há interações laterais entre as moléculas” [78].

3.9.1.2.2 Isoterma de Freundlich

Freundlich propôs um modelo que foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução em um modelo com características empíricas, que pode ser aplicado a sistemas não ideais,

em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada [79, 80].

O modelo considera o sólido heterogêneo, ao passo que aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsortivas [70].

A equação da isoterma de Freundlich é definida por:

$$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}} \tag{7}$$

Sendo K_F a constante de Freundlich [(mmol.g^{-1}) (L.mmol^{-1})$_{1/n}$] e *n* é o fator de heterogeneidade.

Se n >1, a superfície do adsorvente é energeticamente heterogênea e supõe-se que os sítios de maior energia são os primeiros a serem ocupados. Se n = 1, a superfície tem todos os sítios ativos energeticamente homogêneos [81].

3.9.1.2.3 Isoterma de Sips

O modelo de isoterma Langmuir-Freundlich, desenvolvido por Sips (1948), é uma junção das isotermas de Langmuir e de Freundlich. Esse nome é derivado do comportamento limite da equação. Em concentrações baixas de adsorvato a isoterma tem um comportamento semelhante ao de uma isoterma de Freundlich. E em altas concentrações de adsorvato, prevê uma tendência na capacidade de adsorção em monocamadas, característica da isoterma de Langmuir.

Os parâmetros da equação são essencialmente governados pelas condições de operação, tais como pH, temperatura e concentração de adsorvato, introduzindo um terceiro parâmetro, o expoente n, análogo ao expoente do modelo de Freundlich. Este modelo é explicitado pela Equação 8:

$$q_e = Q_{\max} \frac{(bC_e)^{1/n}}{1+(bC_e)^{1/n}} \tag{8}$$

Sendo *b* a constante de Sips relacionada a energia envolvida na adsorção e *n* um parâmetro que caracteriza a heterogeneidade do sistema de adsorção.

Nota-se que em situações na qual *n* = 1, a isoterma de Sips é reduzida à isoterma de Langmuir (Equação 5) para superfícies ideais.

3.10 Termodinâmica do processo de adsorção ($\Delta_{ads}G°$)

A espontaneidade da adsorção pode ser indicada pela energia de Gibbs (ΔG^o). Quanto maior for o valor absoluto de ΔG^o mais favorável energeticamente é o processo de adsorção [82].

$$\Delta_{ads} G^0 = - RT\ln K_a \tag{9}$$

Sendo K_a, a constante de equilíbrio termodinâmico, T (K) a temperatura absoluta e R a constante dos gases ideais e corresponde a 8,314 J/K mol.

A constante de equilíbrio termodinâmico pode ser calculada a partir da constante de Langmuir, b, como se segue [82] :

$$K_a = \left[\frac{b}{\gamma_e}(1\ mol/L)\right] \tag{10}$$

Nas situações em que a adsorvato é um íon metálico, o coeficiente de atividade é γ_e o coeficiente de atividade no equilíbrio a 25°C afetado. Na medida em que a força iônica do sistema aumenta, o γ_e diminui rapidamente. Sendo assim, se faz necessária a correção do coeficiente de atividade para cada sistema de adsorção. Liu [82] postulou essa correção através da lei de Debye Hückel extendida,(Equação 11), para a obtenção do cálculo correto da $\Delta_{ads}G°$.

$$\log \gamma_e = \frac{-0.509 z^2 \sqrt{I_e}}{1 + \alpha \sqrt{I_e / 305}} \quad (11)$$

Sendo z a carga iônica, I_e é a força iônica no equilíbrio em (mol/L) e α é o tamanho do íon em (pm).

3.11 Recuperação de adsorventes de celulose modificados e de metais através da dessorção

O processo inverso da adsorção denomina-se dessorção, ou seja, as substâncias adsorvidas, migram da fase sólida para a fluida [66].

No caso de materiais adsorventes de metais, esse procedimento se torna necessário para recuperação tanto do metal quanto do material adsorvente. Tratando-se de adsorventes como polímeros naturais ou biopolímeros que são biodegradáveis, a reciclagem é necessária para a redução de custos e para a utilização racional desses biopolímeros em aplicações no meio ambiente [83].

Alguns estudos de dessorção encontrados na literatura, estão resumidos na Tabela 8, que mostra o material adsorvente, o metal adsorvido, a solução utilizada para dessorção e a porcentagem de metal recuperado.

Tabela 8: Estudos de dessorção de metais em celulose modificada e outros biopolímeros lignocelulósicos.

Adsorvente	Metal	Solução de dessorção	% de recuperação de metal
Celulose [84]	Cd(II)	0.15 M HCl	94%
celulose-g-acrilamida [85]	Hg(II)	Ácido acético quente	68-72% no 1º ciclo e 100% após 2º ciclo
Celulose /quitina [86]	Pb (II), Cd (II), Cu (II)	HCl 1 M	98% ao longo de um número de ciclos
Celulose [87]	Cu (II), Cd(II), Ni (II)	1 M de HCl	100% ao longo de vários ciclos
Celulose [88]	Cu (II)	NH3 8% (v/v)	90% ao longo de 7 ciclos de adsorção / dessorção
Esferoidais de celulose [90]	Cr (III)	1,2 M de HCl	86%
Perólas de celulose [90]	Cu(II)	HCl 2,0 mol/L	100%, após 30 ciclos perda de 7,2% da capacidade de adsorção

Fonte: Adaptado de O'Connell; Birkinshaw; O'Dwyer [45].

4 OBJETIVOS

4.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo principal o desenvolvimento de materiais lignocelulósicos modificados para a adsorção de metais em solução aquosa idealmente contaminada. Para a realização deste estudo foram realizados oxidações da celulose Whatman 3 MM (papel de grau cromatográfico) e do bagaço de cana-de-açúcar.

4.2 Objetivos Específicos

- Efetuar a oxidação da celulose e do bagaço de cana-de-açúcar usando nitrito de sódio em ácido fosfórico, a fim de obter adsorventes altamente funcionalizados.
- Estudar a adsorção dos cátions Cu^{2+}, Co^{2+} nos materiais produzidos, em função do pH, do tempo de reação e da concentração inicial do metal (isotermas) em solução aquosa idealmente contaminada.

5 PARTE EXPERIMENTAL

No presente item são descritos os materiais e métodos que foram utilizados durante as sínteses e a caracterização dos materiais lignocelulósicos, os estudos de adsorção dos íons Cu^{2+} e Co^{2+}, os experimentos de dessorção e readsorção para o íon Cu^{2+}.

5.1 Materiais

A celulose 3 MM foi adquirida da empresa Whatman Company e o bagaço de cana-de - açúcar foi coletado em uma indústria de álcool e açúcar, localizada na região de Ouro Preto, Minas Gerais, Brasil.

O ácido fosfórico (H_3PO_4), borohidreto de sódio ($NaBH_4$), anidrido acético ($C_4H_6O_3$), sulfato de cobre (II) ($CuSO_4.5H_2O$), éter etílico ($(C_2H_5)_2O$), etanol 99% (C_2H_6O), metanol (CH_3OH), acetona ($(CH_3)_2CO$), ácido nítrico (HNO_3), hidróxido de sódio (NaOH) e ácido clorídrico (HCl) foram adquiridos da empresa SYNTH (Brasil).

O cloreto de cobalto ($CoCl_2.6H_2O$) e o nitrito de sódio ($NaNO_2$) foram adquiridos da empresa VETEC (Brasil).

5.2 Métodos

5.2.1 Preparação da celulose

A celulose Whatman 3 MM (C) foi cortada em quadrados de 3 x 3 mm e triturada em moinho de faca do modelo A11 basic (IKA) e usada sem separação granulométrica.

5.2.2 Preparação do bagaço de cana- de- açúcar

O bagaço de cana - de - açúcar foi triturado no moinho de faca (IKA) e lavado com água destilada a 70 ºC durante 1 hora para eliminação dos açúcares residuais, posteriormente foi filtrado à vácuo usando um funil de Büchner, lavado com etanol 95 % e seco à 90 ºC em estufa. O pó obtido foi peneirado em um sistema de peneiras (Bertel) de 60, 100, 200 mesh, para separar as frações correspondentes à granulometria de 60-100 mesh e 100-200 mesh.

5.2.3 Produção da celulose oxidada

A celulose **C** (5,0 g) foi misturada em um erlenmeyer (500 mL) com 4,0 g de nitrito de sódio 80 mL de ácido fosfórico e foi deixada em repouso por 7 horas em temperatura ambiente. A celulose oxidada obtida **COX** foi filtrada em funil sinterizado e lavada com água destilada e etanol. O material **COX** foi, então, seco em estufa a 70 ºC por aproximadamente 4 horas, triturado em moinho de facas e pesado em balança analítica para determinar a massa final.

5.2.4 Produção do bagaço de cana-de-açúcar oxidado

O material suporte **B1** (bagaço de cana-de-açúcar 60-100 mesh) (5,0 g) foi misturado em um erlenmeyer (500 mL) com 4,0 g de nitrito de sódio e 80 mL de ácido fosfórico e ficou sob repouso por 7 horas. O produto obtido **BOX1** (bagaço de cana-de-açúcar 60-100 mesh oxidado) foi filtrado em funil sinterizado e lavado com água destilada e etanol. O material **BOX1** foi, então, seco em estufa a 70 ºC por aproximadamente 4 horas, triturado em moinho de facas e pesado em balança analítica para determinar a massa final. O mesmo procedimento foi realizado com o material suporte **B2** (bagaço de cana-de-açúcar 100-200 mesh) para obtenção do **BOX2** (bagaço de cana-de-açúcar 100-200 mesh oxidado).

5.2.5 Redução dos materiais COX, BOX1 e BOX2 com borohidreto de sódio ($NaBH_4$)

Os materiais **COX**, **BOX1** e **BOX2** (0,1 g) foram tratados individualmente em balões de fundo redondo (50 mL) com 10 mL de metanol, e 0,2 g borohidreto de sódio, sob agitação por 4 horas. Os materiais foram filtrados em funil sinterizado e lavado com H_2O destilada, etanol, HCl 0,01 M, H_2O destilada, etanol, respectivamente. Os materiais **COXred** (celulose oxidada reduzida), **BOX1red** (bagaço de cana-de-açúcar 60-100 mesh oxidado reduzido) e **BOX2red** (bagaço de cana-de-açúcar 100-200 mesh oxidado reduzido), foram então, secos em estufa a 70 ºC por aproximadamente 2 horas.

5.3 Caracterização das amostras

As amostras caracterizadas após a oxidação foram **COX**, **BOX1** e **BOX2.**

5.3.1 Determinação da porcentagem de ganho (pgm) e porcentagem de perda (ppm) de massa dos materiais COX, BOX1 e BOX2

Os materiais **COX**, **BOX1** e **BOX2** foram secos em estufa a 70 ºC por aproximadamente 4 horas, triturado em moinho de facas e pesado em balança analítica para determinar a massa dos materiais modificados.

A porcentagem do ganho (pgm) e porcentagem de perda (ppm) de massa dos materiais foram calculadas de acordo com as Equações 12 e 13.

$$pgm\ (\%) = (m_{mod} - m_i) / m_i \quad (12)$$

$$ppm\ (\%) = (m_i - m_{mod}) / m_i \quad (13)$$

Sendo m_{mod} (g) é a massa do material modificado e m_i (g) é a massa do material de partida inicial.

5.3.2 Determinação do número de grupos funcionais ácido carboxílico introduzidos nos materiais COX, BOX1 e BOX2

Os materiais **COX, BOX1 e BOX2** (50 mg) foram tratados em erlenmeyer (250 mL) com NaOH 0,010311 mol/L (50 mL) foi colocado sob agitação mecânica (150 rpm) por 1 hora. As soluções foram filtradas usando papel de filtro qualitativo pregueado em funil raiado. Foram pipetadas 3 alíquotas de 10 mL para cada solução, em erlemmeyers de 125 mL, em seguida foram titulados com solução aquosa de HCl 0,010844 mol/L, utilizando fenolftaleína como indicador até o ponto de viragem (rosa para transparente). A concentração de funções ácidos carboxílicos [9] pode ser calculada através da equação:

$$C_{COOH} = \frac{((C_{NaOH} \times V_{NaOH}) - (C_{HCl} \times V_{HCL}) \times 5)}{m_{mat}} \quad (14)$$

Sendo C_{COOH} (mmol/g) o número de funções de ácido carboxílico por grama de material, C_{NaOH} (mmol/L) a concentração de hidróxido de sódio, V_{NaOH} (L) o volume de hidróxido de sódio, C_{HCl} (mmol/L) a concentração de ácido clorídrico, V_{HCl} (L) o volume de ácido clorídrico e m_{mat} (g) a massa do material.

O fator de 5 está relacionado à alíquota retirada para ser titulada (10,0 mL) em relação ao volume total.

5.3.3 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para os materiais C, COX, B e BOX1

As amostras **C**, **COX**, **B**, **BOX1** e **BOX2**, foram preparadas pela mistura de 1 mg de cada material e 100 mg de KBr de grau espectroscópico, (brometo de potássio de grau espectroscópico (KBr) foi seco a 140 °C por aproximadamente 1 hora) sendo que estes foram macerados a fim de homogeneizar a solução sólida. Em seguida a amostra foi seca a 70 °C por aproximadamente 15 minutos, em seguida foram confeccionadas pastilhas em prensa para leitura no espectrômetro.

Os espectros de FTIR foram gravados usando um espectrômetro ABB Bomem MB 3000 (laboratório de espectroscopia no infravermelho, Departamento de Química, ICEB, UFOP) com uma resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras por amostra.

5.3.4 Análise termogravimétrica (TGA) para os materiais C, COX, B e BOX1

Os ensaios de análises termogravimétrica para os materiais **C**, **COX**, **B** e **BOX1**, foram realizados em um aparelho modelo Du Pont SDT2960 e o perfil de liberação de massa foi analisado de 25 ºC a 800 ºC, usando-se taxa de aquecimento de 20 ºC/min em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 100 mL/min. Massas de aproximadamente 5 a 6 mg foram uniformemente distribuídas em cadinhos de alumina para garantir uma camada homogênea e fina e submetidas a programação controlada de temperatura.

5.3.5 Determinação do pH do Ponto de Carga Zero (pHpcz) para COX e BOX1

Soluções de $NaNO_3$ nos valores de pH 3, 6 e 11 foram preparadas usando soluções de HNO_3 (0,1 mol/L) e NaOH (0,1 mol/L)[91]. De cada solução com diferente valor de

pH foram transferidas 5 alíquotas de 20 mL da solução de $NaNO_3$ para Erlenmeyer de 125 mL e em seguida adicionadas quantidades dos materiais **COX** ou **BOX1** para se obter suspensões de 5 %, 10 %, 15 %, 20% e 25 % (m/v). Em seguida, as suspensões foram submetidas à agitação mecânica de 130 rpm, a 25°C por 24 h (Nova Ética, modelo 109/2), após esse tempo o pH de equilíbrio foi medido em um medidor de pH (Hanna Instruments, modelo HI 223). Os valores de pH obtidos foram empregados para a construção dos gráficos de porcentagem de massa versus pH.

5.4 Estudos de adsorção

Os estudos de adsorção foram feitos a fim de analisar a aplicabilidade dos materiais **COX** e **BOX1** para adsorverem os íons metálicos Cu^{2+} e Co^{2+}.

As capacidades de adsorção dos materiais foram estudadas em função de três variáveis: em função do pH do meio, em função do tempo de contato (cinética) e em função da concentração do adsorvato. Todos os estudos foram feitos em duplicata e estão detalhados adiante.

5.4.1 Preparação da solução estoque

As soluções de água de pH foram preparadas aferindo cerca de 5 litros de água mili-Q no phmetro com soluções de hidróxido de sódio e ácido clorídrico. Foram preparadas soluções de pH 2,0, pH 3,0, pH 3,5, pH 4,0, pH 4,5, pH 4,5 pH 5,0, pH 5,5, pH 6,0.

5.4.2 Estudo em função do pH

Os estudos em função do pH foram feitos a fim de determinar o efeito do pH na adsorção de cada íon, isoladamente. Foram utilizadas as águas de pH previamente preparadas, aferidas com o auxílio de um pHmetro com soluções de NaOH e HCl.

Volumes de 100 mL de cada solução de cobre preparadas anteriormente com massas de aproximadamente 0,0974 g de $CuSO_4 .5H_2O$ para 500 mL de águas de pH nos valores de 2,0; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0, e 5,5, a uma concentração fixa de 50 mg/L foram adicionados à erlenmeyers de 250 mL em duplicatas e volumes de 100 mL de cada

solução de cobalto preparadas anteriormente com massas de aproximadamente 0,1010 g de $CoCl_2.6H_2O$ para 500 mL de águas de pH nos valores de 3,0; 4,0; 4,5; 5,0; 5,5; 6,0 a uma concentração fixa de 50 mg/L foram adicionados à erlenmeyers de 250 mL em duplicatas. As soluções contidas nos erlenmeyers foram termostatizadas à temperatura controlada de 25 °C em incubadora shaker TECNAL modelo TE-424 com agitação de 130 rpm, durante 1 hora. Massas dos materiais **COX** e **BOX1** (20,0 mg) foram previamente pesadas em vidros cilíndricos (altura 1,8 milímetros e 2.2 mm de diâmetro) e após estabilização da temperatura das soluções, foram adicionados aos erlenmeyers onde ficaram sobre agitação de 130 rpm por 4 horas.

Após o tempo de contato, o material foi separado da solução final por filtração simples, e a determinação das concentrações antes e após o estudo foi feita em equipamento de absorção atômica, modelo Hitachi-Z8200. Os comprimentos de onda usado para metais Cu e Co foram 324,8 nm e 240,7 nm respectivamente.

5.4.3 Estudo cinético

Estudos cinéticos de adsorção dos íons Cu^{2+} e Co^{2+} pelos materiais **COX** e **BOX1** foram realizados a fim de determinar os tempos de equilíbrio para a adsorção de cada íon isoladamente.

Soluções dos íons Cu^{2+} e Co^{2+} foram preparadas anteriormente pesando 0,6835g de $CuSO_4 .5H_2O$ para 3,5 L e 0,7081 g de $CoCl_2.6H_2O$ para 3,5 L com concentração fixa de 50 mg/L usando água de pH no melhor pH obtido no estudo descrito em 5.4.2. Volume de 100 mL destas soluções foram adicionados em duplicatas para cada íon a erlenmeyer de 250 mL colocados a incubadora shaker TECNAL modelo TE-424 à 25 °C para termostatizar por 2 horas antes de iniciar o tempo de contato. Em seguida, 20,0 mg amostras de **COX** e **BOX1** pesadas anteriormente em vidros cilíndricos (altura 1,8 milímetros e 2.2 mm de diâmetro), foram adicionados a cada frasco de erlenmeyer e agitados a 130 rpm, durante intervalos de tempo diferentes que foram de 2, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 75, 90, 120, 180, 250, 360, 480 e 600 minutos.

Após o tempo de contato, o material foi separado da solução final por filtração simples, e a determinação das concentrações antes e após o estudo foi feita em equipamento

de absorção atômica, modelo Hitachi-Z8200. Os comprimentos de onda usados para os metais Cu e Co foram 324,8 nm; 240,7 nm respectivamente.

5.4.4 Isotermas de adsorção

Após a realização dos estudos de pH e cinéticos, fez-se um estudo variando a concentração do íon, no melhor pH e tempo de equilíbrio encontrados, para determinar as isotermas de adsorção e prever um modelo que melhor se ajusta aos dados obtidos.

Soluções dos íons Cu^{2+} e Co^{2+} foram preparadas anteriormente pesando 0,5881 g de $CuSO_4$.$5H_2O$ para 1,5 L e 0,6056 g de $CoCl_2$.$6H_2O$ para 1,5 L com concentração fixa de 100 mg/L usando água de pH no melhor pH obtido no estudo anterior.

Para cada íon, adicionou-se em duplicata 100 mL de soluções com concentrações variadas que foram de 8, 11, 13, 15, 18, 21, 25, 30, 35, 45, 50, 70, 75, 90 e 100 mg/L em erlenmeyer de 250 mL. Essas soluções foram previamente termostatizadas à 25 °C em incubadora shaker por 30 minutos.

Em seguida, 20,0 mg amostras de **COX** e **BOX1** pesadas anteriormente em vidros cilíndricos (altura 1,8 milímetros e 2.2 mm de diâmetro), foram adicionados a cada frasco de erlenmeyer e agitados a 130 rpm, durante 4 horas.

Após o tempo de contato, o material foi separado da solução final por filtração simples e a determinação das concentrações antes e após o estudo foi feita em equipamento de absorção atômica, modelo Hitachi-Z8200. Os comprimentos de onda usados para os metais Cu e Co, foram 324,8 nm; 240,7 nm respectivamente.

5.5 Estudo de dessorção dos íons Cu^{2+} em COX

Primeiramente foram feitos estudos de adsorção com o material **COX** e o íon Cu^{2+}. Oito amostras de 500 mg foram pesadas em Erlenmeyers de 250 mL e a eles adicionados 100 mL de solução de íon cobre previamente preparada pesando 0,2455 g de $CuSO_4$.H_2O para 500 mL de água miliQ (125 mg/L), em seguida deixou sobre agitação de 130 rpm a uma temperatura de 25º C em incubadora shaker por 3 horas. Após o tempo de contato, o material foi separado da solução final por filtração simples e seco em estufa a 80º C por 1 hora.

Para o estudo de dessorção, amostras secas de 20,0 mg do material **COX** carregada com cada íon metálico foram pesadas em Erlenmeyer de 125mL e a elas foram adicionadas 20,0 mL de solução aquosa de HNO_3 1,0 mol/L. Os Erlenmeyer foram colocados em uma mesa agitadora em temperatura ambiente e agitados a 130 rpm durante os tempos 5, 10, 15, 20 e 30 minutos. Foram feitas triplicatas para cada tempo. Após o tempo de contato, o material foi separado da solução final por filtração simples e seco em estufa a 80 ^{o}C por 1 hora.

A eficiência de dessorção, E_{des}, de cada sistema **COX**-metal foi calculada usando a Equação 15:

$$E_{des} = \frac{C_{e,M^{2+}V}}{Q_{T,máx}m_{ads}} \; x \; 100 \qquad (15)$$

Onde E_{des} (%) é a eficiência de dessorção, Ce, M^{2+} (mg/L) é a concentração no equilíbrio do íon metálico (M^{2+}) na solução de dessorção, V (L) é o volume da solução de dessorção, $Q_{T,max}$ (mg/g) representa a capacidade máxima de adsorção determinada pelo carregamento de íons metálicos na superfície **COX** antes do estudo de dessorção, m_{ads} (g) é a massa de adsorvente carregado com o íon metálico.

5.6 Reuso do adsorvente após a dessorção (Estudo de readsorção)

Para o estudo de readsorção, amostras secas de 20,0 mg do material **COX** após a dessorção foram pesadas em Erlenmeyer de 250 mL em duplicata e a eles adicionados 100 mL de solução de íon cobre previamente preparada pesando 0,1964 g de $CuSO_4.H_2O$ para 1000 mL de água miliQ (50 mg/L), em seguida deixou sobre agitação de 130 rpm a uma temperatura de 25 ^{o}C em incubadora shaker por 3 horas.

A determinação das concentrações antes e após os estudos foram feitas em equipamento de absorção atômica, modelo Hitachi-Z8200. O comprimento de onda usado para o metal Cobre foi de 324,8 nm.

A eficiência da re-adsorção, $E_{re\text{-}ads}$, dos adsorventes, para um único ciclo de adsorção-dessorção-re-adsorção foi calculada utilizando a seguinte equação:

$$E_{\mathrm{re-ads}}/\% = \left(\frac{Q_{\mathrm{e,re-ads}}}{Q_{\mathrm{T,max}}}\right) \times 100 \tag{16}$$

Onde $Q_{e,re\text{-}ads}$ (mg/g) é a capacidade de adsorção do material após o processo de dessorção e $Q_{T,max}$ (mg/g) é a capacidade de adsorção do material antes do processo de dessorção

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Síntese dos materiais

A introdução das funções ácido carboxílico, utilizando o método de oxidação ($NaNO_2$ / H_3PO_4) nos materiais **C**, **B1** e **B2**, foi realizado nas mesmas condições para os três materiais e está representada nas Figuras 8 e 9. Os materiais **COX**, **BOX1** e **BOX2** foram assim obtidos a partir dos materiais **C**, **B1** e **B2** respectivamente. A porcentagem do ganho (pgm) e porcentagem de perda (ppm) de massa dos materiais foram calculadas de acordo com as Equações 12 e 13.

O ganho de massa (GM) e perda de massa (PM) dos materiais estão mostrados na Tabela 9.

Tabela 9: GM de **COX** e PM dos materiais **BOX1** e **BOX2**.

Materiais oxidados	Ganho ou perda de massa (%)
COX	6,6 % GM
BOX1	41,3 % PM
BOX2	36,7 % PM

Observa-se que **COX** teve um ganho de massa de 6,6 %, devido a conversão do álcool primário em ácido carboxílico, aumentando assim a massa molar da unidade anidroglucose, enquanto os materiais **BOX1** e **BOX2** obtiveram uma perda de massa de 41,34% e 36,74% respectivamente, devido a perda de uma parte da lignina e de políoses durante o processo de oxidação.

Afim de comprovar uma possível oxidação das hidroxilas na posição C2 e C3 da anidroglucose, os materiais **COX**, **BOX1** e **BOX2**, foram submetidos a reação de redução com $NaBH_4$ / MeOH, conforme Figura 8. A reação de redução com $NaBH_4$ / MeOH foi escolhida para evidenciar a formação de ácido carboxílico, sabendo que o $NaBH_4$ é seletivo para a redução de carbonila de cetona e aldeído, e não reduzir carbonilas de ácidos carboxílicos [60], obtendo os materiais **COXred**, **BOX1red** e **BOX2red**. Assim comparando os espectros antes e depois da redução com $NaBH_4$, se a banda de carbonila permanecer, pode-se concluir que a função ácido carboxílico foi introduzido na matriz. Estes resultados serão apresentados na sessão 6.2.

A caracterização dos materiais **COX**, **BOX1** e **BOX2** e dos materiais após a redução **COXred**, **BOX1red** e **BOX2red** foram realizadas através da determinação do número de grupos funcionais ácido carboxílico introduzidos nos materiais e por FTIR.

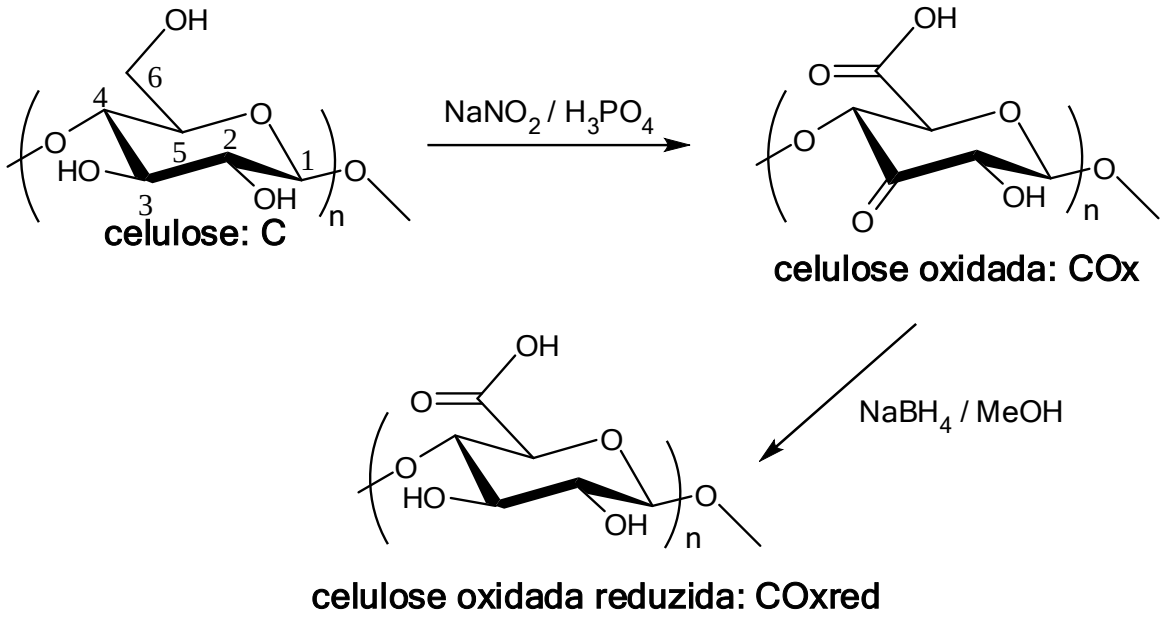


Figura 8: Esquema da síntese da **COX** e **COXred**

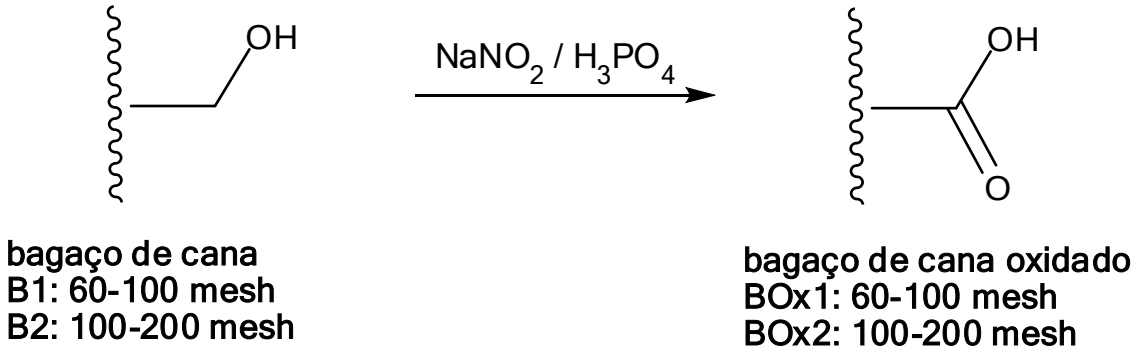


Figura 9: Esquema da síntese de **BOX1** e **BOX2**.

6.2 Determinação do número de grupos funcionais ácido carboxílico introduzidos nos materiais COX, BOX1 e BOX2.

A Tabela 10 mostra a concentração de funções ácido carboxílico (C_{COOH}) por grama de material oxidado. Tais valores comprovam a modificação química realizada devida

a ausência ou pouca presença de funções ácidas nos materiais precursores (grupos fenóis na estrutura da lignina residual).

Tabela 10: Concentração de funções ácido carboxílico dos materiais oxidados.

Materiais	C_{COOH} mmol/g
COX	4,0
BOX1	4,5
BOX2	4,2

O número de funções ácido carboxílico nos materiais foi calculado de acordo com a Equação 12 e os resultados foram descritos na Tabela 10, ou seja, no caso do material **COX**, a cada grama de **COX** há 4,0 mmol de funções ácidas, correspondendo a uma modificação de 70-80 % das hidroxilas primárias da celulose sem considerar possíveis oxidação das hidroxilas em C-2 e C-3. Os resultados encontrados para os materiais **BOX1** e **BOX2** não apresentaram diferença significativa na concentração de funções ácido carboxílico, pois o suporte desses materiais é o mesmo, diferenciando apenas na granulometria.

6.3 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

Os espectros na região do infravermelho de **COX BOX1** e **BOX2** em relação ao **C**, **B1** e **B2** são mostrados nas Figuras 10, 11 e 12 respectivamente. Observa-se que nos materiais modificados **COX**, **BOX1** e **BOX2** ocorreu o aparecimento ou aumento de bandas fortes em 1733- 1737 cm^{-1} atribuída à deformação axial de C=O [92] , grupo funcional característico de ácido carboxílico, cetonas, aldeídos e ésteres.

Estas bandas indicam a presença de funções carboniladas, comprovando assim a introdução nos materiais **C**, **B1** e **B2** das funções carboxílicas.

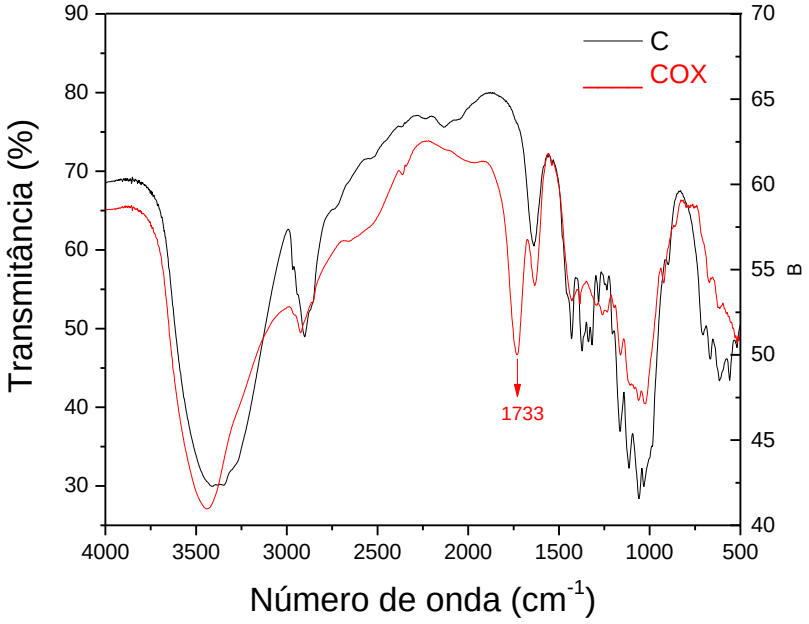


Figura 10: Espectro na região do infravermelho de **C** e **COX**.

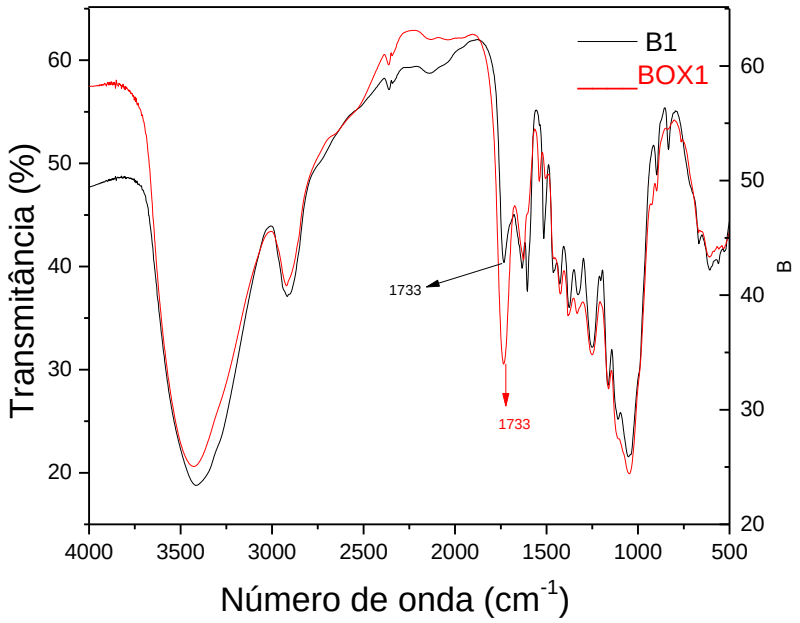


Figura 11: Espectro na região do infravermelho de **B1** e **BOX1**.

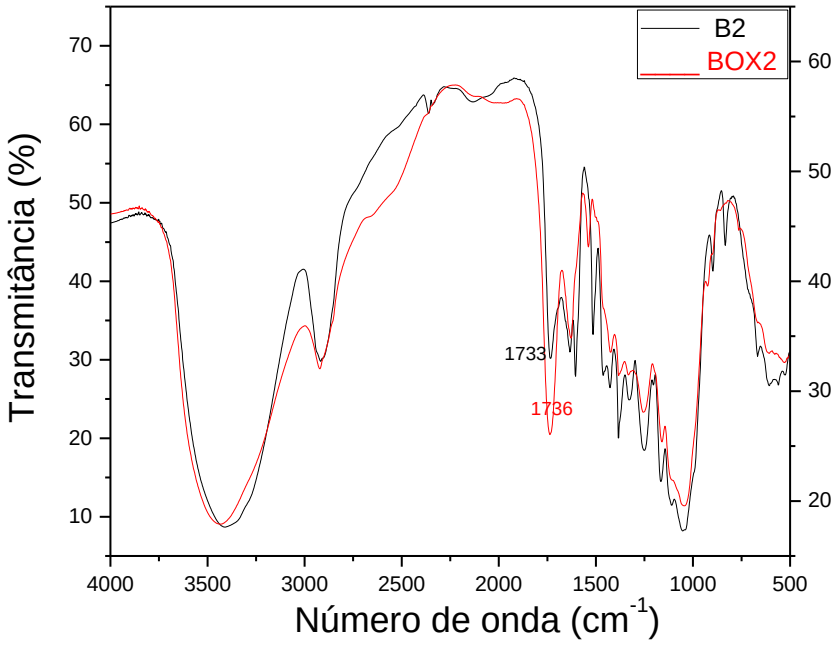


Figura 12: Espectro na região do infravermelho de **B2** e **BOx2**.

Os espectros na região do infravermelho de **COXred**, **BOX1red** e **BOX2red** em relação ao **COX**, **BOX1** e **BOX2** são mostrados nas Figuras 13, 14 e 15 respectivamente. Observa-se que nos materiais reduzidos com $NaBH_4$ / MeOH, (reagente seletivo para redução de carbonila de aldeídos e cetonas) [92], **COXred**, **BOX1red** e **BOX2red** não ocorreu grandes variações da banda forte em 1733-1737 cm^{-1} atribuída à deformação axial de C=O, grupo funcional característico de ácido carboxílico, cetonas, aldeídos e ésteres. A pequena diminuição destas bandas após redução pode ser atribuída a formação de cetonas nas posições 2 e 3, durante o processo de oxidação. Após testes feitos com os materiais antes e após a redução, verificou-se que tais funções não alteram o caráter adsorvente dos materiais e podem ser mantidas no material, devido a diferença insignificante nos resultados dos testes.

Estas bandas indicam a presença de funções carboniladas, comprovando assim a existência de grupos carboxílicos nos materiais **COXred**, **BOX1red** e **BOX2red**.

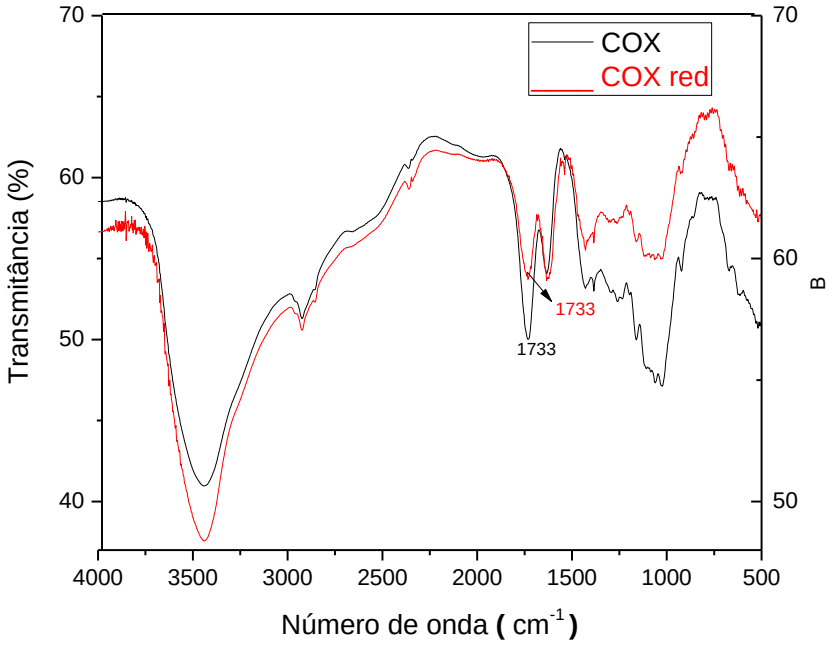


Figura 13: Espectro na região do infravermelho de **COX** e **COXred**.

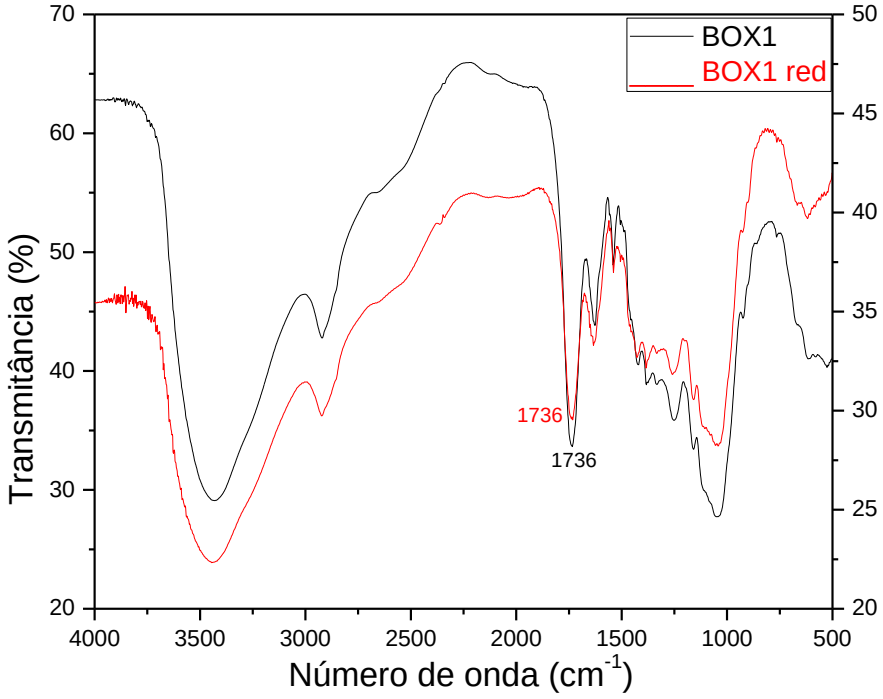


Figura 14: Espectro na região do infravermelho de **BOX1** e **BOX1red**.

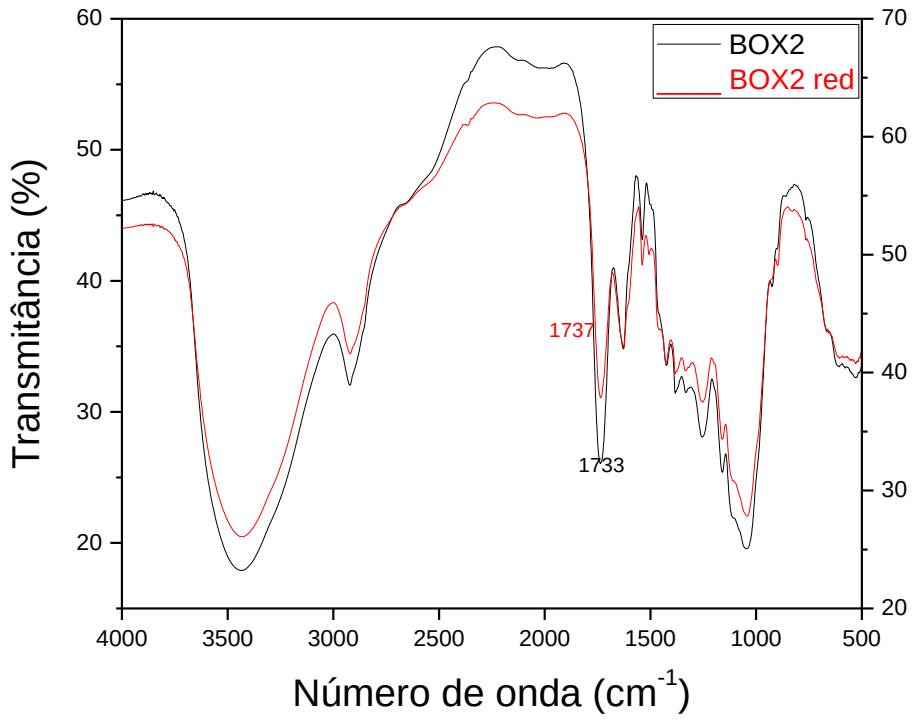


Figura 15: Espectro na região do infravermelho de **BOX2** e **BOX2red**.

Para os estudos de adsorção foram utilizados somente os materiais **COX** e **BOX1**, o material **BOX2** não foi utilizado devido a pequena diferença nos resultados obtidos através da caracterização se comparado ao material **BOX1**. Os espectros de infra-vermelho (Figuras 11 e 12) dos materiais também não mostram diferenças significativas. Assim optamos por trabalhar com o material de maior granulometria (60-100 mech), devido os resultados de caracterização de **BOX1** (60-100 mech) serem um pouco melhor que o material **BOX2** (100-200 mesh), conforme mostra a Tabela 11.

Tabela 11: Comparação dos resultados da massa final e número de funções C_{COOH} dos materiais **BOX1** e **BOX2**.

Material	Perda de massa (%)	Número de funções C_{COOH} mmol/g
BOX1	41,3% PM	4,5
BOX2	36,7% PM	4,2

6.4 Determinação do pH do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})

A determinação do pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) é quando o pH em que o material analisado apresenta carga superficial líquida nula. É analisado da seguinte forma: quando o pH está abaixo do pH_{PCZ}, o somatório das cargas superficiais é positivo, favorecendo a interação do material com os oxiânions. E quando está acima do pH_{PCZ} o somatório das cargas superficiais é negativo, isto favorece a interação do material com os cátions metálicos. O estudo feito com os materiais **BOX1** e **COX** obteve os valores do pH_{PCZ}, respectivamente em 2,72 e 2,70, como mostra as Figuras 16 e 17.

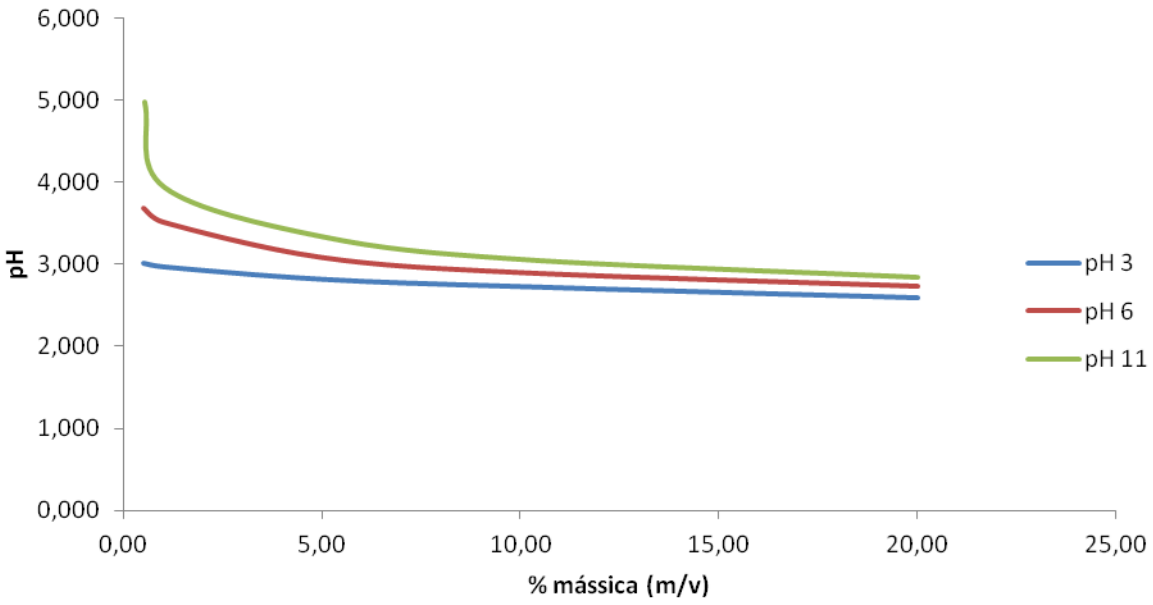


Figura 16: Gráfico do pH_{PCZ} dos material **BOX1**.

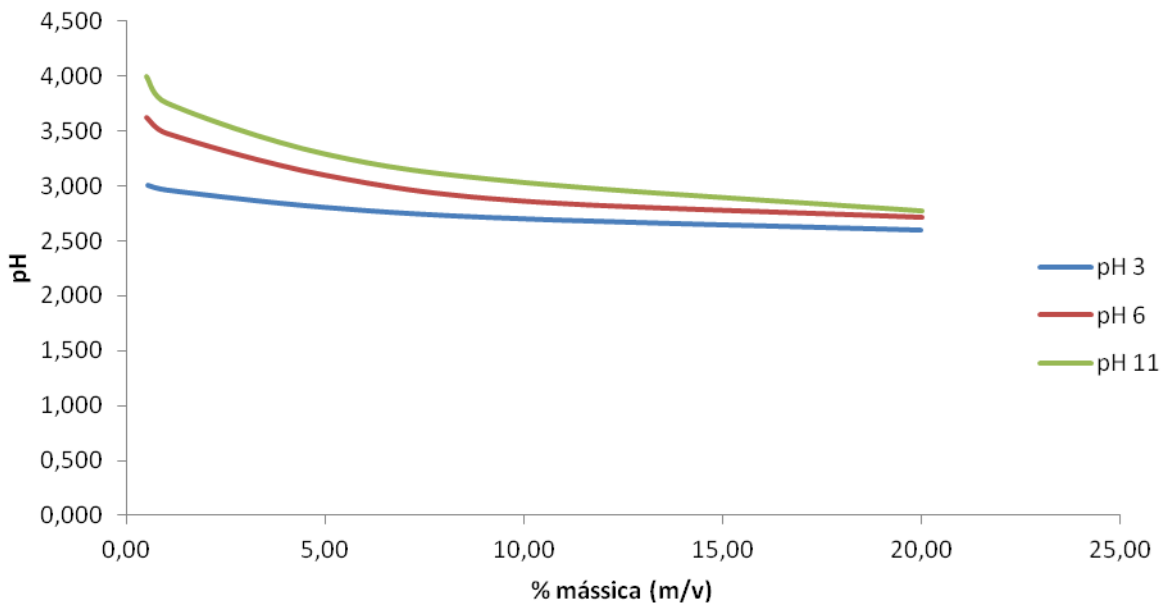


Figura 17: Gráfico do pH_{PCZ} dos material **COX**.

6.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

O efeito da estabilidade térmica pela oxidação da celulose e do bagaço de cana- de-açúcar foi analisado por meio de análise termogravimétrica (TGA) das amostras **C** e **COX** (Figura 18 (a-b)) e **B1** e **BOX1** (Figura 19 (a-b)). Os picos de temperatura das curvas de DTG (curvas vermelhas) correspondem às temperaturas em que a taxa de decomposição atinge o valor máximo.

Na decomposição da **C** ocorrem dois eventos de perda de massa (6,34 %), o primeiro partindo da temperatura ambiente até 110 °C, que está relacionado com a evaporação de água absorvida residual. A segunda etapa termina perto de 375 °C, e pode ser descrito por uma fase de perda de massa acentuada (94,9 %) que está relacionada com o principal processo de decomposição térmica atribuído à decomposição das fibras de celulose [93].

Para **COX** verificou-se a ocorrência de dois eventos de decomposição térmica sendo a perda de água até aproximadamente 100 ˚C com perda de massa (10,8 %) e a outra em 243 ºC, com perda de massa (67,9 %). A decomposição de **COX** inicia-se em temperaturas mais baixas que a decomposição de **C** o que pode estar relacionado a

introdução de funções ácido carboxílico via fenômeno de descarboxilação por perda de CO_2.

Na decomposição da **B1** ocorrem dois eventos de perda de massa (10,1 %), o primeiro partindo da temperatura ambiente até 100 °C, que está relacionado com a evaporação de água absorvida residual. A segunda etapa termina perto 379 ºC, com perda de massa (76,6 %) são referentes à decomposição da celulose e hemiceluloses que gera compostos voláteis. Já a decomposição da lignina ocorreu em temperaturas superiores a 400 °C, e, portanto, não foi observado um pico de DTG e sim uma porção plana [94].

Os valores do intervalo de degradação e da perda de massa obtidos para **BOX1** são muito parecidos com os valores obtidos pra **COX,** iniciando em 100 ºC com perda de massa de 10,4 % e terminando em 309ºC com 65,4 % de perda de massa. Este fato pode indicar que o **BOX1** praticamente não contém mais lignina e nem hemiceluloses. As curvas de TGA mostraram que a modificação do bagaço diminuiu a estabilidade térmica deste material pela introdução de funções ácido carboxílico via fenômeno de descarboxilação por perda de CO_2.

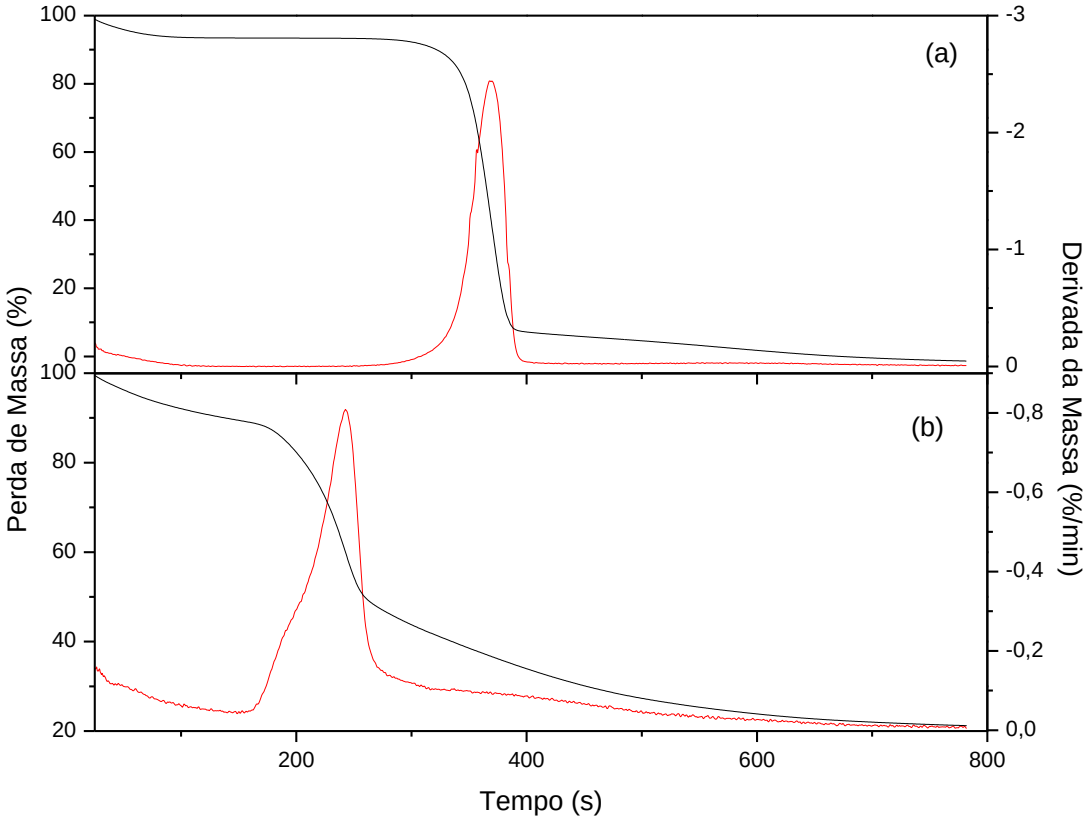


Figura 18: Curvas termogravimétricas da celulose (**C**) (a) e **COX** (b).

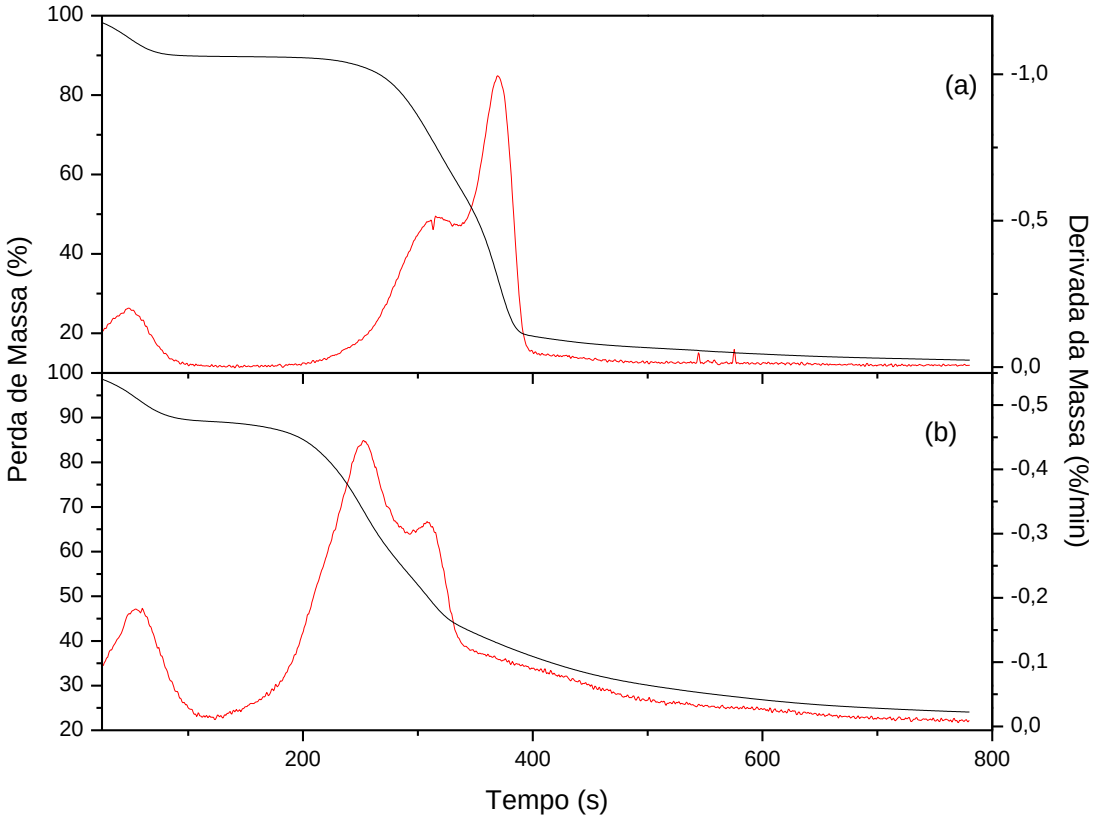


Figura 19: Curvas termogravimétricas do bagaço (**B1**) (a) e **BOX1** (b).

6.6 Estudos de Adsorção

Para descrever o processo de adsorção foram realizados experimentos a fim de determinar a influência do pH, do tempo de contato (cinética) e da concentração inicial de adsorvato (isoterma) na adsorção.

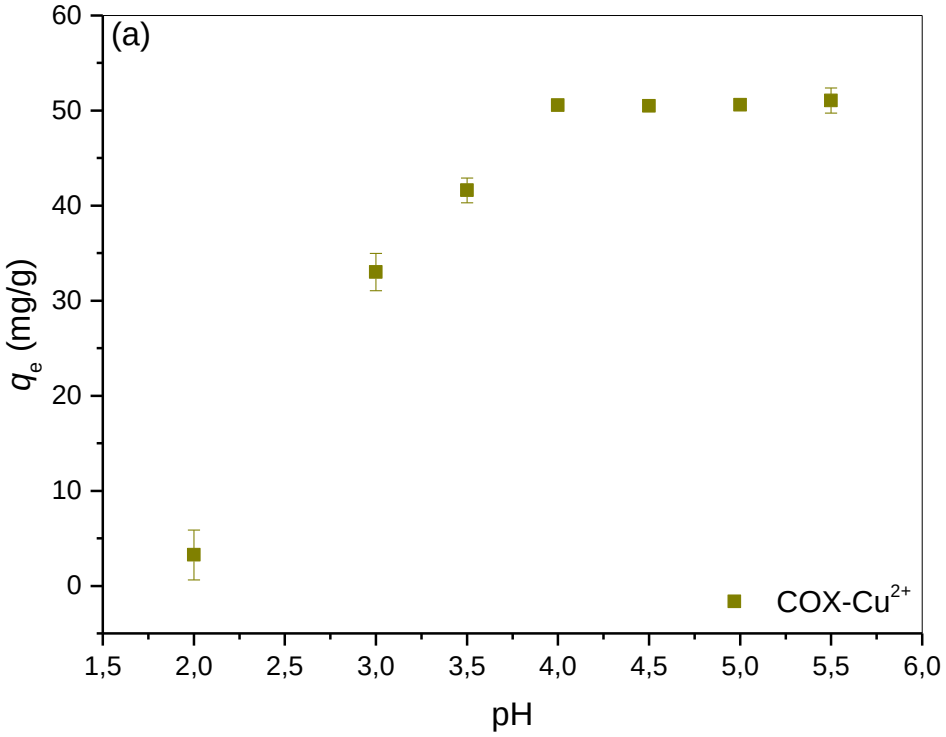
Foram avaliadas as adsorções de Cu^{2+} e Co^{2+} em **COX** e **BOX1**.

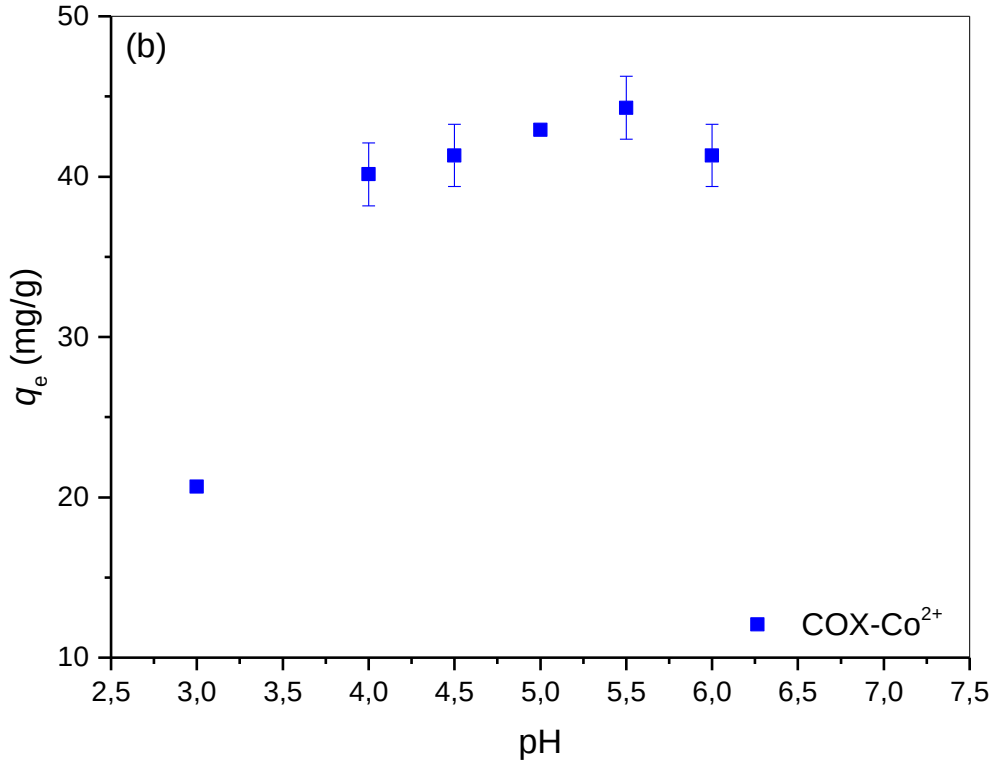
6.6.1 Efeito do pH na adsorção dos íons metálicos

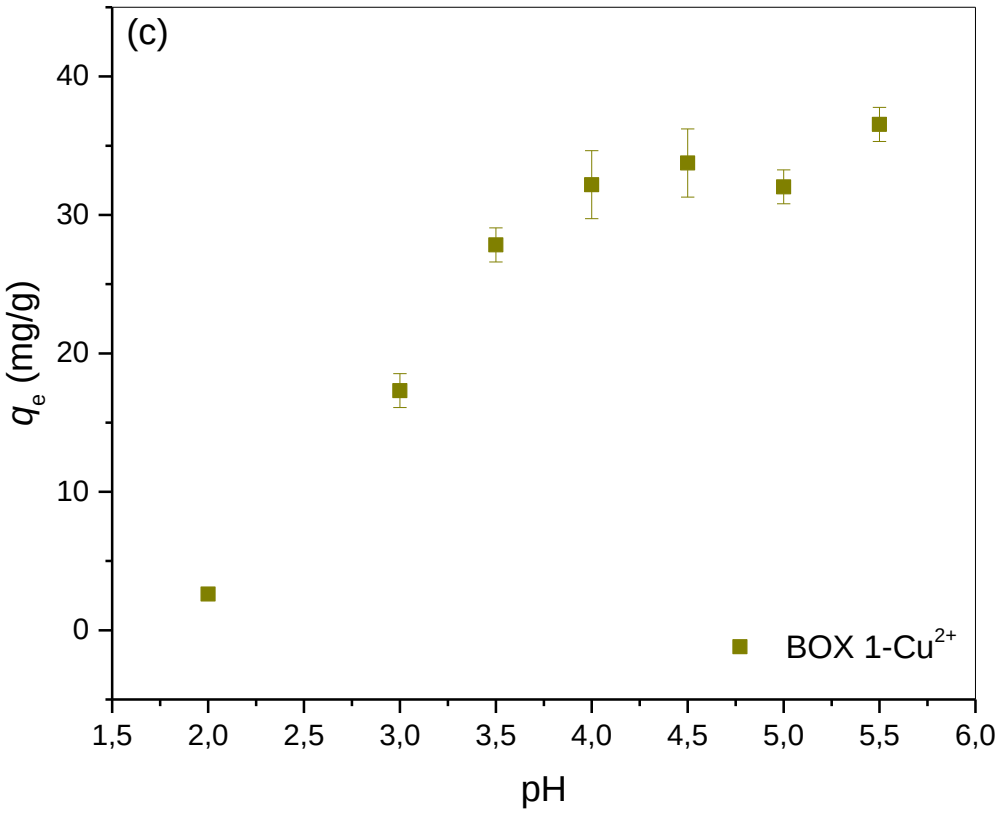
Um estudo de adsorção em função do pH foi realizado para de evidenciar a influência desse parâmetro na adsorção dos íons metálicos Cu^{2+} e Co^{2+} nos materiais **COX** e **BOX1**. A forma como foi realizado está descrito conforme item 5.4.2. A influência do pH na adsorção dos metais está relacionada com a carga superficial do adsorvente e a forma com que os íons metálicos se apresentam em solução. A carga superficial do adsorvente em solução aquosa está relacionada com o seu valor de PCZ. O PCZ determinado para a **COX** foi de 2,70 e para **BOX1** foi de 2,72, logo, a adsorção dos

íons metálicos é favorecida em pH > PCZ, onde a superfície de **COX** e **BOX1** estão carregadas negativamente devido a desprotonação dos grupos carboxílicos. A Figura 20 (a–d) mostra que a capacidade de adsorção dos materiais **COX** e **BOX1** aumentaram com o aumento do pH da solução. Em valores de pH baixos (pH < 2,70), os grupos carboxílicos na superfície de **COX** e **BOX1** estão protonados o que dificulta a adsorção dos cátions metálicos. A partir de valores de pH ligeiramente superiores ao PZC, a adsorção começa a ocorrer como consequência da atração entre os grupos carboxilato na superfície de **COX** e **BOX1**, carregados negativamente, e os íons metálicos catiônicos na solução. Adsorção em valores de pH maiores do que 5,5 para o Cu^{2+} e 6,0 para o Co^{2+} não foi estudada afim de manter os metais na forma M^{2+} e não formar espécies como $M(OH)^{+}$ e $M(OH)_2$.

Esse estudo mostra o comportamento dos materiais **COX** e **BOX1** em relação ao pH do meio, evidenciando assim, a influência desse parâmetro na adsorção dos íons metálicos. Com este estudo, o pH considerado ótimo para os próximos estudos de adsorção (cinética e isoterma), foi o pH 5,5, tanto para o Cu^{2+} quanto para o Co^{2+}.




(b)
50
40
30
20
10
q_e (mg/g)
2,5
3,0
3,5
4,0
4,5
5,0
5,5
6,0
6,5
7,0
7,5
pH
COX-Co^{2+}


(c)
40
30
20
10
0
q_e (mg/g)
1,5
2,0
2,5
3,0
3,5
4,0
4,5
5,0
5,5
6,0
pH
BOX 1-Cu^{2+}

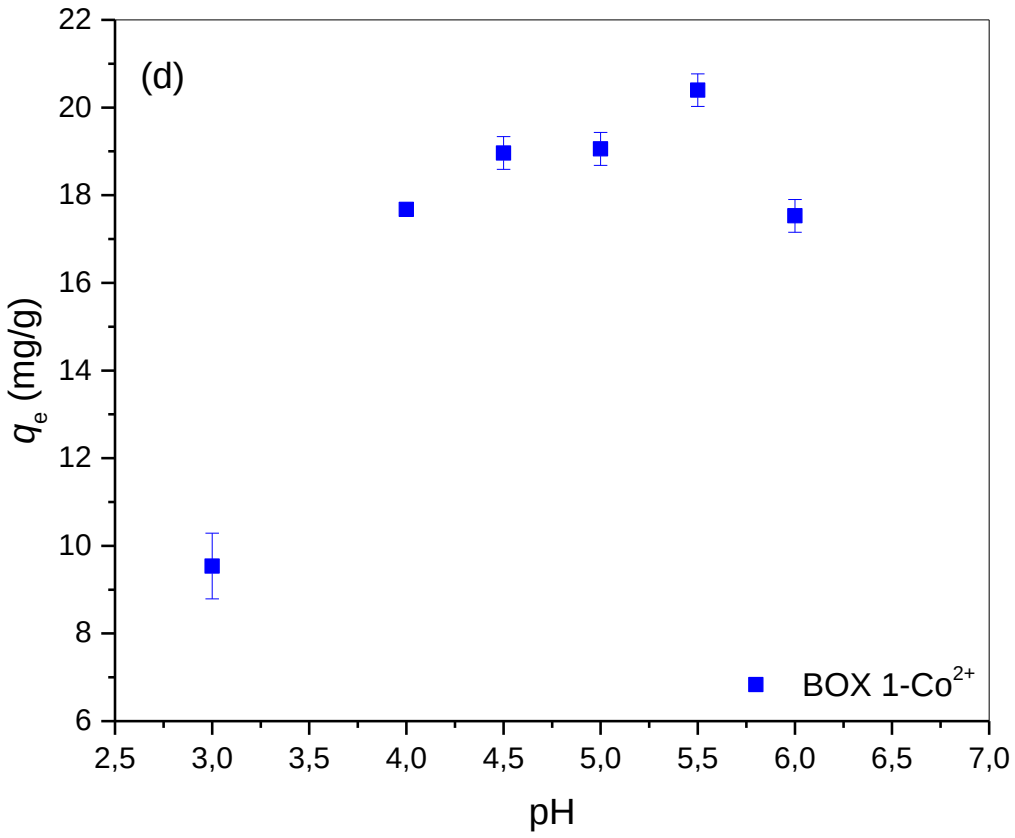


Figura 20 - (a-d) Estudo da influência do pH do meio na adsorção de (a) Cu^{2+} em **COX,** (b) Co^{2+} em **COX**, (c) Cu^{2+} em **BOX1** e (d) Co^{2+} em **BOX1.**

6.6.2 Cinética de adsorção

O estudo cinético foi feito como descrito no item 5.4.2. O pH utilizado para ambos adsorventes e adsorvatos foi igual a 5,5, determinado de acordo com os resultados dos estudos de pH. Os dados cinéticos obtidos experimentalmente foram modelados por análise de regressão não linear utilizando o algoritmo Levenberg-Marquardt e o método de peso estatístico do software Microcal OriginPro® 2015 (Equação 17). Os pesos estatísticos foram utilizados para minimizar o valor de χ^2 (Equação 18) e obter a curva com o melhor ajuste aos dados experimentais. Tanto o coeficiente de determinação (R^2) quanto o χ^2 reduzido (Equação 19) foram considerados para avaliar a qualidade da análise por regressão não linear e definir qual o modelo cinético que melhor descreve o processo de adsorção.

$$w_i = \frac{1}{y_i} \tag{17}$$

Sendo w_i é o coeficiente de ponderação e y_i representa o valor obtido experimentalmente.

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{N} w_i (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (18)$$

Sendo $\hat{y}_i$ é o valor calculado pelo modelo (PPO ou PSO).

$$\chi^2_{red} = \frac{\chi^2}{\upsilon} \quad (19)$$

Sendo χ^2_{red} é o chi–quadrado reduzido e υ é o número de graus de liberdade ($\upsilon = N - P$), o qual depende do número de dados experimentais (*N*) e do número de variáveis (*P*) de PPO e PSO [95].

Se os dados do modelo forem próximos aos dados experimentais, menor será o χ^2, ao contrário disso, se forem muito diferentes, maior será χ^2. Portanto, quanto menor o valor de χ^2, melhor o modelo se ajusta aos dados [96].

O coeficiente de correlação (R^2) é uma medida da concordância entre valores observados e preditos. Ele pode ser utilizado para avaliar qualidade do ajuste dos dados experimentais aos dados estimados pelos modelos. Este coeficiente pode ser representado pela seguinte equação [72, 97].

$$R^2 = \frac{\sum\left(q_m - \bar{q}_e\right)^2}{\sum\left(q_m - \bar{q}_e\right)^2 + \sum\left(q_m - q_e\right)^2} \quad (20)$$

Sendo, q_m (mg/g) é a capacidade de adsorção obtida pelo modelo, q_e (mg/g) é a capacidade de adsorção no equilíbrio obtida experimentalmente e e_q (mg/g) é a média dos valores de q_e.

Quanto mais próximo da unidade for o valor de R^2 menor será a diferença entre as capacidades de adsorção estimadas pelo modelo e obtidas experimentalmente, sendo assim, melhor será o ajuste do modelo aos dados experimentais.

Analisando os valores de R^2 e X^2_{red} apresentados na Tabela 12 é possível verificar que para a adsorção de Cu^{2+} tanto no material **COX** quanto no material **BOX1** o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo de pseudo segunda ordem. Ao comparar as capacidades de adsorção no equilíbrio experimentais ($qe_{,exp}$) com as capacidades de adsorção no equilíbrio estimadas pelos modelos

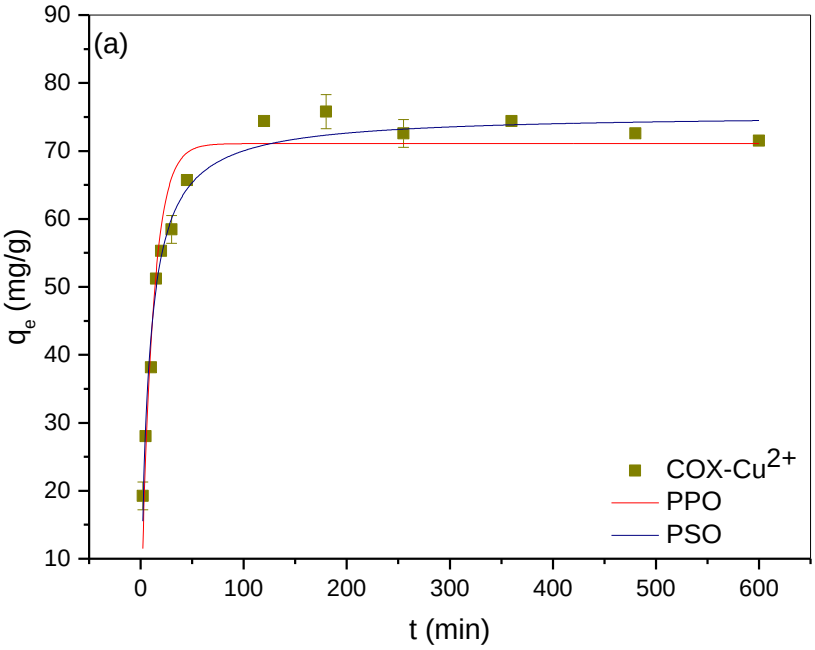
($qe,_{est}$), percebe-se que os valores obtidos através do modelo de PSO foram mais próximos dos valores experimentais do que os valores gerados pelo modelo de PPO. Assim, conforme os pressupostos do modelo cinético de PSO a etapa limitante da taxa de adsorção desse sistema pode estar sendo governada por quimiossorção, envolvendo a partilha ou troca de elétrons entre os íons Cu^{2+} e os grupos carboxilato na superfície dos adsorventes. [98]. Os valores de K_2 revelam uma taxa de adsorção de Cu^{2+} por **BOX1** mais elevada que por **COX**, onde os tempos de equilíbrio foram alcançados em 45 minutos e 120 minutos respectivamente.

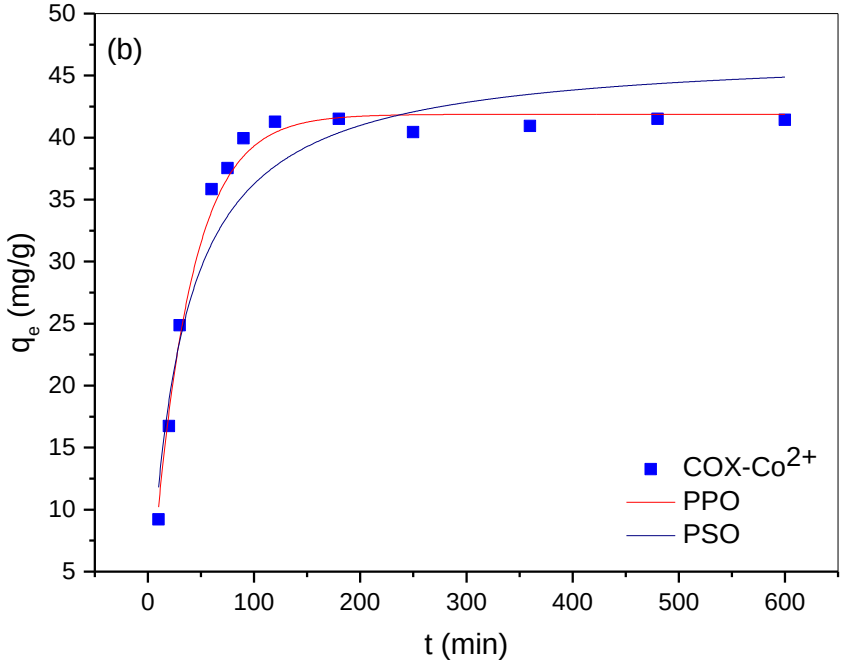
Para o íon Co^{2+} tanto em **COX** quanto em **BOX1** o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo de pseudo primeira ordem. Ao comparar os valores das capacidades de adsorção no equilíbrio experimental ($qe,_{exp}$) com as capacidades de adsorção no equilíbrio pelos modelos ($qe,_{est}$), percebe-se que os valores obtidos através do modelo de PPO foram mais próximos aos encontrados experimentalmente do que os encontrados através do modelo de PSO. Desta maneira, conforme os pressupostos do modelo cinético de PPO taxa de adsorção desse sistema pode estar sendo influenciada pela concentração dos íons Co^{2+} e pela difusão desse adsorvato na camada limite entre a massa fluida e os adsorventes **COX** e **BOX1** [99]. Os valores de K_1 revelam que a taxa de adsorção do Co^{2+} por **COX** foi maior do que por **BOX1**, onde os tempos de equilíbrio foram alcançados em 120 minutos e 180 minutos, respectivamente.

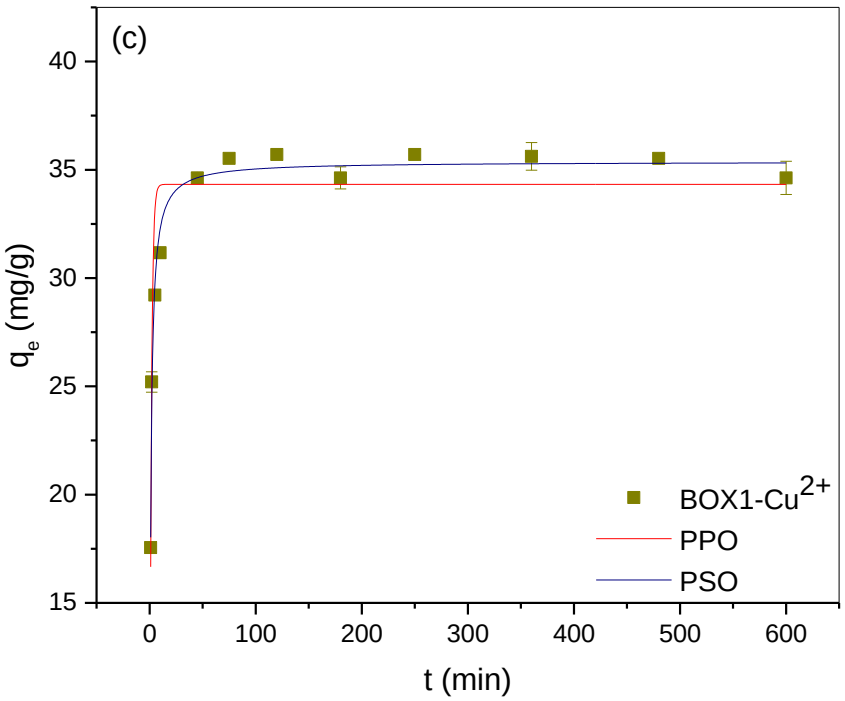
Tabela 12: Resultados da regressão não linear para a adsorção dos íons metálicos Co^{2+} e Cu^{2+}, nos materiais **COX** e **BOX1**.

	COX		**BOX1**	
Parâmetros	Cu^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}	Co^{2+}
$q_{e\ est}$ (mmol/g)	1,157	0,698	0,555	0,405
$q_{e,exp}$ ($mg.g^{-1}$)	73,53 ± 1,58	41,18 ± 0,41	35,30 ± 0,52	23,87 ± 1,17
Pseudo primeira ordem				
$q_{e\ est}$ (mmol/g)	1,119	0,710	0,5404	0,411
$q_{e\ est}$ ($mg.g^{-1}$)	71,08 ± 2,28	41,87 ± 0,57	34,32 ± 0,63	24,25 ± 0,34
K_1 (mim^{-1})	0,087 ± 0,01	0,027± 0,001	0,664± 0,063	0,020±8,3
R^2	0,947	0,993	0,923	0,988
X^2	0,5294	0,049	0,110	0,024
Pseudo segunda ordem				
$q_{e\ est}$ (mmol/g)	1,187	0,697	0,557	0,431
$q_{e\ est}$ ($mg.g^{-1}$)	75,42 ± 1,50	47,11± 2,12	35,37± 0,27	27,41±0,64x10^{-4}
K_2 ($g.mmol^{-1}.min$)	0,001 ± 1,6x10^{-4}	7,09 ± 1,39	0,029± 0,001	9,39±9,43x10^{-5}
R^2	0,982	0,950	0,987	0,978
X^2	0,175	0,357	0,018	0,043

Na figura 21, estão representados os gráficos de cinética de PPO e PSO, para os materiais **COX** e **BOX1** e os metais Cu^{2+} e Co^{2+}.


(a)
90
80
70
60
50
40
30
20
10
q_e (mg/g)
0
100
200
300
400
500
600
t (min)
COX-Cu^{2+}
PPO
PSO


(b)
50
45
40
35
30
25
20
15
10
5
q_e (mg/g)
0
100
200
300
400
500
600
t (min)
COX-Co^{2+}
PPO
PSO



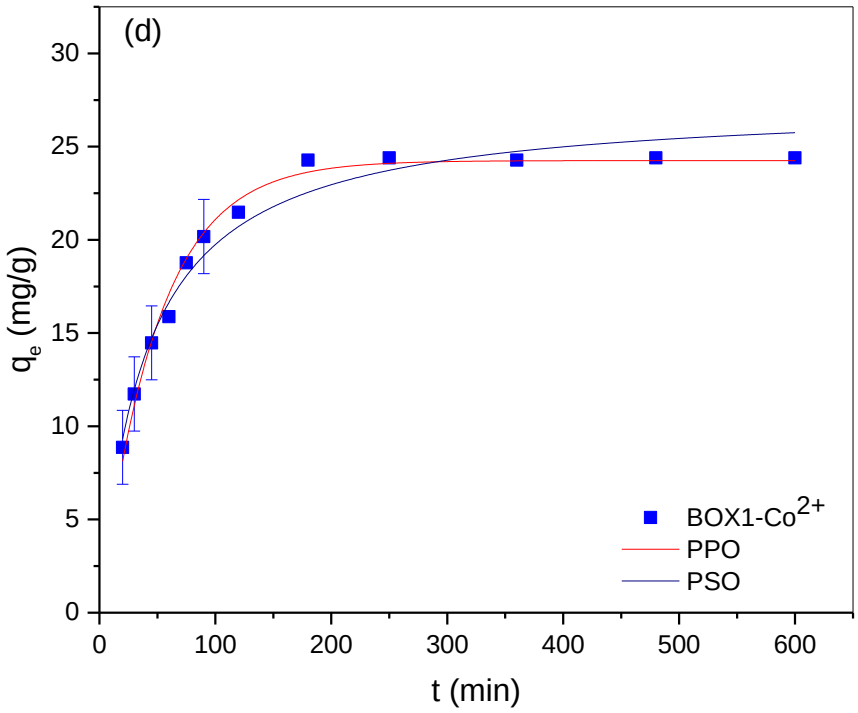


Figura 21: (a-d) Cinética de adsorção de (a) Cu^{2+} em **COX,** (b) Co^{2+} em **COX,** (c) Cu^{2+} em **BOX1** e (d) Co^{2+} em **BOX1.**

6.6.3 Isoterma de adsorção

Os estudos das isotermas de adsorção foram realizados como descrito no item 5.4.4. Os experimentos foram realizados nos valores de pH 5,5 e com tempos de equilíbrio iguais a 3 horas para os materiais **COX** e **BOX1** com Cu^{2+} ou Co^{2+}. Os modelos utilizados para descrever as características da adsorção no equilíbrio foram Langmuir, Freundlich e Sips. Os parâmetros dos modelos de isotermas foram obtidos usando o software Microcal OriginPro® 2015, através da minimização do chi-quadrado (χ^2), como apresentado na seção 6.6.1.

A Tabela 13 apresenta os parâmetros resultantes dos ajustes dos modelos aplicados aos dados experimentais. As isotermas obtidas a partir dos dados experimentais de adsorção de Co^{2+} e Cu^{2+} pelos adsorventes **COX** e **BOX1** (Figura 22 (a-d)) apresentaram uma curva com concavidade voltada para baixo, caracterizando uma adsorção favorável [74].

O aclive inicial acentuado indica que mesmo em concentrações baixas a taxa de adsorção é relativamente alta, até atingir um patamar, no qual a taxa de adsorção permanece constante. Conforme a classificação proposta por Giles et al [100], os perfis das curvas de adsorção dos sistemas estudados estão compreendidos no grupo L e subgrupo 2, assim, apontam para uma maior dificuldade dos adsorvatos em encontrar sítios ativos com aumento da cobertura, indicam que os adsorvatos podem estar sendo adsorvidos de forma horizontal e em monocamada sem sofrer os efeitos de uma forte competição entre o solvente e os materiais adsorventes.

Analisando os valores de R^2, χ^2_{red}, apresentados na Tabela 13, pode-se ver que para adsorção de Cu^{2+} ou Co^{2+} em ambos adsorventes, o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de Sips. Há que se destacar também os bons ajustes obtidos para o modelo de Langmuir na adsorção de ambos metais por **BOX1** e de Co^{2+} por **COX**, assim como, o bom ajuste do modelo de Freundlich para adsorção de Cu^{2+} por **COX**.

O modelo de Sips é um hibrido das isotermas de Langmuir e Freundlich. O parâmetro n de Sips é um indicativo do grau de heterogeneidade do sistema, quanto mais próximo de 1 mais homogêneo será o sistema e quando n=1 a equação de Sips se reduz a equação de Langmuir, valores mais afastados 1 indicam aumento da heterogeneidade do sistema e maior conformidade com o modelo de Freundlich[101,102].

Observando-se os valores de n de Sips na Tabela 13 é possível notar que a adsorção dos íons cobalto ocorre de forma mais homogênea que a adsorção dos íons cobre sobre a superfície de ambos materiais. Verifica-se ainda, que o grau de heterogeneidade no sistema de adsorção do íon Cu^{2+} por **COX** é significativamente superior ao grau de heterogeneidade dos demais sistemas de adsorção estudados, sugerindo uma maior compatibilidade do seu comportamento com a descrição proposta pelo modelo de Freundlich e uma maior correspondência do comportamento dos demais sistemas com o modelo de Langmuir. Esta afirmação encontra apoio na boa correlação dos dados experimentais do sistema Cu^{2+}-**COX** com o modelo de Freundlich e na boa correlação dos dados experimentais dos demais sistemas com o modelo de Langmuir.

Os parâmetros b de Sips e b de Langmuir se relacionam com a afinidade do adsorvato pelo adsorvente[101, 102]. Comparando-se os valores de b de Sips mostrados na Tabela 13 é possível afirmar que o íon Cobalto possui maior afinidade por **BOX1** que o íon Cu^{2+} e que o íon Cu^{2+}possui maior afinidade por **COX** do que o íon cobalto. A afinidade adsorvato-adsorvente é crescente no seguinte sentido: Cu^{2+}-**COX** < Co^{2+}-**BOX1** < Cu^{2+}-**BOX1** < Co^{2+}-**COX.** Os valores de Q_{max} estimados pelo modelo de Sips exibem boa conformidade com os valores de Q_{max} experimentais, exceto, para o sistema Cu^{2+}-**COX**.

Observando a sequência crescente das afinidades adsorvato-adsorvente encontrada por meio do parâmetro b de Langmuir nos sistemas em que este modelo obteve boa correlação com os dados experimentais, é encontrada a mesma ordem revelada pelo modelo de Sips (Co^{2+}-**BOX1** < Cu^{2+}-**BOX1** < Co^{2+}-**COX**). Os valores de Q_{max} estimados pelo modelo de Langmuir expressam boa conformidade com os valores de Q_{max} experimentais.

Para a adsorção de Cu^{2+} por **COX**, além do modelo de Sips o modelo de Freundlich apresentou boa correlação com os dados experimentais. O parâmetro n de Sips para esse sistema foi o de maior módulo e, portanto, o mais distante da unidade. Tal constatação revela o caráter mais heterogêneo desse sistema de adsorção em relação aos demais sistemas estudados, o que justifica sua boa correlação com o modelo de Freundlich. O parâmetro b de Sips, indica que esse sistema apresenta a menor afinidade adsorvato-adsorvente entre todos estudados. No entanto, o Q_{max} estimado por este modelo, foi significativamente maior do que aqueles encontrados

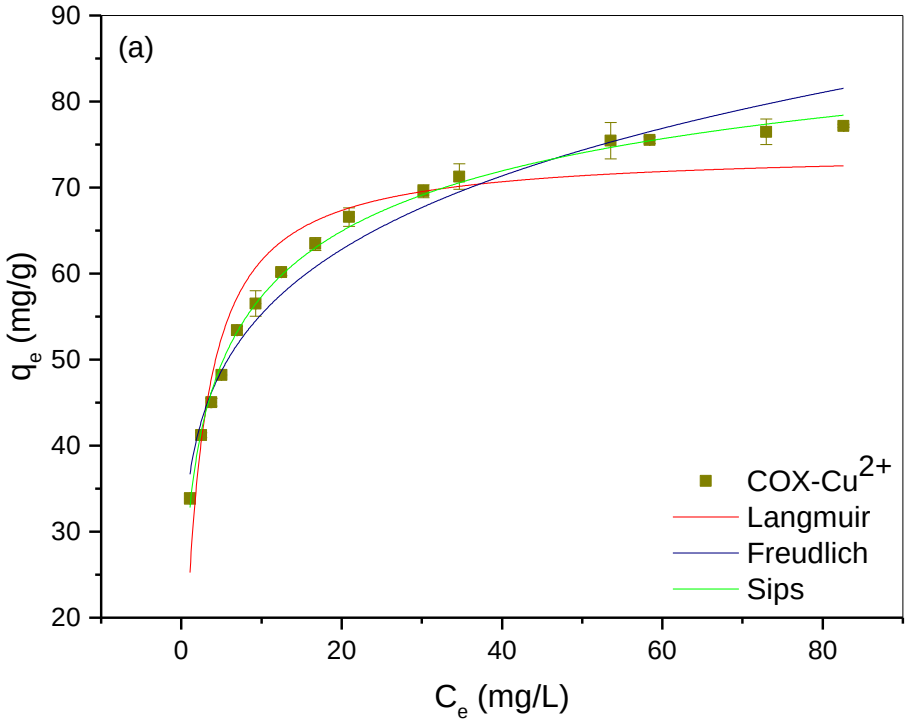
para os demais sistemas, superestimando também o valor encontrado experimentalmente, ou seja a média dos valores encontrados no experimento.

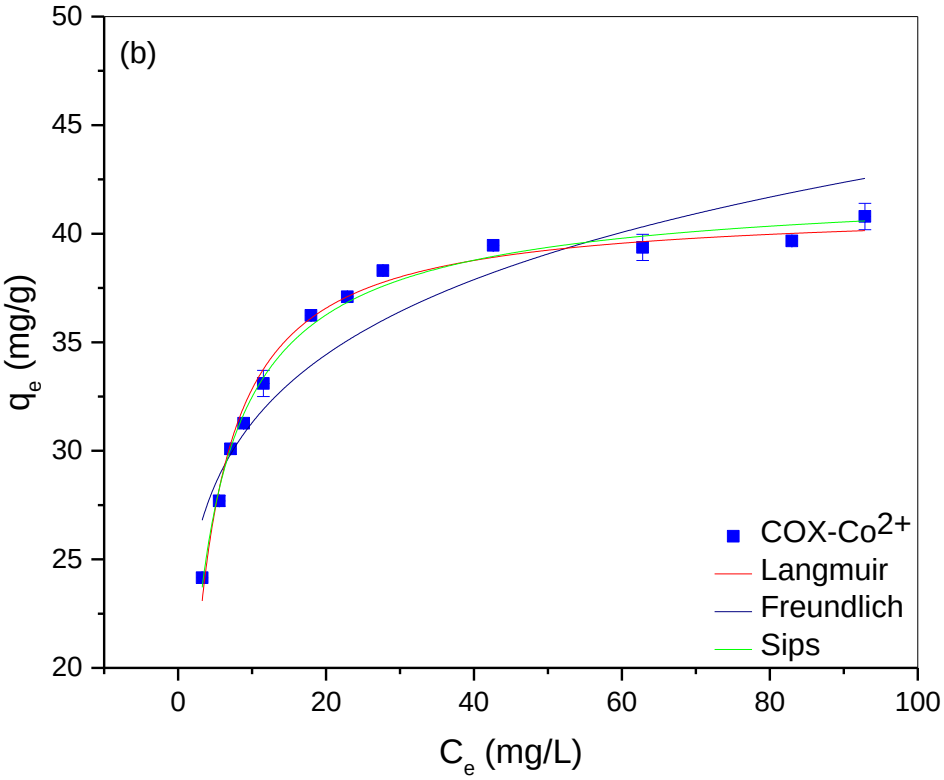
Os valores de $\Delta_{ads}G°$ mostraram-se negativos para todos os sistemas, evidenciando o caráter energicamente favorável para a adsorção dos metais em estudo pelos suportes sólidos empregados.

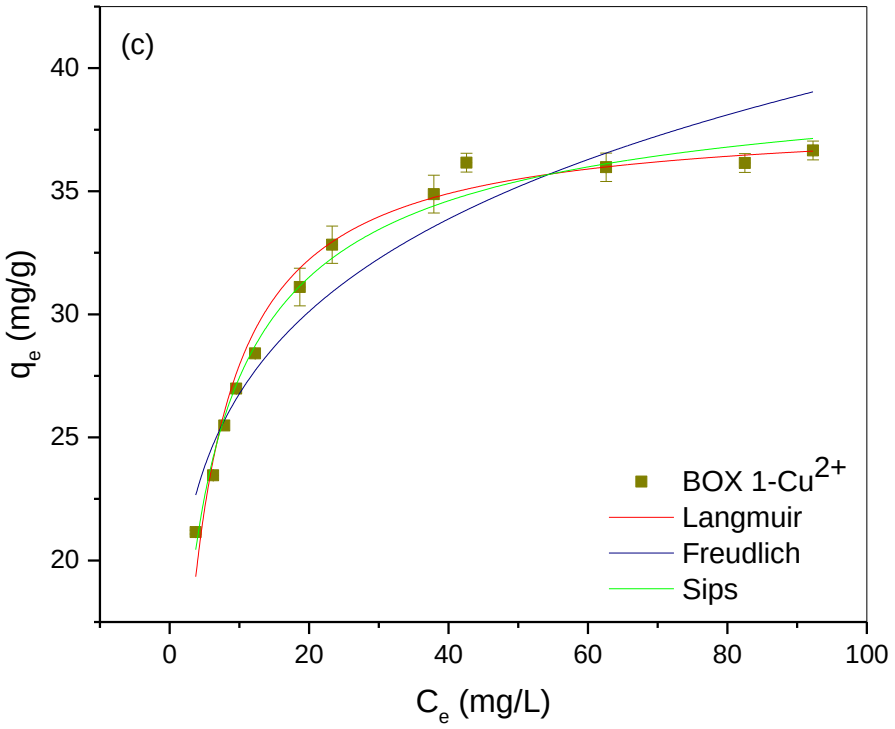
Levando-se em conta os pressupostos dos modelos de Langmuir e Freundlich, assim como, a avaliação dos resultados experimentais é possível dizer que: A adsorção de ambos metais por **BOX1** e de Co^{2+} por **COX**, é energicamente favorável e apresenta características que podem ser descritas predominantemente pelos pressupostos de Langmuir, ou seja: Adsorção em monocamada em um número definido de sítios ativos, com distribuição homogênea da energia de sorção sobre a superfície dos adsorventes. Já a adsorção de Cu^{2+} por **COX**, pode ser melhor descrita pelos pressupostos de Freundlich. Assim, a adsorção de Cu^{2+} por **COX** pode estar acontecendo, de forma não restrita a formação de monocamada, havendo uma distribuição não uniforme do calor de sorção e das afinidades pelos sítios de adsorção, as interações entre os íons metálicos podem estar influenciando a capacidade de adsorção sobre a superfície do adsorvente, assim como, possibilitando a formação de dupla camada, o que explicaria o maior Q_{max} verificado para esse sistema em relação aos demais sistemas aqui estudados.

Tabela 13: Resultados da modelagem das isotermas de adsorção dos íons metálicos Cu^{2+} e Co^{2+} os materiais **COX** e **BOX1**.

	COX		**BOX1**	
Parâmetros	Cu^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}	Co^{2+}
Q_{maxexp}(mmol/g)	1,199	0,675	0,570	0,374
Q_{maxexp}(mg.g^{-1})	76,14±0,917	39,82±0,331	36,23±0,096	22,05 ±0,247
I_e (mol/L)	3,145x10^{-3}	3,365x10^{-4}	3,148x10^{-3}	3,407x10^{-3}
γ_e	0,782	0,775	0,782	0,774
	Langmuir			
Q_{maxest}(mmol/g)	1,170	0,699	0,599	0,401
Q_{maxest}(mg.g^{-1})	74,35±2,10	41,24±0,350	38,07±0,572	23,64±0,218
b (L.mmol^{-1})	0,479±0,067	0,391±0,018	0,275±0,019	0,198±0,009
R^2	0,907	0,987	0,972	0,988
X^2_{red}	0,352	0,012	0,031	0,006
Ka	4,747x10^{-4}	3,921x10^{-4}	3,516 x10^{-4}	2,558 x10^{-4}
$\Delta_{abs}G^o$ KJ/mol	-18,96	-19,43	-19,70	-20,49
	Freundlich			
K(L/g)	36,191±0,997	22,777±1,117	18,110±0,867	10,34±0,529
N	5,43±0,255	7,251±0,786	5,891±0,0496	5,394±0,432
R^2	0,973	0,890	0,931	0,933
X^2_{red}	0,101	0,104	0,077	0,034
	Sips			
Q_{maxest}(mmol/g)	1,619	0,721	0,640	0,424
Q_{maxest}(mg.g^{-1})	102,82±5,00	42,52±0,773	40,67±1,593	25,01±0,621
b (L. mmol^{-1})	0,168±0,040	0,405±0,019	0,270±0,024	0,191±0,009
N	2,257±0,154	1,191±0,101	1,368±0,176	1,240±0,097
R2	0,996	0,991	0,985	0,993
X^2_{red}	0,014	0,008	0,015	0,003


(a)
90
80
70
60
50
40
30
20
0
20
40
60
80
q_e (mg/g)
C_e (mg/L)
COX-Cu^{2+}
Langmuir
Freudlich
Sips


(b)
50
45
40
35
30
25
20
0
20
40
60
80
100
q_e (mg/g)
C_e (mg/L)
COX-Co^{2+}
Langmuir
Freundlich
Sips



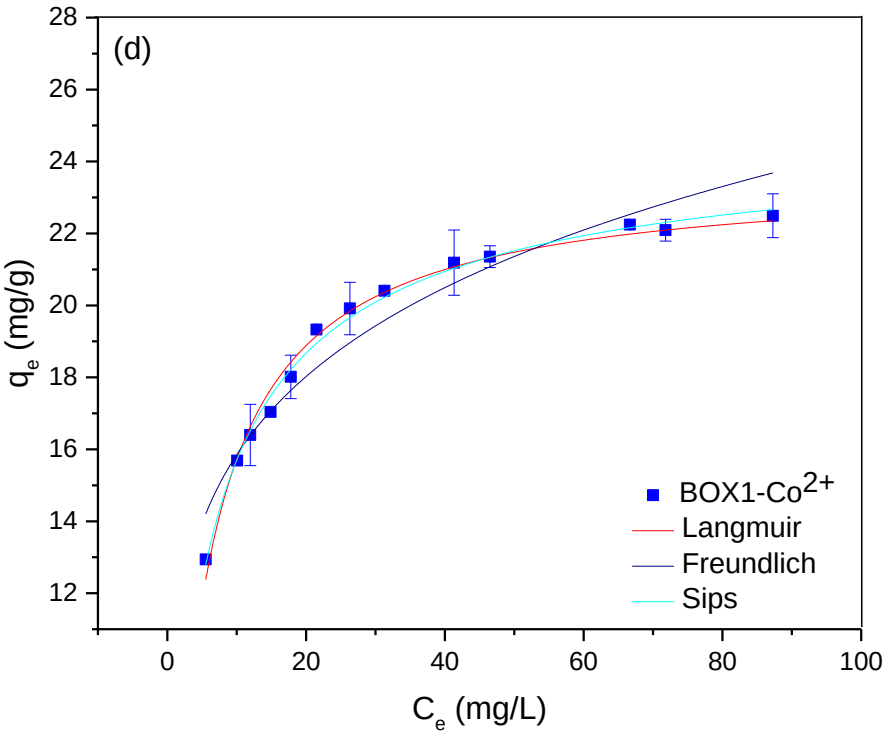


Figura 22: (a-d) Isoterma de adsorção de (a) Cu^{2+} em **COX**, (b) Co^{2+} em **COX**, (c) Cu^{2+} em **BOX1** e (d) Co^{2+} em **BOX1**.

Foram realizados testes preliminares com os materiais **C** e **B1**, ou seja, antes da modificação, onde **C** e **B1** (0,05 g) foram misturados separadamente em 100 mL de solução de cobre a 200 mg/L em duplicata, sob agitação mecânica por 3 horas a pH 5.5.

Tabela 14: Comparação da capacidade de adsorção de Cu^{2+} antes (**C** e **B1**) e após (**COX** e **BOX1**) a modificação dos materiais.

Material	Capacidade de adsorção Cu^{2+}(mg/g)
C	13,18
B1	13,29
COX	74,36
BOX1	38,07

Analisando a Tabela 14, após a modificação dos materiais, **COX** foi 5,7 vezes e **BOX1** 2,9 vezes mais eficientes que **C e B1**, respectivamente, na adsorção dos íons de cobre, viabilizando o processo de modificação dos materiais.

6.7 Estudos de dessorção e reuso do adsorvente (Cu^{2+} em COX)

6.7.1 Dessorção

O estudo de dessorção foi feito conforme descrito no item 5.5. A eficiência de dessorção, E_{des}, de cada sistema **COX**-metal foi calculada usando a Equação 15.

A eficiência de dessorção, E_{des}, para o íon metálico Cu^{2+} está apresentada na Tabela 15. Analisando os dados, verifica-se que a variação de tempo de contato com a solução ácida (HNO_3) não apresentou diferença significativa na eficiência de dessorção. O resultado demonstra que é possível recuperar com boa eficiência tanto o íon metálico quanto o adsorvente **COX**, o que viabiliza a reutilização do adsorvente na remoção de metais em solução aquosa.

Tabela 15: Eficiência de dessorção do íon Cu^{2+} em **COX**.

Íon metálico	Tempo (minutos)	Eficiência de dessorção (%)
	5	74,87
Cu^{2+}	10	77,95
	15	77,23
	20	75,69
	30	75,02

6.7.2 Re- adsorção

As massas de adsorventes dessorvidas (**COX**$_{desorvido}$) foram utilizadas em um novo estudo de adsorção a fim de se verificar a possibilidade de reutilização do adsorvente **COX**. O procedimento de re - adsorção foi feito conforme descrito no item 5.6.

A eficiência da re-adsorção, $E_{re\text{-}ads}$, dos adsorventes, para um único ciclo de adsorção-dessorção-re-adsorção foi calculada utilizando a Equação 16.

A Tabela 16 mostra os tempos de dessorção, os valores de qe obtidos antes da dessorção e após o ciclo de dessorção. É possível verificar que o material possui excelente potencial de reutilização mantendo grande parte da sua capacidade de remoção dos íons cobre. Verifica-se também que o aumento do tempo de dessorção contribui significativamente para a capacidade de readsorção do íon cobre por **COX**. Uma possível explicação está no prolongamento do tempo de contato do adsorvente com a solução de HNO_3 abrindo as fibras de celulose e tornando mais efetiva a adsorção do ion metálico.

Tabela 16: Porcentagem de re-adsorção do metal Cu^{2+} em **COX**$_{desorvido}$.

Tempo de dessorção (minutos)	$q_{e\ inicial}$ ($mg.g^{-1}$)	$q_{e\ readsorção}$($mg.g^{-1}$)	Porcentagem de readsorção (%)
5		52.16	72,19
10		61.09	85,55
15	72.26	64.98	89,93
20		68.56	94,88
30		66.13	91,52

6.8 Comparação dos dados experimentais com a literatura

Após a modificação da celulose e do bagaço de cana- de- açúcar, os materiais **COX** e **BOX1** apresentaram maior eficiência na adsorção dos íons de cobre.

A Tabela 17 apresenta vários estudos com celuloses oxidadas utilizadas na remoção de Co^{2+}, Cu^{2+} e outros metais de soluções aquosas. Em relação a sua capacidade de adsorção, a **COX** se mostrou ótimo material adsorvente, com um aumento da sua eficiência de 464,19% para o Cu^{2+} comparado à celulose de partida. Apenas um dos estudos [46] apresentou uma eficiência melhor que o **COX**, mas o mesmo teve uma prévia preparação da celulose que foi transformada em gel utilizado condições onerosas e depois exercida a oxidação para utilização como adsorvente de metais. O material **COX** foi preparado em uma única transformação, de maneira simples e acessível, com possível utilização na remediação de metais como o Co^{2+} e Cu^{2+}, possuindo ótima capacidade de adsorção.

Tabela 17: Dados de capacidade de adsorção de metais em celulose encontrados na literatura.

Adsorvente (Agente de modificação)	Adsorvato	Q_{max} ($mg.g^{-1}$)
Celulose hidrogel [46] (TEMPO / NaClO)	Cu^{2+}	268
Celulose [63] (TEMPO/ NaBr/ NaClO)	Cd^{2+}	65,2
	Cu^{2+}	47,7
Celulose de fibra longa [64] (N_2O_4)	Cd^{2+}	31,47
	Ni^{2+}	9,39
	Zn^{2+}	16,99
Celulose sem modificação	Cu^{2+}	13,18
Este trabalho		
Celulose ($NaNO_2$/ H_3PO_4)	Cu^{2+}	74,36
Este trabalho		
Celulose ($NaNO_2$/ H_3PO_4)	Co^{2+}	41,24
Este trabalho		

A Tabela 18 apresenta dados da capacidade de adsorção de metais em bagaços de cana- de- açúcar modificados e outros materiais encontrados na literatura. Poucos trabalhos relatam o uso de bagaço de cana oxidado como suporte para a adsorção de cátions metálicos. Foi encontrado na literatura, até agora, um único trabalho mostrando que o bagaço de cana tratado com (H_2SO_4) [65] mostrou um aumento na concentração de funções ácido carboxílico e tal suporte aumentou em 15% a capacidade de adsorção dos íons Pb^{2+} em solução aquosa. O estudo de adsorção do Cu^{2+} ou Co^{2+} do nosso material **BOX1** demostrou uma melhor capacidade e apresentou um aumento de 186% de eficiência para o cobre em relação ao bagaço não modificado.

Estudos envolvendo outros materiais também demostraram capacidades inferiores [65, 103-105] ao **BOX1**, e outros tiveram capacidades um pouco superiores [95, 106] mas nesse caso, reagentes e solventes onerosos e temperatura elevada são empregados.

Tabela 18: Dados de capacidade de adsorção de metais em bagaço de cana- de-açúcar encontrados na literatura.

Adsorvente (Agente de modificação)	Adsorvato	Qmax ($mg.g^{-1}$)
Bagaço de cana-de-açúcar [65] (H_2SO_4)	Pb^{2+}	7,29
Bagaço de cana-de-acúcar (anidrido ftálico) [95]	Cu^{2+}	53,70
	Co^{2+}	27,10
Bagaço de cana-de-acúcar (anidrido trimelítico) [106]	Co^{2+}	55,98
Bagaço de cana –de- açúcar sem modificação Este trabalho	Cu^{2+}	13,29
Bagaço de cana –de- açúcar ($NaNO_2$/ H_3PO_4) Este trabalho	Cu^{2+}	38,07
Bagaço de cana –de- açúcar ($NaNO_2$/ H_3PO_4) Este trabalho	Co^{2+}	23,64
Palha de arroz (HNO_3-NaOH)[103]	Cu^{2+}	8,13
Carvão (fireweed)[104]	Co^{2+}	9,90
Casca de avelã (carvão)[105]	Co^{2+}	13,90

Portanto, os materiais **COX** e **BOX1** se mostram promissores, devido sua boa capacidade de adsorção frente a celulose e bagaço de cana- de- açúcar não modificados e a vários materiais modificados encontrados na literatura, por apresentar uma rota de modificação mais simples e rápida, feita em temperatura ambiente e custo relativamente baixo.

Além disso a possibilidade de regeneração e reutilização dos materiais, confirma a potencialidade de utilização destes materiais como adsorventes de metais pesados, pois eles possibilitam não só a retirada dos poluentes da fase fluida como também a recuperação destes metais para possível reutilização.

7 CONCLUSÃO

A celulose e o bagaço de cana-de-açúcar foram modificados com nitrito de sódio e ácido fosfórico e as caracterizações feitas por FTIR e TGA evidenciaram que a ambas as modificações foram eficientes. O ganho de massa obtido para o **COX** foi de 6,6% e para **BOX1** houve uma perda de massa de 41,3 %. Já os números de funções ácidas introduzidas no material foram de 4,0 e 4,5 mmol/g no **COX** e **BOX1**, respectivamente.

Através do estudo de adsorção em função do pH, o pH considerado ótimo para os próximos estudos de adsorção (cinética e isoterma), foi o pH 5,5, tanto para o Cu^{2+} quanto para o Co^{2+}.

A cinética de adsorção seguiu os modelos de pseudo primeira ordem para Co^{2+} tanto em **COX** quanto em **BOX1** e pseudo segunda ordem para o Cu^{2+} tanto no material **COX** quanto em **BOX1**.

O modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de Sips. Porém também obteve-se bons ajustes para o modelo de Langmuir na adsorção de ambos metais por **BOX1** e de Co^{2+} por **COX**, assim como, o bom ajuste do modelo de Freundlich para adsorção de Cu^{2+} por **COX**.

Os valores de K_2 revelam uma taxa de adsorção de Cu^{2+} por **BOX1** mais elevada que por **COX** onde os tempos de equilíbrio foram alcançados em 45 e 120 minutos respectivamente.

Os valores de K_1 revelam que a taxa de adsorção do Co^{2+} por **COX** foi maior do que por **BOX1**, onde os tempos de equilíbrio foram alcançados em 120 e 180 minutos respectivamente.

A capacidade máxima de adsorção para Cu^{2+} e Co^{2+} em **COX** foi de 74,36 e 41,24 mg/g, respectivamente. E para Cu^{2+} e Co^{2+} em **BOX1** foi de 38,07e 23,64 mg/g, respectivamente. Os valores de $\Delta_{ads}G°$ foram negativos para os metais estudados (Cu^{2+} e Co^{2+}) mostrando a espontaneidade do processo de adsorção.

O estudo de dessorção, feito em um ciclo, com o material **COX** e Cu^{2+}, demostrou que é possível recuperar tanto o íon metálico Cu^{2+}, quanto o adsorvente **COX**, apresentando em média de 76,1 % de dessorção e 86,8% de readsorção, os tempos estudados não apresentam diferença significativa na dessorção e nem na readsorção. O estudo de

dessorção, viabiliza ainda mais a utilização do adsorvente na remoção de metais em solução, sendo **COX** um material promissor para o tratamento de efluentes e soluções contaminadas com íons de metais pesados.

Os resultados obtidos através dos estudos com celulose e bagaço de cana-de-açúcar através de uma modificação simples, feita em temperatura ambiente e em um tempo relativamente curto, demostraram satisfatórios quando comparados com outros materiais na literatura tanto para remoção de $Cu^{2+,}$ quanto para remoção de Co^{2+} fazendo dos materiais **COX** e **BOX1** eficientes adsorventes na remoção de Co^{2+}, Cu^{2+} de soluções aquosas.

Estes materiais apresentaram capacidade de serem utilizados futuramente em outros estudos, como em adsorção de outros metais ou trabalhos de adsorção feitos em coluna.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Quanta água existe na terra? Disponível em:<http://hypescience.com/quanta-agua-exatamente-existe-na-terra/>. 30/04/2016.

2. Metais que apresentam riscos ambientais. Disponível em:<http://www.mma.gov.br/>. 30/04/2016.

3. Sheng, P. X.; Ting, Y.-P.; Chen, J. P.; Hong, L. "Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms". *Journal of Colloid and Interface Science*. 275(1), 131-141, **2004**.

4. Üçer, A.; Uyanik, A.; Aygün, Ş. F. "Adsorption of Cu(II), Cd(II), Zn(II), Mn(II) and Fe(III) ions by tannic acid immobilised activated carbon". *Separation and Purification Technology*. 47(3), 113-118, **2006**.

5. Gusmão, K. A. G.; Gurgel, L. V. A.; Melo, T. M. S.; Carvalho, C. d. F.; Gil, L. F. "Adsorption studies of etherdiamine onto modified sugarcane bagasses in aqueous solution". *Journal of Environmental Management*. 133, 332-342, **2014**.

6. Karnitz Junior, O. Modificação química do bagaço-de-cana e da celulose usando anidrido de EDTA: uso destes materiais na adsorção de metais pesados. **2007**. 113 p. Tese de Mestrado, Pós Graduação em Recursos Hídricos- Pro Água - Universidade Federal de Ouro Preto.

7. Gurgel, L. V. A. Mercerização e modificação química de celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico e trietilenotetramina: Preparação de novos materiais quelantes para a adsorção de Pb(II), Cd(II), Cr(VI) e Cu(II). **2007**. 180 p. Tese de Mestrado, Programa de Pós Graduação em Recursos Hídricos- PROÁGUA - Universidade Federal de Ouro Preto.

8. Karnitz Jr, O.; Gurgel, L. V. A.; de Melo, J. C. P.; Botaro, V. R.; Melo, T. M. S.; de Freitas Gil, R. P.; Gil, L. F. "Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse". *Bioresource Technology*. 98(6), 1291-1297, **2007**.

9. de Melo, J. C.; da Silva Filho, E. C.; Santana, S. A.; Airoldi, C. "Exploring the favorable ion-exchange ability of phthalylated cellulose biopolymer using thermodynamic data". *Carbohydrate research*. 345(13), 1914-1921, **2010**.

10. Torres, J. D.; Faria, E. A.; Prado, A. G. "Thermodynamic studies of the interaction at the solid/liquid interface between metal ions and cellulose modified with ethylenediamine". *Journal of hazardous materials*. 129(1), 239-243, **2006**.

11. Patnaik, P. 2003. Handbook of inorganic chemicals. Vol. 1. : McGraw-Hill New York. p.

12. Von Sperling, M. "Design of facultative ponds based on uncertainty analysis". *Water Science and Technology*. 33(7), 41-47, **1996**.

13. Gleick, P. H. 1993. Water in crisis: a guide to the world's fresh water resources. : Oxford University Press, Inc. p.

14. Corti, G. d. S. Modificação química da cellulose usando poliaminas: uso dos novos materiais na adsorção de íons cobre. **2004**. 73 p. Tese de Mestrado, Programa de

Pós-Graduação em Engenharia Ambiental-PROÁGUA - Universidade Federal de Ouro Preto.

15. Cann, C. B. M. 2002. Química Ambiental. 2nd ed. Porto Alegre: Bookman. 844 p.

16. Fellenberg, G. 2011. Introdução aos Problemas da Poluição Ambiental. 1nd ed. : EPU. 196 p.

17. Hydrogen Sulphide- General Information Disponível em:<https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/317495/PHE_Compendium_of_Chemical_Hazards_Hydrogen_Sulphide_v1.pdf>.

18. Von Sperling, M. 1996. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. Vol. 1. : Editora UFMG. p.

19. Poulopoulos, S. G.; Inglezakis, V. J. 2006. Adsorption, Ion Exchange and Catalysis: Design of Operations and Environmental Applications. : Elsevier. p.

20. Água, um recurso cada vez mais ameaçado. Disponível em:<http://www.mma.gov.br/>. 30/04/2016.

21. Duffus, J. H. "" Heavy metals" a meaningless term?(IUPAC Technical Report)". *Pure and Applied Chemistry*. 74(5), 793-807, **2002**.

22. Alleoni, L.; Borba, R.; CAMARGO, O. d. "Metais pesados: da cosmogênese aos solos brasileiros". *Tópicos em ciência do solo*. 4, 1-42, **2005**.

23. Guilherme, L. R. G.; Marques, J. J.; Pierangeli, M. A. P.; Zuliani, D.; Campos, M.; Marchi, G. "Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos". *Tópicos em ciência do solo*. 4, 345-390, **2005**.

24. Faroon, O.; Abadin, H.; Keith, S.; Osier, M.; Chappell, L.; Diamond, G.; Sage, G. 2001. Toxicological profile for cobalt. Atlanta: Washington, DC: US Department of Health and Human Resources. p.

25. Kargar, F.; Shahtaheri, S. J.; Golbabaei, F.; Barkhordari, A.; Rahimi-Froushani, A.; Khadem, M. "Evaluation of Occupational Exposure of Glazers of a Ceramic Industry to Cobalt Blue Dye". *Iranian journal of public health*. 42(8), 868, **2013**.

26. Tavares, T. M.; Carvalho, F. M. "Avaliação de exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: exemplos do Recôncavo Baiano". *Química nova*. 15(2), 147-154, **1992**.

27. Braga, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J.; MIERZWA, J. C.; BARROS, M.; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; NEUSA, J.; EIGER, S. Introdução à Engenharia Ambiental: o Desafio do Desenvolvimento Sustentável, 2ª edição. 2005, p.

28. Resolução CONAMA 430. Disponível em:<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. 03/05/2016.

29. G. Georgopoulos, A. R., MJ Yonone-Lioy, RE Opiekun, PJ Lioy, P. "Environmental copper: its dynamics and human exposure issues". *Journal of Toxicology and Environmental Health Part B: Critical Reviews*. 4(4), 341-394, **2001**.

30. Barcelos, T. D. d. J. Cobre: Vital ou prejudicial para a saúde humana? **2008**. 69 p. Tese de Mestrado, Mestrado em Medicina - Universidade da Beira Interior.

31. Nordberg, G. F.; Fowler, B. A.; Nordberg, M.; Friberg, L. T. 2007. Handbook on the toxicology of metals. 3nd ed. New York: Elsevier. 1024 p.

32. Sargentelli, V.; Mauro, A. E.; Massabni, A. C. "Aspectos do metabolismo do cobre no homem". *Química Nova*. 19(3), 290, **1996**.

33. Linder, M. C.; Hazegh-Azam, M. "Copper biochemistry and molecular biology". *The American journal of clinical nutrition*. 63(5), 797S-811S, **1996**.

34. Valeo, T. "New Research Suggests Copper Is Linked with Alzheimer's Disease". *Neurology Today*. 13(18), 1-12, **2013**.

35. Volesky, B. "Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century". *Hydrometallurgy*. 59(2), 203-216, **2001**.

36. Zouboulis, A.; Loukidou, M.; Matis, K. "Biosorption of toxic metals from aqueous solutions by bacteria strains isolated from metal-polluted soils". *Process Biochemistry*. 39(8), 909-916, **2004**.

37. Gandini, A.; Belgacem, M. N. 2008. Lignins as components of macromolecular materials. : Elsevier, Amsterdam. p.

38. Cunha, A. G.; Gandini, A. "Turning polysaccharides into hydrophobic materials: a critical review. Part 1. Cellulose". *Cellulose*. 17(5), 875-889, **2010**.

39. Klemm, D.; Heublein, B.; Fink, H. P.; Bohn, A. "Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material". *Angewandte Chemie International Edition*. 44(22), 3358-3393, **2005**.

40. Geay, M.; Marchetti, V.; Clément, A.; Loubinoux, B.; Gérardin, P. "Decontamination of synthetic solutions containing heavy metals using chemically modified sawdusts bearing polyacrylic acid chains". *Journal of Wood Science*. 46(4), 331-333, **2000**.

41. Gurgel, L. V. A.; Júnior, O. K.; de Freitas Gil, R. P.; Gil, L. F. "Adsorption of Cu (II), Cd (II), and Pb (II) from aqueous single metal solutions by cellulose and mercerized cellulose chemically modified with succinic anhydride". *Bioresource Technology*. 99(8), 3077-3083, **2008**.

42. Navarro, R. R.; Sumi, K.; Fujii, N.; Matsumura, M. "Mercury removal from wastewater using porous cellulose carrier modified with polyethyleneimine". *Water Research*. 30(10), 2488-2494, **1996**.

43. Aoki, N.; Fukushima, K.; Kurakata, H.; Sakamoto, M.; Furuhata, K.-i. "6-Deoxy-6-mercaptocellulose and its S-substituted derivatives as sorbents for metal ions". *Reactive and Functional Polymers*. 42(3), 223-233, **1999**.

44. Maekawa, E.; Koshijima, T. "Preparation and characterization of hydroxamic acid derivative and its metal complexes derived from cellulose". *Journal of applied polymer science*. 40(9-10), 1601-1613, **1990**.

45. O'Connell, D. W.; Birkinshaw, C.; O'Dwyer, T. F. "Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review". *Bioresource Technology*. 99(15), 6709-6724, **2008**.

46. Isobe, N.; Chen, X.; Kim, U.-J.; Kimura, S.; Wada, M.; Saito, T.; Isogai, A. "TEMPO-oxidized cellulose hydrogel as a high-capacity and reusable heavy metal ion adsorbent". *Journal of hazardous materials*. 260, 195-201, **2013**.

47. Zhang, G.-l.; Wu, S.-l.; Zhu, J.; Wang, Y.-z. "Influencing factors and mechanism of water absorption process of iron ores during sintering". *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*. 21(2), 122-130, **2014**.

48. Hirota, M.; Tamura, N.; Saito, T.; Isogai, A. "Oxidation of regenerated cellulose with $NaClO_2$ catalyzed by TEMPO and NaClO under acid-neutral conditions". *Carbohydrate polymers*. 78(2), 330-335, **2009**.

49. Kumar, V.; Yang, T. "HNO_3/H_3PO_4–$NaNO_2$ mediated oxidation of cellulose—preparation and characterization of bioabsorbable oxidized celluloses in high yields and with different levels of oxidation". *Carbohydrate Polymers*. 48(4), 403-412, **2002**.

50. Fras, L.; Johansson, L.-S.; Stenius, P.; Laine, J.; Stana-Kleinschek, K.; Ribitsch, V. "Analysis of the oxidation of cellulose fibres by titration and XPS". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 260(1), 101-108, **2005**.

51. Xu, Y.; Liu, X.; Liu, X.; Tan, J.; Zhu, H. "Influence of HNO_3/H_3PO_4–$NANO_2$ mediated oxidation on the structure and properties of cellulose fibers". *Carbohydrate polymers*. 111, 955-963, **2014**.

52. Saito, T.; Isogai, A. "Ion-exchange behavior of carboxylate groups in fibrous cellulose oxidized by the TEMPO-mediated system". *Carbohydrate Polymers*. 61(2), 183-190, **2005**.

53. Lan, T.; Shao, Z.-q.; Gu, M.-j.; Zhou, Z.-w.; Wang, Y.-l.; Wang, W.-j.; Wang, F.-j.; Wang, J.-q. "Electrospun nanofibrous cellulose diacetate nitrate membrane for protein separation". *Journal of Membrane Science*. 489, 204-211, **2015**.

54. Gurgel, L. V. A. Hidrólise ácida de bagaço de cana-de-açúcar: estudo cinético de sacarificação de celulose para produção de etanol. **2011**. 314 p. Tese de Doutorado, Doutorado em Ciências - Universidade de São Paulo.

55. Machado, G. d. O. Preparação e caracterização de CMC e CMC grafitizada. **2000**. 101 p. Tese de Mestrado, Pós graduação em Ciências e Engenharia de Materiais - Universidade de São Paulo.

56. Gurgel, L. V. A.; Marabezi, K.; Zanbom, M. D.; Curvelo, A. A. d. S. "Dilute acid hydrolysis of sugar cane bagasse at high temperatures: a kinetic study of cellulose saccharification and glucose decomposition. Part I: sulfuric acid as the catalyst". *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 51(3), 1173-1185, **2012**.

57. Loh, Y.; Sujan, D.; Rahman, M.; Das, C. "Sugarcane bagasse—The future composite material: A literature review". *Resources, Conservation and Recycling*. 75, 14-22, **2013**.

58. Sun, R. 2010. Cereal straw as a resource for sustainable biomaterials and biofuels: chemistry, extractives, lignins, hemicelluloses and cellulose. : Elsevier. p.

59. Belgacem, M. N.; Gandini, A. 2008. Monomers, polymers and composites from renewable resources. 1 nd ed. : Elsevier. p.

60. Sousa, M. d. F. B. Separação e identificação dos constituintes do bagaço de cana e sua conversão em insumos químicos pelo processo “organosolv”. **1984**. 117 p. Tese de Mestrado, Pós graduação em Química - Universidade Estadual de Campinas.

61. Budziak, C. R.; Maia, C.; Mangrich, A. S. "Transformações químicas da matéria orgânica durante a compostagem de resíduos da indústria madeireira". *Química Nova*. 27(3), 399-403, **2004**.

62. Nimz, H. "Beech lignin—proposal of a constitutional scheme". *Angewandte Chemie International Edition in English*. 13(5), 313-321, **1974**.

63. Zhang, S.; Sun, B.; Wang, W.; Zhu, M.; Chen, J. "Adsorption of Cd^{2+} and Cu^{2+} by Oxidized Cellulose from TEMPO-mediated Selective Oxidation of Alkaline Natural Cellulose Pulp". *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*. 43(11), 1895-1906, **2006**.

64. Foglarova, M.; Prokop, J.; Milichovsky, M. "Oxidized cellulose: An application in the form of sorption filter materials". *Journal of applied polymer science*. 112(2), 669-678, **2009**.

65. Martín-Lara, M. Á.; Rico, I. L. R.; Vicente, I. d. l. C. A.; García, G. B.; de Hoces, M. C. "Modification of the sorptive characteristics of sugarcane bagasse for removing lead from aqueous solutions". *Desalination*. 256(1), 58-63, **2010**.

66. Das, N.; Vimala, R.; Karthika, P. "Biosorption of heavy metals-An overview". *Indian journal of Biotechnology*. 7(2), 159-169, **2008**.

67. Abdolali, A.; Guo, W.; Ngo, H.; Chen, S.; Nguyen, N.; Tung, K. "Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: a critical review". *Bioresource technology*. 160, 57-66, **2014**.

68. Pino, G. A. H. Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca de coco verde (Cocos nucifera). **2005**. 113 p. Tese de Mestrado, PósGraduação em Engenharia Metalúrgica - PUC-Rio.

69. Pagnanelli, F. 2011. Equilibrium, kinetic and dynamic modelling of biosorption processes. Microbial biosorption of metals. : Springer. 59-120 p.

70. do Nascimento, R. F.; de Lima, A. C. A.; Vidal, C. B.; de Quadros Melo, D.; Raulino, G. S. C. 2014. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Biblioteca de Ciências e Tecnologia. 256 p.

71. Rudzinski, W.; Plazinski, W. "Kinetics of solute adsorption at solid/solution interfaces: a theoretical development of the empirical pseudo-first and pseudo-second order kinetic rate equations, based on applying the statistical rate theory of interfacial transport". *The Journal of Physical Chemistry B*. 110(33), 16514-16525, **2006**.

72. Ho, Y.-S.; McKay, G. "The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat". *Water Research*. 34(3), 735-742, **2000**.

73. De Brito, J. F.; de Oliveira Ferreira, L.; Pereira, M. C. R.; Da Silva, J. P.; Ramalho, T. C. "Adsorption of aromatic compounds under magnetic field influence". *Water, Air, & Soil Pollution*. 223(6), 3545-3551, **2012**.

74. Weber, T. W.; Chakravorti, R. K. "Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers". *AIChE Journal*. 20(2), 228-238, **1974**.

75. Moreira, S. d. A. Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usnado bagaço do pendúculo de caju: Estudo de batelada e coluna de leito fixo. **2008**. 133 p. Tese de Mestrado, Pós-Graduação em Engenharia Civil - Universidade Federal do Ceará.

76. Langmuir, I. "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum". *Journal of the American Chemical society*. 40(9), 1361-1403, **1918**.

77. Rao, M. M.; Ramesh, A.; Rao, G. P. C.; Seshaiah, K. "Removal of copper and cadmium from the aqueous solutions by activated carbon derived from Ceiba pentandra hulls". *Journal of hazardous materials*. 129(1), 123-129, **2006**.

78. Bansal, R. C.; Goyal, M. 2005. Activated carbon adsorption. 1nd ed. New York: CRC press. 487 p.

79. Ciola, R. 1981. Fundamentos da catálise. Fundamentos da catálise. São Paulo: EDUSP/Moderna. p.

80. McKay, G. 1996. Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewater. : CRC press. p.

81. Anaia, G. d. C. Determinação de íons metálicos por FI-FAAS após separação e concentração em fase sólida: avaliação crítica de adsorventes. **2008**. p. Tese de - Universidade de São Paulo.

82. Liu, Y. "Is the free energy change of adsorption correctly calculated?". *Journal of Chemical & Engineering Data*. 54(7), 1981-1985, **2009**.

83. Guibal, E. "Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review". *Separation and Purification Technology*. 38(1), 43-74, **2004**.

84. Li, X.; Tang, Y.; Xuan, Z.; Liu, Y.; Luo, F. "Study on the preparation of orange peel cellulose adsorbents and biosorption of Cd 2+ from aqueous solution". *Separation and Purification Technology*. 55(1), 69-75, **2007**.

85. Biçak, N.; Sherrington, D. C.; Senkal, B. F. "Graft copolymer of acrylamide onto cellulose as mercury selective sorbent". *Reactive and Functional Polymers*. 41(1), 69-76, **1999**.

86. Zhou, D.; Zhang, L.; Zhou, J.; Guo, S. "Cellulose/chitin beads for adsorption of heavy metals in aqueous solution". *Water research*. 38(11), 2643-2650, **2004**.

87. Güçlü, G.; Gürdağ, G.; Özgümüş, S. "Competitive removal of heavy metal ions by cellulose graft copolymers". *Journal of Applied Polymer Science*. 90(8), 2034-2039, **2003**.

88. Bao-Xiu, Z.; Peng, W.; Tong, Z.; Chun-yun, C.; Jing, S. "Preparation and adsorption performance of a cellulosic-adsorbent resin for copper (II)". *Journal of applied polymer science*. 99(6), 2951-2956, **2006**.

89. Orlando, U. S.; Baes, A. U.; Nishijima, W.; Okada, M. "Preparation of chelating agents from sugarcane bagasse by microwave radiation as an alternative ecologically benign procedure". *Green Chemistry*. 4(6), 555-557, **2002**.

90. Liu, M.; Deng, Y.; Zhan, H.; Zhang, X. "Adsorption and desorption of copper (II) from solutions on new spherical cellulose adsorbent". *Journal of Applied Polymer Science*. 84(3), 478-485, **2002**.

91. Noh, J. S.; Schwarz, J. A. "Effect of HNO_3 treatment on the surface-acidity of activated carbons". *Carbon*. 28(5), 675-682, **1990**.

92. Bruice, P. Y. 2006. Química orgânica. : Pearson Education do Brasil. p.

93. de Melo, J. C.; da Silva Filho, E. C.; Santana, S. A.; Airoldi, C. "Maleic anhydride incorporated onto cellulose and thermodynamics of cation-exchange process at the solid/liquid interface". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 346(1), 138-145, **2009**.

94. Varhegyi, G.; Antal Jr, M. J.; Szekely, T.; Szabo, P. "Kinetics of the thermal decomposition of cellulose, hemicellulose, and sugarcane bagasse". *Energy & Fuels*. 3(3), 329-335, **1989**.

95. do Carmo Ramos, S. N.; Xavier, A. L. P.; Teodoro, F. S.; Gil, L. F.; Gurgel, L. V. A. "Removal of cobalt (II), copper (II), and nickel (II) ions from aqueous solutions using phthalate-functionalized sugarcane bagasse: Mono-and multicomponent adsorption in batch mode". *Industrial Crops and Products*. 79, 116-130, **2016**.

96. Almeida, F. T. R. d. Adsorção de cátions metálicos e oxiânions em solução aquosa usando novos materiais bifuncionalizados a partir da celulose e da quitosana. **2014**. 124 p. Tese de Mestrado, Pós Graduação em Engenharia Ambiental - Universidade Federal de Ouro Preto.

97. Hong, S.; Wen, C.; He, J.; Gan, F.; Ho, Y.-S. "Adsorption thermodynamics of methylene blue onto bentonite". *Journal of hazardous materials*. 167(1), 630-633, **2009**.

98. Ho, Y. S.; McKay, G. "Pseudo-second order model for sorption processes". *Process Biochemistry*. 34(5), 451-465, **1999**.

99. Salleh, M. A. M.; Mahmoud, D. K.; Karim, W. A. W. A.; Idris, A. "Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review". *Desalination*. 280(1-3), 1-13, **2011**.

100. Giles, C.; MacEwan, T.; Nakhwa, S.; Smith, D. "Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids". *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 3973-3993, **1960**.

101. Repo, E.; Warchol, J. K.; Kurniawan, T. A.; Sillanpää, M. E. T. "Adsorption of Co(II) and Ni(II) by EDTA- and/or DTPA-modified chitosan: Kinetic and equilibrium modeling". *Chemical Engineering Journal*. 161(1–2), 73-82, **2010**.

102. Ferreira, B. C. S.; Teodoro, F. S.; Mageste, A. B.; Gil, L. F.; de Freitas, R. P.; Gurgel, L. V. A. "Application of a new carboxylate-functionalized sugarcane bagasse for adsorptive removal of crystal violet from aqueous solution: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies". *Industrial Crops and Products*. 65, 521-534, **2015**.

103. Rocha, C. G.; Zaia, D. A. M.; da Silva Alfaya, R. V.; da Silva Alfaya, A. A. "Use of rice straw as biosorbent for removal of Cu (II), Zn (II), Cd (II) and Hg (II) ions in industrial effluents". *Journal of Hazardous Materials*. 166(1), 383-388, **2009**.

104. Dwivedi, A. D.; Dubey, S. P.; Sillanpää, M.; Kwon, Y.-N.; Lee, C. "Distinct adsorption enhancement of bi-component metals (cobalt and nickel) by Fireweed-derived

carbon compared to activated carbon: Incorporation of surface group distributions for increased efficiency". *Chemical Engineering Journal*. 281, 713-723, **2015**.

105. Demirbaş, E. "Adsorption of cobalt (II) ions from aqueous solution onto activated carbon prepared from hazelnut shells". *Adsorption Science & Technology*. 21(10), 951-963, **2003**.

106. do Carmo Ramos, S. N.; Xavier, A. L. P.; Teodoro, F. S.; Elias, M. M. C.; Goncalves, F. J.; Gil, L. F.; de Freitas, R. P.; Gurgel, L. V. A. "Modeling mono-and multi-component adsorption of cobalt (II), copper (II), and nickel (II) metal ions from aqueous solution onto a new carboxylated sugarcane bagasse. Part I: Batch adsorption study". *Industrial Crops and Products*. 74, 357-371, **2015**.