



Universidade Federal de Ouro Preto
Programa de Pós-Graduação Engenharia Ambiental
Mestrado em Engenharia Ambiental

Patrícia Aparecida de Assis

**Adsorção de metais pesados em solução aquosa e em drenagem ácida de mina
utilizando bagaço de cana-de-açúcar modificado quimicamente.**

**Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Ambiental,
Universidade Federal de Ouro Preto, como
parte dos requisitos necessários para a
obtenção do título: “Mestre em Engenharia
Ambiental – Área de concentração:
Tecnologias Ambientais.”**

Orientador: Prof. Dr. Laurent Frédéric Gil

Ouro Preto, MG

2012

A848a

Assis, Patrícia Aparecida de.

Adsorção de metais pesados em solução aquosa e em drenagem ácida de mina utilizando bagaço de cana-de-açúcar modificado quimicamente [manuscrito] / Patrícia Aparecida de Assis - 2012.

xv, 71f. : il., color.; graf.; tab.

Orientador: Prof. Dr. Laurent Frédéric Gil.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Instituto de Ciências Exatas e Biológicas. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental.

Área de concentração: Tecnologias Ambientais.

1. Bagaço de cana - Teses. 2. Adsorção - Teses. 3. Metais pesados - Teses. 4. Minas - Drenagem - Teses. I. Universidade Federal de Ouro Preto. II. Título.

CDU: 66.081.3:664.113

Catálogo: sisbin@sisbin.ufop.br



UFOP
Universidade Federal
de Ouro Preto

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal de Ouro Preto
Instituto de Ciências Exatas e Biológicas
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental – PROAMB



Adsorção de metais pesados em solução aquosa e em drenagem ácida de mina utilizando bagaço de cana-de-açúcar modificado quimicamente.

Autora: Patrícia Aparecida de Assis

Dissertação defendida e aprovada, em 9 de fevereiro de 2012, pela banca examinadora constituída pelos professores:

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

Professora Adriana Silva França
Universidade Federal de Minas Gerais

Professor Dr. José Fernando de Paiva
Universidade Federal de Ouro Preto

"Cada um tem uma maneira de ver a vida.
Conviver com as dificuldades e as conquistas.
Ensinar é mostrar que é possível. Aprender é
tornar possível a si mesmo."

Paulo Coelho

Agradecimentos

Primeiramente a Deus, Quem sempre guiou meus passos e não só me mostrou os caminhos, mas caminhou comigo por todos eles...

Aos meus pais, Wilson e Luzia, e irmãos Eduardo, Fabrício e Livia, que sempre me incentivaram e acreditaram que eu chegaria a mais essa vitória...

Ao Cristiano, pelo carinho, incentivo, apoio e paciência nesta reta final...

Ao meu orientador Laurent pela paciência, dedicação, incentivo e confiança...

Ao Prof. Dr. Versiane e equipe, pela contribuição e ajuda...

Ao amigo Pacheco, que nunca me deixou cair pelo caminho, sempre me dando forças a continuar...

Aos amigos João Bosco, Juliana, Reginaldo, Eduardo, Pauline, Ana Paula, Priscila, Karla, Bruno, Luide, Nilda e Leandro pela amizade e companheirismo em todos os momentos...

A todos, que não foram citados, mas que de alguma forma contribuíram para que este momento se tornasse possível...

E aos que acreditaram que seria possível...

A todos, o meu mais sincero,

MUITO OBRIGADA!!!

Sumário

Lista de figuras	vii
Lista de tabelas	ix
Lista de equações	xi
Lista de notações	xii
Resumo	xiv
Abstract	xv
1. Introdução	01
2. Objetivos	04
3. Revisão bibliográfica	05
3.1 – A poluição ambiental e os metais pesados	05
3.1.1 – Cobalto	07
3.1.2 – Manganês	08
3.1.3 – Níquel	09
3.2 – A remoção de metais pesados de efluentes	10
3.2.1 – A drenagem ácida de mina	10
3.2.2 – Principais técnicas de remoção de metais em efluentes	12
3.3 – O bagaço de cana-de-açúcar	13
3.3.1 – A composição do bagaço de cana-de-açúcar	13
3.3.2 – Celulose	14
3.3.3 – Hemicelulose	15
3.3.4 – Lignina	15
3.4 – Os materiais adsorventes	17
3.5 – Adsorção	20
3.5.1 – Modelos cinéticos	21
3.5.1.1 – Modelo cinético de pseudo-primeira ordem	21
3.5.1.2 – Modelo cinético de pseudo-segunda ordem	22
3.5.2 – Isotermas de adsorção	23
3.5.2.1 – Isotermas de Langmuir	25
3.5.2.2 – Isotermas de Freundlich	26
4. Materiais e métodos	27
4.1 – Materiais	27

4.1.1 – Purificação de solventes e reagentes	27
4.1.1.1 – Piridina	27
4.1.1.2 – Dimetilformamida	28
4.1.2 – Síntese do dianidrido de EDTA	28
4.1.3 – Matéria-prima para o material adsorvente	28
4.1.4 – Amostra de drenagem ácida de mina	29
4.1.5 – Soluções para titulação de complexação	29
4.1.5.1 – Solução padrão de zinco	29
4.1.5.2 – Solução padrão de EDTA	29
4.1.5.3 – Solução tampão pH=10 (NH ₄ Cl/NH ₄ OH)	30
4.1.5.4 – Soluções estoque dos íons metálicos	30
4.1.5.4.1 – Cobalto (II)	30
4.1.5.4.2 – Manganês (II)	30
4.1.5.4.3 – Níquel (II)	31
4.2 – Métodos	31
4.2.1- Preparo do bagaço de cana-de-açúcar	31
4.2.2 – Síntese dos materiais BAS 1 e BAS 2	31
4.2.3 – Síntese dos materiais BDE 1 e BDE 2	33
4.2.4 – Caracterização dos materiais	34
4.2.4.1 – Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier	34
4.2.4.2 – Porcentagem de ganho de massa	34
4.2.4.3 – Grau de succinilação.....	34
4.2.5 – Estudos de cinética e adsorção dos íons metálicos em solução aquosa	35
4.2.5.1 – Estudo cinético	36
4.2.5.2 – Estudo do efeito do pH	36
4.2.5.3 – Isotermas de adsorção dos íons metálicos Co ²⁺ , Mn ²⁺ e Ni ²⁺ utilizando os materiais BAS 1, BAS 2, BDE 1 e BDE 2	38
4.2.6 – Estudos de cinética e adsorção no efluente de drenagem ácida de mina	38
4.2.6.1 – Estudo cinético	39
4.2.6.2 – Isotermas de adsorção	39
5. Resultados e discussão	40
5.1 – Caracterização dos materiais adsorventes	40
5.1.1 – Caracterização dos BAS 1 e BAS 2	40
5.1.1.1 - Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier	40

5.1.1.2 – Porcentagem de ganho de massa	41
5.1.1.3 – Grau de succinilação	41
5.1.2 – Caracterização dos BDE 1 e BDE 2	42
5.1.2.1 - Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier	42
5.1.2.2 – Porcentagem de ganho de massa	43
5.2 – Estudo de adsorção dos íons metálicos Co^{2+} , Mn^{2+} e Ni^{2+} em solução aquosa	43
5.2.1 – Estudos cinéticos com os materiais BAS 1, BAS 2, BDE 1 e BDE 2	43
5.2.2 – Estudo da influência do pH com os materiais BAS 1, BAS 2, BDE 1 e BDE 2	46
5.2.3 – Isotermas de adsorção com os materiais BAS 1, BAS 2, BDE 1 e BDE 2	50
5.3 – Estudos de adsorção dos íons metálicos em efluente de drenagem ácida de mina.....	56
5.3.1 – Estudos cinéticos utilizando os materiais BDE 1 e BDE 2	57
5.3.2 – Isotermas de adsorção utilizando os materiais BDE 1 e BDE 2	58
6. Conclusão	62
7. Referências bibliográficas	64

Lista de Figuras

Figura 1.1 – Estrutura dos materiais preparados a partir do bagaço de cana-de-açúcar.....	02
Figura 3.1 – Estrutura química da celulose, em destaque a celobiose.....	14
Figura 3.2 – Principais monossacarídeos que compõe a hemicelulose.....	15
Figura 3.3 – Principais monômeros precursores da lignina.....	16
Figura 3.4 – Estrutura esquemática reduzida da lignina, os três precursores básicos e as suas proporções.....	17
Figura 3.5 – Rotas sintéticas de introdução do grupo carboxilato em celulose, lignina e hemicelulose via esterificação a partir do anidrido succínico.....	18
Figura 3.6 – Ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA)	19
Figura 3.7 – Rota sintética para a introdução de grupos quelantes (EDTA) ao bagaço de cana-de-açúcar.....	19
Figura 3.8 – Formas típicas de isotermas.....	24
Figura 4.1 – Síntese do BAS.....	32
Figura 4.2 – Síntese do BDE.....	33
Figura 5.1 – FTIR dos materiais BAS 1 e BAS 2 comparados com o bagaço sem modificação.....	40
Figura 5.2 – FTIR dos materiais BDE 1 e BDE 2 comparados com o bagaço sem modificação.....	42
Figura 5.3 – Quantidade adsorvida de íons Co^{2+} , Mn^{2+} e Ni^{2+} em função do tempo para os materiais BAS e BDE.....	44
Figura 5.4 – Quantidade de metal adsorvido (mmol/g) por material adsorvente no estudo cinético.....	46
Figura 5.5 – Estudo da influência do pH para os íons Co^{2+} em BAS 1, BAS 2, BDE 1 e BDE 2.....	47
Figura 5.6 – Estudo da influência do pH para os íons Mn^{2+} em BAS 1, BAS 2, BDE 1 e BDE 2.....	48
Figura 5.7 – Estudo da influência do pH para os íons Ni^{2+} em BAS 1, BAS 2, BDE 1 e BDE 2.....	49
Figura 5.8 – Modelo matemático de Langmuir para as isotermas dos íons Co^{2+} nos materiais adsorventes BAS 1, BAS 2, BDE 1 e BDE 2.....	51

Figura 5.9 – Modelo matemático de Langmuir para as isotermas dos íons Mn^{2+} nos materiais adsorventes BAS 1, BAS 2, BDE 1 e BDE 2.....	51
Figura 5.10 – Modelo matemático de Langmuir para as isotermas dos íons Ni^{2+} nos materiais adsorventes BAS 1, BAS 2, BDE 1 e BDE 2.....	52
Figura 5.11 - Quantidade de metal adsorvido (mmol/g) por material adsorvente no estudo das isotermas.....	54

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 – Níveis típicos de metais selecionados observados no meio ambiente.....	05
Tabela 3.2 – Usos comuns e principais efeitos tóxicos de alguns metais.....	06
Tabela 3.3 – Padrões de lançamento de efluentes.....	07
Tabela 3.4 – Padrão de aceitação da água potável para consumo humano.....	07
Tabela 3.5 – Composição média do bagaço de cana-de-açúcar.....	13
Tabela 3.6 – Composição química aproximada do bagaço de cana integral de várias regiões do mundo em % (calculado considerando a base seca).....	14
Tabela 4.1 – Concentração inicial dos íons metálicos usados no estudo cinético.....	36
Tabela 4.2 – Concentração inicial dos íons metálicos usados no estudo em função da variação do pH.....	37
Tabela 4.3 – Faixa de fixação do pH para estudo da adsorção de cada íon metálico por material.....	37
Tabela 4.4 – Produto de solubilidade, pH limite e reações de formação de hidróxidos.....	37
Tabela 4.5 – Concentração inicial dos íons metálicos presentes na DAM	39
Tabela 5.1 – Valores experimentais de q para os íons metálicos por material adsorvente.....	43
Tabela 5.2 – Valores experimentais de q para os íons metálicos por material adsorvente.....	50
Tabela 5.3 – Modelos matemáticos para isotermas de adsorção dos íons Co^{2+} , Mn^{2+} e Ni^{2+} em BAS 1.....	52
Tabela 5.4 – Modelos matemáticos para isotermas de adsorção dos íons Co^{2+} , Mn^{2+} e Ni^{2+} em BAS 2.....	53
Tabela 5.5 – Modelos matemáticos para isotermas de adsorção dos íons Co^{2+} , Mn^{2+} e Ni^{2+} em BDE 1.....	53
Tabela 5.6 – Modelos matemáticos para isotermas de adsorção dos íons Co^{2+} , Mn^{2+} e Ni^{2+} em BDE 2.....	53
Tabela 5.7 – Materiais adsorventes listados na literatura e suas capacidades de adsorção de Co^{2+}	55
Tabela 5.8 – Materiais adsorventes listados na literatura e suas capacidades de adsorção de Mn^{2+}	55

Tabela 5.9 – Materiais adsorventes listados na literatura e suas capacidades de adsorção de Ni ²⁺	56
Tabela 5.10 – Concentração inicial dos íons metálicos usados no estudo cinético da DAM.....	57
Tabela 5.11 – Porcentagem de adsorção de íons metálicos por tempo de contato com o efluente utilizando o BDE 1.....	57
Tabela 5.12 – Porcentagem de adsorção de íons metálicos por tempo de contato com o efluente utilizando o BDE 2.....	58
Tabela 5.13 – Porcentagem de adsorção de íons metálicos por concentração de BDE 1 em DAM.....	60
Tabela 5.14 – Porcentagem de adsorção de íons metálicos por concentração de BDE 2 em DAM.....	61
Tabela 5.15 – Constante de estabilidade de complexos metal-EDTA	61
Tabela 5.16 – Modelos matemáticos para isotermas de adsorção dos íons metálicos presentes na DAM utilizando os materiais BDE 1 e BDE 2	61

Lista de Equações

Equação 3.1 – Equação de pseudo-primeira ordem.....	21
Equação 3.2 – Equação de pseudo-primeira ordem integrada.....	21
Equação 3.3 – Equação de pseudo-segunda ordem.....	22
Equação 3.4 – Equação de pseudo-segunda ordem integrada.....	23
Equação 3.5 – Equação de pseudo-segunda ordem integrada e linearizada.....	23
Equação 3.6 – Equação da isoterma de Langmuir.....	25
Equação 3.7 – Equação da isoterma de Langmuir linearizada.....	25
Equação 3.8 – Equação da isoterma de Freundlich.....	26
Equação 3.9 – Equação da isoterma de Freundlich linearizada.....	26
Equação 4.1 – Equação de cálculo de porcentagem de ganho de massa.....	34
Equação 4.2 – Equação do cálculo do grau de succinilação.....	35

Lista de notações

AA – Anidrido acético

AS – Anidrido succínico

b – constante de energia relacionada ao calor de adsorção no modelo de Langmuir

BAS – Bagaço de cana-de-açúcar modificado com anidrido succínico

BAS 1 – BAS com granulometria 60-100Mesh

BAS 2 – BAS com granulometria superior a 200Mesh

BDE – Bagaço de cana-de-açúcar modificado com EDTAD

BDE 1 – BDE com granulometria 60-100Mesh

BDE 2 – BDE com granulometria superior a 200Mesh

C_e – Concentração de adsorbato na fase líquida em equilíbrio

DAM – Drenagem acide de mina

DMF – N,N'-dimetilformamida

EDTA – Ácido etilenodiaminotetraacético

EDTAD – Dianidrido de EDTA

Et₂O – Éter etílico

EtOH - Etanol

FTIR – Espectroscopia na região do Infravermelho com transformada de Fourier

ICP-OES – Espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado

K_1 – Constante de velocidade da PPO (min^{-1})

K_2 – Constante de velocidade da PSO (min^{-1})

K_F – Indicador da capacidade de adsorção no modelo de Freundlich

K_{ps} – Produto de solubilidade

LQOA – Laboratório de química orgânica ambiental

m_{mi} – Massa de bagaço seco antes do tratamento(g)

m_{mf} – Massa de bagaço seco após tratamento (g)

n – Intensidade de adsorção no modelo de Freundlich

Pi - Piridina

pmg – Porcentagem de ganho de massa

PPO – Modelo cinético de pseudo-primeira ordem

PSO – Modelo cinético de pseudo-segunda ordem

q_e – Concentração de adsorbato na superfície do adsorvente no equilíbrio (mg/g)

q_t – Concentração da fase sólida em um determinado tempo (mg/g)

Q_{\max} – Capacidade máxima de adsorção da fase sólida (mg/g) para o modelo de Langmuir

t – Tempo (min)

UFOP – Universidade Federal de Ouro Preto

Resumo

O tratamento de efluentes industriais tem sido rigorosamente fiscalizado pela legislação ambiental. Metais pesados são considerados contaminantes prejudiciais à saúde humana e geram preocupação às autoridades governamentais e ambientais.

Existem diversos processos de tratamento para remoção de metais em soluções aquosas e efluentes como osmose reversa, troca iônica, precipitação, eletrodialise, adsorção, entre outros. A adsorção tem sido amplamente estudada, principalmente novos materiais adsorventes de baixo custo. Neste trabalho, utiliza-se bagaço de cana-de-açúcar modificado com anidrido succínico e dianidrido de EDTA para remoção de Co^{2+} , Mn^{2+} e Ni^{2+} em solução aquosa e em efluente de drenagem ácida de mina.

Foram preparados quatro materiais, dois com anidrido succínico (BAS 1 e BAS 2) de granulometrias diferentes e outros dois modificados com dianidrido de EDTA (BDE 1 e BDE 2). Em solução aquosa, a capacidade de adsorção de metais ficou entre 1,18 e 1,51 mmol/g para o BAS 1; 0,79 e 1,76mmol/g para o BAS 2; 0,93 e 1,05mmol/g para o BDE 1 e 1,00 e 1,05mmol/g para o BDE 2.

O material BDE apresentou melhor adsorção em pH baixo, sendo utilizado então para tratamento do efluente de DAM sem ajuste de pH. O efluente apresentou pH 2,72 e continha os seguintes íons metálicos Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} cuja remoção foi, respectivamente, de 5-6%, 27-40%, 65-45%, 26-20%, 100-100% e 98-99%, utilizando os materiais BDE 1 e BDE 2.

Os resultados mostram que os materiais podem ser utilizados para remoção de metais, principalmente cobalto, manganês e níquel em solução aquosa quanto alumínio, manganês e zinco em efluentes industriais.

Palavras chaves: Bagaço de cana-de-açúcar, modificação química, adsorção, metais pesados, níquel, cobalto, manganês, drenagem ácida de mina.

Abstract

Treatment of industrial effluents has been rigorously inspected by environmental legislation. Heavy metals are considered contaminants are considered harmful to human health and government officials to raise concerns and environmental issues.

There are several treatment processes for removal of metals in aqueous solutions and effluents as reverse osmosis, ion exchange, precipitation, electro dialysis, adsorption, among others. The adsorption has been largely studied, especially with new low-cost adsorbent materials. In this paper, we use bagasse cane sugar modified with succinic anhydride and dianhydride of EDTA to remove Co^{2+} , Mn^{2+} and Ni^{2+} in aqueous solutions and acid mine drainage.

Four materials were prepared, two with succinic anhydride (BAS 1 and BAS 2) of different sizes and two other modified with EDTA dianhydride (BDE 1 and BDE 2). In aqueous solution, the adsorption capacity of metals was between 1.18 and 1.51mmol/g for BAS 1, 0.79 and 1.76mmol/g for the BAS 2, 0.93 and 1.05mmol/g BDE 1 and 1.00 and 1.05mmol/g for BDE 2.

The BDE material showed better adsorption at low pH and is then used to treat effluent from DAM without pH adjustment. The effluent had pH 2.72 and contained the following metal ions Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} whose removal was, respectively, 5-6%, 27-40%, 65-45%, 26-20%, 100-100% and 98-99% using the materials BDE 1 and BDE 2.

The results show that the materials can be used for removal of metals, especially cobalt, manganese and nickel in aqueous solution as aluminum, manganese and zinc in industrial effluents.

Keywords: bagasse sugarcane, chemical modification, adsorption, heavy metals, nickel, cobalt, manganese, acid mine drainage.

1- Introdução

A poluição ambiental é um dos maiores problemas encontrados pela sociedade moderna (Baird, 2002). Metais pesados, como o cobre, cádmio, chumbo, níquel e cromo, são frequentemente encontrados em efluentes industriais apresentando crucial toxicidade à vida aquática e terrestre, incluindo a humana (Karnitz *et al.*, 2007).

A remoção de íons metálicos tóxicos em água é uma tarefa difícil, devido ao elevado custo dos métodos de tratamento (Weng e Huang, 1994). Existem vários métodos para a remoção de íons em soluções aquosas: osmose reversa, troca iônica, precipitação, eletrodialise, adsorção, etc. (Gurgel *et al.*, 2008). Entre esses métodos, adsorção é de longe o mais versátil e amplamente usado para remoção de diferentes poluentes (Gupta e Ali, 2004).

A adsorção em carvão ativo é altamente eficiente na remoção de metais pesados encontrados em efluentes industriais (Santos *et al.*, 2005), porém o alto custo inibe seu uso em larga escala. Desta forma, materiais para uma remoção eficiente e economicamente viáveis estão sendo pesquisados para remoção de metais nestes efluentes.

A biosorção de metais pesados por biomassa tem se tornado uma alternativa potencial aos métodos físico-químicos de tratamento de efluentes (Bai e Abraham, 2001) sendo aplicado para remoção de metais pesados como cobalto, cádmio, mercúrio, zinco e chumbo (Suh, Kim *et al.*, 2001).

O Brasil é um grande produtor de cana de açúcar, matéria prima para indústrias produtoras de açúcar e álcool, desta forma, produz também elevada quantidade de bagaço de cana. Nessas indústrias, o bagaço é queimado para produção de energia para engenhos, mas as sobras são ainda significantes (Karnitz *et al.*, 2007). A reutilização deste material é de grande interesse, visto que o mesmo é formado por celulose, compostos hidroxicarboxilados como as polioses e lignina.

Estudos para a investigação de materiais de adsorção de metais pesados à base de bagaço de cana de açúcar modificado estão sendo realizados (Krishnan e Anirudhan, 2002; Karnitz *et al.*, 2007; Homagai *et al.*, 2010; Martin-Lara *et al.*, 2010).

A modificação química dos constituintes do bagaço de cana-de-açúcar (celulose, hemiceluloses e ligninas) é feita por esterificação ou eterificação introduzindo ou acrescentando, a partir de grupos funcionais existentes (funções hidroxila e fenóis), novos

grupos funcionais na cadeia molecular do suporte sólido, fazendo a com que o material adquira novas propriedades (Pereira, 2008).

Metodologias para a modificação de bagaço de cana têm sido desenvolvidas (Karnitz *et al.*, 2007; Gurgel *et al.*, 2008; Gurgel e Gil, 2009; Karnitz *et al.*, 2009; Pereira *et al.*, 2009) a fim de que os novos materiais complexem metais pesados. Materiais modificados com anidrido succínico (BAS) ou com dianidrido do EDTA (BDE) apresentam funções carboxilato ou funções aminas que podem propiciar uma boa afinidade a íons metálicos (Figura 1.1).

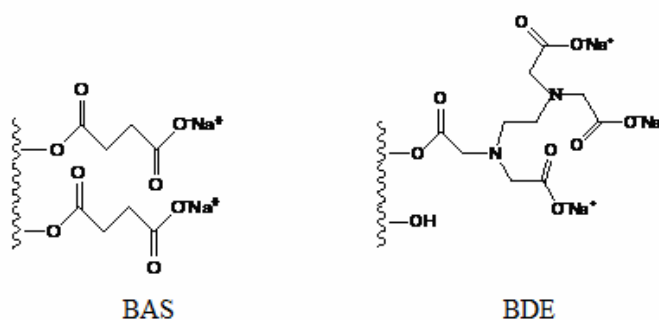


Figura 1.1: estrutura dos materiais preparados a partir do bagaço de cana-de-açúcar.

Outros materiais adsorventes de baixo custo podem ser encontrados na literatura, produzidos a partir de modificações químicas em materiais como cascas de arroz e amendoim, serragem, folhas de milho e seringueira em pó, ervas daninhas, resíduos de sagu, samambaias, resíduos de uvas, entre outros (Nghah *et al.*, 2007).

Efluentes de DAM apresentam uma grande quantidade de íons metálicos em concentrações que em alguns casos ultrapassam os limites aceitos pela legislação ambiental. O pH é o fator mais importante para o controle da quantidade de metais na água e nos solos, já que interfere diretamente nas reações de solubilização (Ribeiro Júnior, 2002). Geralmente, a drenagem ácida é caracterizada por pH na faixa de 2,0 – 4,5 , associada à uma acidez crescente e uma alcalinidade decrescente com o tempo (Salviano, 2010).

A acidez produzida a partir de resíduos de minas pode ter sua origem na oxidação de sulfeto de ferro (II), na dissolução de minerais de sulfato de ferro solúvel e na dissolução de minerais de sulfatos menos solúveis (Lapakko, 2002).

O tratamento clássico de efluentes contendo metais pesados envolve processos físico-químicos de precipitação, troca iônica, adsorção e extração por solventes. O método mais utilizado atualmente é a precipitação química, feita por adição de um hidróxido,

normalmente de cálcio, ao efluente de modo a formar produtos insolúveis como hidróxidos e óxidos. Processos subsequentes de sedimentação e filtração são realizados para que a água tratada possa ser recuperada. O problema é que estas técnicas são inadequadas para grandes volumes de efluentes contendo metais pesados em baixas concentrações, devido ao alto custo de extração do processo e à baixa eficiência operacional (Jimenez et al., 2004).

2- Objetivos

Este trabalho tem dois objetivos principais:

1- Analisar a capacidade de adsorção de íons metálicos (Co^{2+} , Mn^{2+} e Ni^{2+}) em solução aquosa utilizando materiais produzidos à partir da modificação do bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico (BAS1 e BAS2) e com dianidrido de EDTA (BDE1 e BDE2) através de estudos cinéticos, de efeito do pH e isotermas. Os materiais BAS1 e BAS2, assim como os BDE1 e BDE2, diferenciam-se pela granulometria do bagaço de cana-de-açúcar utilizado na síntese, sendo este mais um parâmetro a ser avaliado neste estudo.

2- Analisar a capacidade de adsorção dos materiais modificados com dianidrido de EDTA (BDE1 e BDE2) em uma amostra de efluente real de drenagem ácida de mina de urânio em pH natural (pH=2,8).

3- Revisão Bibliográfica

3.1- A poluição ambiental e os metais pesados.

Os metais encontram-se presentes nos ciclos biogeoquímicos existentes no ambiente naturalmente. O que tem se observado é um aumento significativo na concentração de determinados metais devido às atividades humanas, principalmente as atividades industriais e agrárias.

Os níveis típicos de alguns metais em água potável e em rios e lagos podem ser observados na tabela 3.1. Estes valores são genéricos e estão sujeitos à variações dependendo da região de interesse. Regiões próximas a atividades mineradoras e de descarte de efluentes industriais poderão apresentar valores muito superiores aos encontrados na tabela (Williams et al., 2000).

Tabela 3.1 - Níveis típicos dos metais selecionados observados no meio ambiente.

Metal	Símbolo	Água Potável ($\mu\text{g/L}$)	Rios e lagos ($\mu\text{g/L}$)
Alumínio	Al	< 100	< 100
Arsênio	As	< 40	< 10
Bário	Ba	< 1000	< 380
Cádmio	Cd	< 10	< 10
Cromo	Cr	< 2	< 30
Cobalto	Co	< 20	< 1
Cobre	Cu	20 - 75	< 1000
Chumbo	Pb	1 - 60	< 1
Manganês	Mn	< 50	< 50
Mercúrio	Hg	< 0,02	< 5
Níquel	Ni	2	10
Estanho	Sn	< 2	< 2
Zinco	Zn	< 2000	< 50

FONTE: Adaptado e modificado de Williams et al.; 2000, p. 334.

Os metais pesados, devido à sua alta toxicidade, são considerados contaminantes prejudiciais à saúde humana e geram preocupação às autoridades governamentais e ambientais. São elementos químicos metálicos, classificados como metais de transição e também alguns metais representativos que se caracterizam pelo seu alto peso específico, acima de $6,0\text{g/cm}^3$ (Manaham, 2001; Moreira, 2004; Karnitz, 2007).

Enquanto os metais são tóxicos em alguns níveis de exposição, muitos são nutrientes essenciais em alguns níveis de consumo para boa saúde (Williams et al., 2000).

Desta forma, temos que saber diferenciar a exposição ao necessário da superexposição ao tóxico. Além disso, o fato destes metais não se degradarem no meio ambiente significa que eles têm uma persistência elevada resultando em um maior potencial de exposição que outros produtos químicos tóxicos (Williams et al., 2000).

Os organismos vivos, principalmente os mais jovens e os mais velhos, são afetados pela presença, dose e forma química dos metais. Desta forma, alguns metais são classificados como essenciais, ou seja, metais que são imprescindíveis para a manutenção da vida animal e vegetal (Karnitz, 2007).

Uma série de metais têm importantes funções biológicas e, portanto, são considerados essenciais para uma boa saúde. No entanto, em concentrações suficientes, um número destes metais essenciais são potencialmente tóxicos. Por exemplo, o cobalto é um componente necessário da vitamina B12. Ferro, por sua vez, é necessário para a produção de hemoglobina. Magnésio, manganês, molibdênio são co-fatores para um número de reações enzimáticas. O zinco é um co-fator para mais de 100 metaloenzimas. Arsênio e cromo são considerados essenciais em doses baixas para animais e humanos, respectivamente, mas também são consideradas principais preocupações tóxicos em níveis mais elevados de exposição (Williams et al., 2000).

Como metais não essenciais tem-se berílio, cádmio, chumbo, mercúrio, tálio, titânio e urânio que não apresentam funções biológicas. A maioria desses metais pode ser considerada tóxica, embora alguns aparentem ser não tóxicos, mesmo até em altos níveis de exposição (Williams et al., 2000; Gurgel, 2007).

A tabela 3.2 mostra os principais usos industriais e efeitos toxicológicos de alguns dos metais presentes neste trabalho.

Tabela 3.2 Usos comuns e principais efeitos tóxicos de alguns metais.

Metal	Uso industrial	Principais efeitos tóxicos
Alumínio	Ligas de alumínio, chapas metálicas, eletrodomésticos, acondicionamento de alimentos	Exposições ambientais são relativamente atóxicas.
Cobalto	Ligas, tintas e porcelana	Exposições ambientais são relativamente atóxicas.
Manganês	Pesticidas, cerâmica, baterias, aço	Efeitos ao sistema nervoso central
Níquel	Moedas, jóias, ligas, galvanoplastia, baterias	Dermatite. Exposições ambientais são relativamente atóxicas.
Zinco	Baterias, ligas, galvanização, corantes, produtos farmacêuticos	Efeitos gastrointestinais, anemia

FONTE: Adaptado e modificado de Williams et al.; 2000, p. 326.

O artigo 24, do capítulo 4, da resolução CONAMA nº 357 (2005) diz que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água, após o devido tratamento e desde que obedecem as condições, padrões e exigências dispostos nesta resolução e em outras normas aplicáveis. Os padrões para alguns dos íons metálicos presentes em efluentes podem ser observados na tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Padrões de lançamento de efluentes

Parâmetros inorgânicos	Valor máximo
Arsênio total	0,5 mg/L As
Cádmio total	0,2 mg/L Cd
Chumbo total	0,5 mg/L Pb
Ferro dissolvido	15,0 mg/L Fe
Manganês dissolvido	1,0 mg/L Mn
Níquel total	2,0 mg/L Ni
Zinco total	5,0 mg/L Zn

FONTE: Adaptado e modificado da Resolução CONAMA 357 (2005).

Segundo o artigo 16, da portaria 518 do ministério da Saúde, a água potável deve estar em conformidade com o padrão de aceitação de consumo apresentado na tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Padrão de aceitação da água potável para consumo humano

Parâmetro	Valor máximo permitido
Alumínio	0,2mg/L
Ferro	0,3mg/L
Manganês	0,1mg/L
Sódio	200mg/L
Zinco	5mg/L

FONTE: Adaptado e modificado da Portaria 518, Ministério da Saúde (2004)

3.1.1- Cobalto

O cobalto (Co) é um metal branco-acinzentado, de número atômico 27 e massa atômica 58,93g/mol e moderadamente reativo. Apresenta elevados pontos de fusão e

ebulição, 1495°C e 2877°C respectivamente. Apresenta propriedades magnéticas semelhantes ao níquel e ferro.

Os principais números de oxidação do Co são +2 e +3, mas a maioria dos compostos apresenta valência +2 (Alves et al., 2003). O Co é um elemento relativamente raro. Ocorre na crosta terrestre na faixa de 0,001 – 0,002%, onde é encontrado na forma de minérios tais como a cobaltita (CoS_2), linneaíta (Co_3S_4), esmaltita (CoAs_2) e eritrita ($3\text{CoO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) (Merck Index, 1996 apud Alves et al., 2003).

O cobalto é utilizado principalmente na indústria metalúrgica para produção de aço com características especiais de dureza e resistência. Na forma de óxido é utilizado como catalisador na indústria química e de óleos. Na forma de sais é utilizado na indústria de cerâmica como pigmentos (Alves et al., 2003). Na forma metálica, os efeitos tóxicos do cobalto são mais pronunciados nos pulmões, na forma de asma brônquica e fibrose (Alves et al., 2003).

3.1.2- Manganês.

O manganês (Mn) é um metal branco-acinzentado, de número atômico 25 e massa atômica 54,938g/mol e quebradiço. Apresenta elevados pontos de fusão e ebulição, 1244°C e 1962°C respectivamente. É o metal de transição mais abundante após ferro e titânio (Martins et al., 2001).

Apresenta número de oxidação +2, +3, +4, +6 e +7, sendo +2, +3 e +7 os mais comuns. Compostos de Mn^{+2} são solúveis em água, exceto carbonatos e fosfatos. O hidróxido de manganês ($\text{Mn}(\text{OH})_2$) é branco e gelatinoso (Martins et al., 2001).

O manganês é um elemento amplamente distribuído na crosta terrestre, água e atmosfera, como material particulado. Encontra-se sempre na forma ligada, sendo abundantes os óxidos: pirolusita (MnO_2), manganita ($\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e hausmanita (Mn_3O_4), sulfetos, carbonatos e silicatos de manganês. Também está presente em minérios, tal como o minério de ferro (Martins et al., 2001).

O minério de manganês é um recurso natural que ocupa papel importante no Brasil, seja pelas reservas existentes, seja pela essencialidade na produção de ferroligas e aço, para a qual ainda é insumo fundamental. O aspecto de consumo ainda abrange a produção de pilhas eletrolíticas, cerâmicas, ligas especiais e produtos químicos, entre outros (Costa et al., 2001).

De acordo com o artigo 21 da resolução CONAMA N° 20 de 1986, os efluentes de qualquer fonte poluidora somente podem ser lançados, de forma direta ou indireta, nos corpos d'água desde que obedeçam ao limite de 1mg/L para o Mn solúvel.

Excesso de manganês em água causa manchas em utensílios de cozinha e roupas devido à coloração amarelada, além de possuir odor e sabor desagradáveis. Do ponto de vista toxicológico, sabe-se que a exposição ao manganês danifica o funcionamento do sistema nervoso central, podendo causar uma síndrome de Parkinson irreversível, conhecida como manganismo, caracterizada por fraqueza, anorexia, dor muscular, apatia, discurso lento, dificuldades de postura, rigidez, tremor, diminuição do estado mental e movimento lento e desajeitado dos braços e pernas (García-Mendieta et al., 2009).

3.1.3- Níquel.

O níquel (Ni) é um metal duro, branco-prateado, de número atômico 28 e massa atômica 58,68g/mol, maleável e dúctil. Apresenta elevados pontos de fusão e ebulição, 1453°C e 2732°C respectivamente.

Os minerais de níquel são os sulfetos milenita e pentlandita (FeNi_9S_8), que se apresentam associados a outros sulfetos metálicos em rochas básicas, frequentemente acompanhados de cobre e cobalto. Outro mineral é a gamierita ou silicato hidratado de níquel e magnésio que se encontra associado a peridotitos (da Silva, 2001).

O metal é muito usado para proteção de peças metálicas, devido à sua grande resistência à oxidação. Suas principais aplicações são em ligas ferrosas e não-ferrosas para o setor industrial, em material militar, moedas, construção civil e aços especiais como o aço inoxidável. A niquelagem de peças é feita por galvanoplastia, usando banho de sais de níquel principalmente os sulfatos. O óxido de níquel é usado como catalisador em diversos processos industriais (da Silva, 2001).

Sais de níquel apresentam solubilidade significativa em água, sendo encontrados naturalmente em água potável com concentração média de cerca de 2mg/L. Informações disponíveis indicam que o níquel não representa um problema de toxicidade após a ingestão, pois a absorção de alimentos ou água é baixa (Williams et al., 2000).

O efeito mais comum de exposição de níquel é a dermatite. A sensibilidade ao níquel, uma vez adquirida, pode ser persistente. Informações toxicológicas para humanos expostos encontra-se dividida entre duas categorias de efeitos: dermatoses, dermatite

atópica e sensibilização alérgica; e cânceros do pulmão e seios nasais. Efeitos carcinogênicos respiratórios, tais como bronquite e enfisema, também foram observados em exposições ocupacionais (Williams et al., 2000).

3.2- A remoção de metais pesados de efluentes.

Na indústria, o objetivo do controle de poluição das águas é minimizar a geração de contaminantes tóxicos como os metais pesados. Muitos processos industriais envolvem a utilização de metais pesados para chegar ao produto final e seus efluentes devem ser tratados para posterior descarte (Kurniawan et al., 2006).

Efluentes contendo níveis baixos e moderados de metais pesados são frequentemente encontrados em indústrias metalúrgicas, galvanoplastia, mineradoras, produtoras de fertilizantes, de baterias, corantes, químico-farmacêuticas, dispositivos eletrônicos. A contaminação ambiental por metais deve-se principalmente à emissão de efluentes com concentrações relativamente baixas, embora prejudiciais (Kokaoba et al., 2009).

3.2.1 - A drenagem ácida de mina.

A atividade mineradora, se não for bem gerida ou controlada, pode causar danos ambientais em potencial, principalmente no que diz respeito à contaminação de lençóis freáticos e a água que não estão distantes das atividades de mineração. A contaminação dos ecossistemas aquáticos representa riscos à saúde humana que pode estar exposta a ela, bem como à vida aquática local (Mamba et al., 2009).

A drenagem ácida de mina (DAM) é um dos aspectos ambientais mais graves associados à mineração. Ela consiste em uma solução ácida, gerada quando minerais sulfetados presentes em resíduos de mineração são oxidados em presença de água. A matéria orgânica presente nos resíduos de mineração pode retardar a formação da DAM, pois além de competir com os sulfetos pelo oxigênio, a matéria orgânica ao se oxidar produz gás carbônico e expulsa o oxigênio dos poros dos resíduos (Dayube et al., 2004).

Águas com carga elevada de metais, de sólidos dissolvidos e em suspensão, águas de processamento de minérios e águas com pH abaixo de 4, em geral, são caracterizadas como efluentes. As águas de mina que compreendem águas das operações de

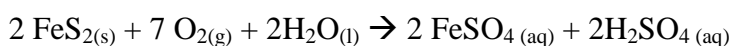
desaguamento, drenagens de galerias de minas subterrâneas e de minas a céu aberto, drenagens de pilhas de estoque e de resíduos, de barragens de rejeitos e de outros dispositivos de contenção e águas do processo, em geral, são caracterizadas como tal (de Castro et al., 2006).

A poluição da água por descarte de efluente de mineração é uma das formas mais severas de poluição ambiental. O fenômeno é significativo tanto para minas em operação quanto para minas desativadas. Segundo Jarvis (2000), os impactos causados pelas águas de minas em ambientes aquáticos são visíveis e muitas vezes podem causar:

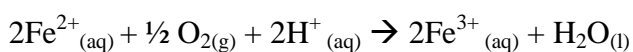
- Degradação química, geralmente com elevadas concentrações de metais e pH baixo.
- Empobrecimento ecológico, em alguns casos tornando os cursos d'água sem vida.
- Impactos estéticos, devido à deposição de ocre rico em ferro, cuja coloração e turbidez geram uma aparência desagradável ao corpo d'água.
- Abastecimento de água ameaçado, onde o descarte de efluente está acima do ponto de captação.

A DAM produz efluentes ácidos carregados de metais, muitas vezes excedendo os limites aceitos pela legislação ambiental de diferentes países o que acarreta consequências irreversíveis ao meio ambiente. A toxicidade ambiental associada à alta concentração de metais dissolvidos e ao meio ácido gerado. Os metais são liberados por diversos mecanismos, entre eles a oxidação direta de sulfetos metálicos pelo ar e pelo íon Fe^{3+} e pelo aumento da solubilidade de metais não-sulfetados em meio ácido (Ferreira, 2010).

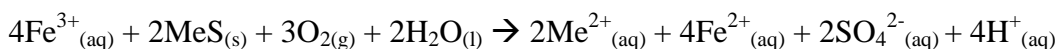
O processo de oxidação da pirita (FeS_2), responsável pelo início do processo de DAM, em presença de bactérias, pode ser representado pela reação química:



O íon $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$ pode ser oxidado a $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$ em presença de bactérias:



Os íons $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ provocam a oxidação dos sulfetos metálicos presentes no rejeito ou no minério:



Onde Me representa um metal, como Zn, Cu, Ni, Co, Mn, Ca, entre outros.

A dissolução dos minerais deve-se à ação de íons H^{+} aliada ao caráter oxidante do Fe^{3+} . Metais e elementos traço podem estar associados a sulfetos no minério e/ou resíduos de mineração. A drenagem ácida associada à oxidação desses minerais pelo $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ pode remobilizar essas substâncias, muitas das quais são tóxicas (de Castro et al., 2006).

A ocorrência da DAM tem sido relatada em minas de ouro, carvão, cobre, zinco, urânio, entre outros, bem como na disposição inadequada dos resíduos destas operações. É de fundamental importância, para a prevenção e minimização da DAM, evitar que as superfícies de rejeitos e/ou estéreis que contém minerais sulfetados fiquem expostas à condições oxidantes em presença de água (Murta, 2006).

3.2.2 – Principais técnicas de remoção de metais em efluentes

As principais técnicas utilizadas para redução da quantidade de íons de metais pesados em efluentes são a precipitação, troca iônica, adsorção com carvão ativado, separação por membrana, osmose reversa e métodos eletrolíticos. Esses métodos são limitados, pois envolvem altos custos para implantação e operacionais (Kumar et al., 2006; Kokaoba et al., 2009).

A adsorção é uma das alternativas promissoras neste propósito, especialmente utilizando adsorventes de baixo custo, como resíduos agrícolas, materiais argilosos, zeólita, biomassas e resíduos de processamento de pescados (Kokaoba et al., 2009).

Recentemente, a pesquisa por materiais adsorventes de baixo custo com capacidade de remoção de metais tem sido intensificada. O bagaço de cana de açúcar, como subproduto da agroindústria, enquadra-se como material de baixo custo devido à sua abundância e necessidade de pouco processamento.

3.3 – O bagaço de cana-de-açúcar.

No Brasil, a produtividade média da cana-de-açúcar para a safra de 2011/2012 está estimada em 69.824kg/ha, 9,8% menor que a da safra 2010/2011, que foi de 77.446kg/ha. A diminuição da safra deste ano está ligada a diversos fatores, principalmente ao clima. Outros fatores que reforçam a queda de produtividade são a falta de renovação dos canaviais no momento adequado, a diminuição na quantidade de insumos aplicados devido a descapitalização dos produtores menores e a utilização da mecanização da colheita, que acelera a necessidade de renovação do canavial. A previsão total de cana moída na safra 2011/2012 é de 588,915 milhões de toneladas. Para a produção de açúcar estão previstos 48,95% e o restante será utilizado para a produção de etanol. Em média, são produzidos 280kg de bagaço por tonelada de cana-de-açúcar (CONAB, 2011).

3.3.1 - A composição do bagaço de cana de açúcar.

O bagaço da cana de açúcar é o subproduto fibroso resultante da moagem da cana de açúcar. Esse resíduo agrícola representa uma fonte abundante, barata e prontamente disponível de biomassa lignínica celulósica renovável (Karnitz, 2007). Ao sair da moenda, o bagaço tem aproximadamente 30% de massa da cana e uma umidade em torno de 50% (Silva et al., 2007; Pereira, 2008).

A composição química do bagaço varia de acordo com diversos fatores, dentre eles, o tipo de cana, o tipo de solo, as técnicas de colheita e até o manuseio. A tabela 3.5 mostra a composição média característica do bagaço de cana, onde fibra é a matéria seca e insolúvel em água e briax é a medida de sólidos solúveis em água (Silva et al., 2007).

Tabela 3.5 - Composição média do bagaço de cana-de-açúcar

Composição química média	
Carbono	39,7 - 49%
Oxigênio	40 - 46%
Hidrogênio	5,5 - 7,4%
Nitrogênio e cinzas	0 - 0,3%
Propriedades físico-químicas	
Umidade	50%
Fibra	46%
Briax	2%
Impurezas minerais	2%
Composição média da fibra do bagaço de cana-de-açúcar	
Celulose	26,6 - 54,3%
Hemicelulose	14,3 - 24,4%
Lignina	22,7 - 29,7%

FONTE: Silva et al., 2007.

A tabela 3.6 mostra a composição típica do bagaço de cana-de-açúcar proveniente de várias regiões do mundo.

Tabela 3.6 - Composição química aproximada do bagaço de cana integral de várias regiões do mundo em % (calculado considerando a base seca)

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

FONTES: Machado, 2000 apud Pereira, 2008

3.3.2 - Celulose.

A celulose, principal componente da parede celular da fibra, é um polissacarídeo linear de alto peso molecular constituído por um único tipo de unidade repetitiva, a celobiose (derivada da condensação da D-glicose ($C_6H_{12}O_6$)) (Pereira, 2008) representada na figura 3.1.

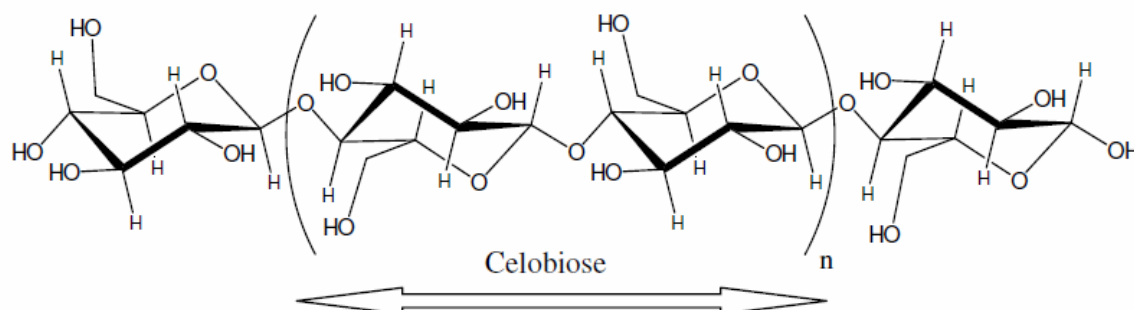


Figura 3.1 – Estrutura química da celulose, em destaque a celobiose.

A estrutura molecular concede à celulose algumas propriedades características, tais como a sua hidrofiliabilidade, quiralidade, degradabilidade e vasta variabilidade química devido à alta reatividade de seus grupos hidroxila formando ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares promovendo assim um arranjo cristalino altamente regular da cadeia polimérica. Estes grupos estão presentes em abundância na cadeia polimérica da celulose, sendo que cada unidade de glicose contém uma hidroxila primária e duas secundárias. As microfibrilas são feixes de moléculas de celulose agregadas, que em

conjunto formam as fibras celulósicas, o que confere à estrutura uma alta resistência a tração e insolubilidade para a grande maioria dos solventes (Pereira, 2008; Gusmão, 2011).

3.3.3 – Hemicelulose

A hemicelulose é uma mistura de polissacarídeos de baixo peso molecular. Em sua constituição destacam-se principalmente as hexoses, como a D-manose, D-galactose, D-glicose, e as pentoses, como D-xilose e D-arabinose. As estruturas dos principais componentes da hemicelulose podem ser observadas na figura 3.2.

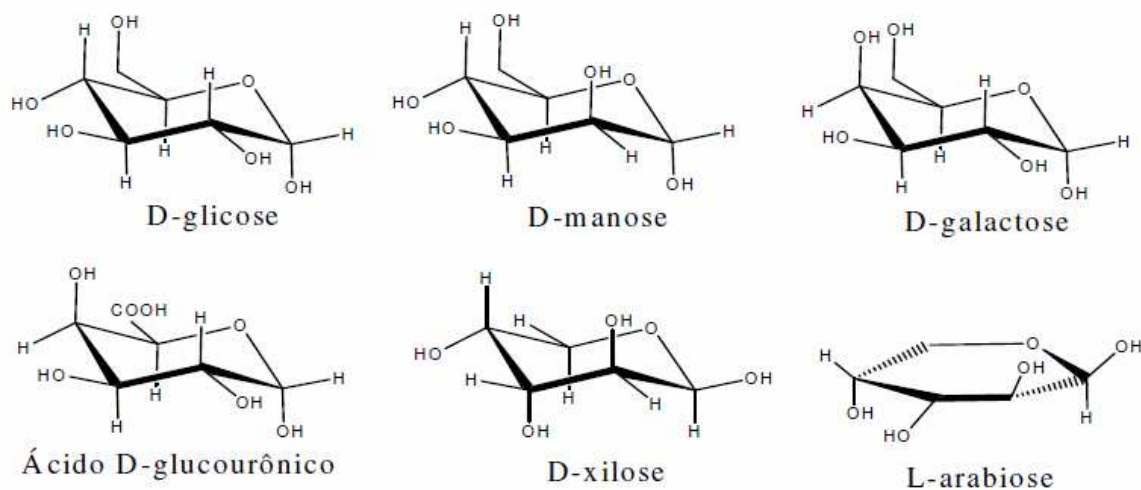


Figura 3.2 – Principais monossacarídeos que compõe a hemicelulose.

O teor e proporção destes monossacarídeos variam de acordo com a espécie e conferem diferentes características. A hemicelulose é o componente responsável pela biodegradação, absorção de umidade e degradação térmica da fibra vegetal (Karnitz, 2007; Gusmão, 2011).

3.3.4 - Lignina

A lignina é um polímero tridimensional amorfo, e é o segundo maior componente da matéria vegetal com a função de proporcionar rigidez e resistência. O peso molecular

das ligninas naturais é supostamente muito elevado, mas impossível de ser determinado devido à degradação que ocorre quando a lignina é separada da celulose (Karnitz, 2007).

A lignina não é uma substância química definida, mas sim uma classe de compostos correlatos. Assim, sua macromolécula não pode ser descrita como uma simples combinação de algumas unidades monoméricas. É bem aceito o fato da lignina originar da polimerização dehidrogenativa dos seguintes precursores primários: álcool trans-coniferílico, álcool trans-sinapílico e, mais raramente, álcool trans-cúmarico (Pereira, 2008). Os precursores da lignina estão representados na figura 3.3.

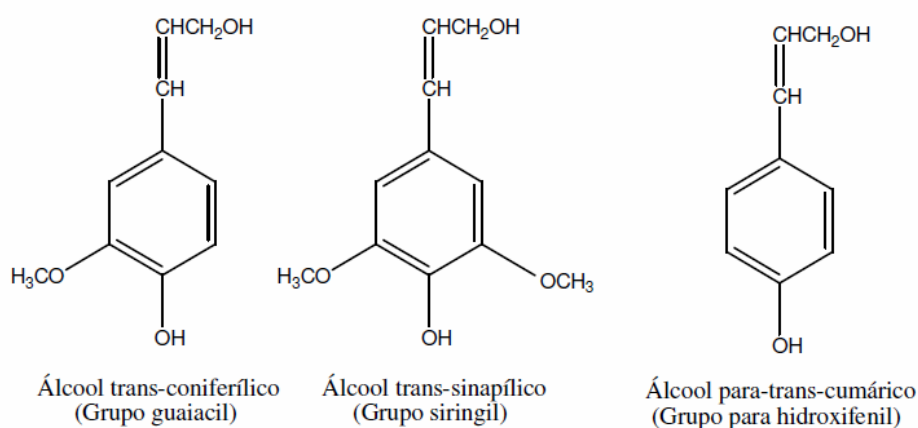


Figura 3.3 – Principais monômeros precursores da lignina.

As posições reativas onde pode ocorrer polimerização são indicadas pelos átomos ligados aos hidrogênios onde formam radicais estáveis, o que fornece cinco posições reativas para o álcool trans-coniferílico e uma a menos para o álcool trans-sinapílico (Pereira, 2008). As características estruturais da lignina se mantêm em todas as espécies, a figura 3.4 mostra a estrutura esquemática da lignina proposta por Nimz em 1974 (Gurgel, 2007).

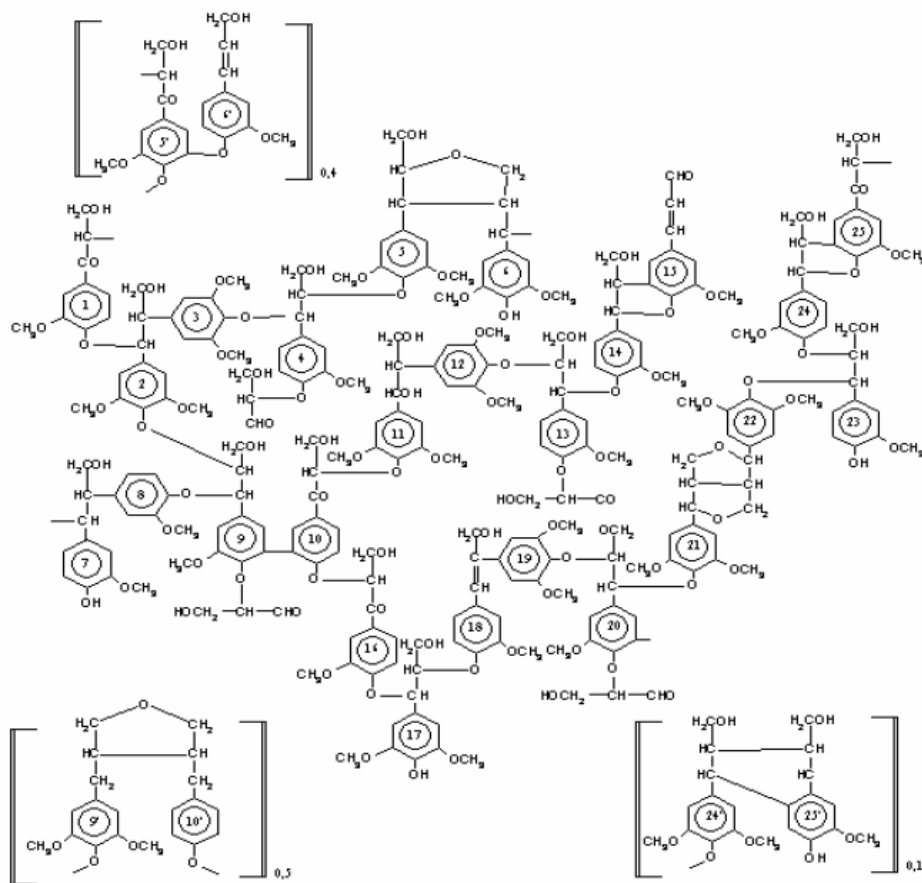


Figura 3.4 – Estrutura esquemática reduzida da lignina, os três precursores básicos e as suas proporções.

Fonte: Nimz,1974 apud Gurgel, 2007, p.24

3.4 – Os materiais adsorventes.

A utilização do bagaço de cana-de-açúcar como matéria-prima para diferentes rotas sintéticas de materiais adsorventes tem sido amplamente estudada pelo grupo de pesquisa LQOA da UFOP em Ouro Preto – MG. O grupo produziu materiais adsorventes com diferentes características e propriedades introduzindo diferentes grupos funcionais ao bagaço com a finalidade de estudar a adsorção de metais pesados, corantes e oxiânions.

Modificações com anidridos cíclicos, tal como anidrido succínico, anidrido maléico, ftálico, ocorrem não apenas nas fibras celulósicas, mas também nas ligninas e hemiceluloses (Pereira, 2008).

A modificação do bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico foi estudada por Karnitz (2007) e a figura 3.5 mostra rotas de introdução de grupos carboxilato ($-COO^-$) a partir da esterificação dos componentes do bagaço.

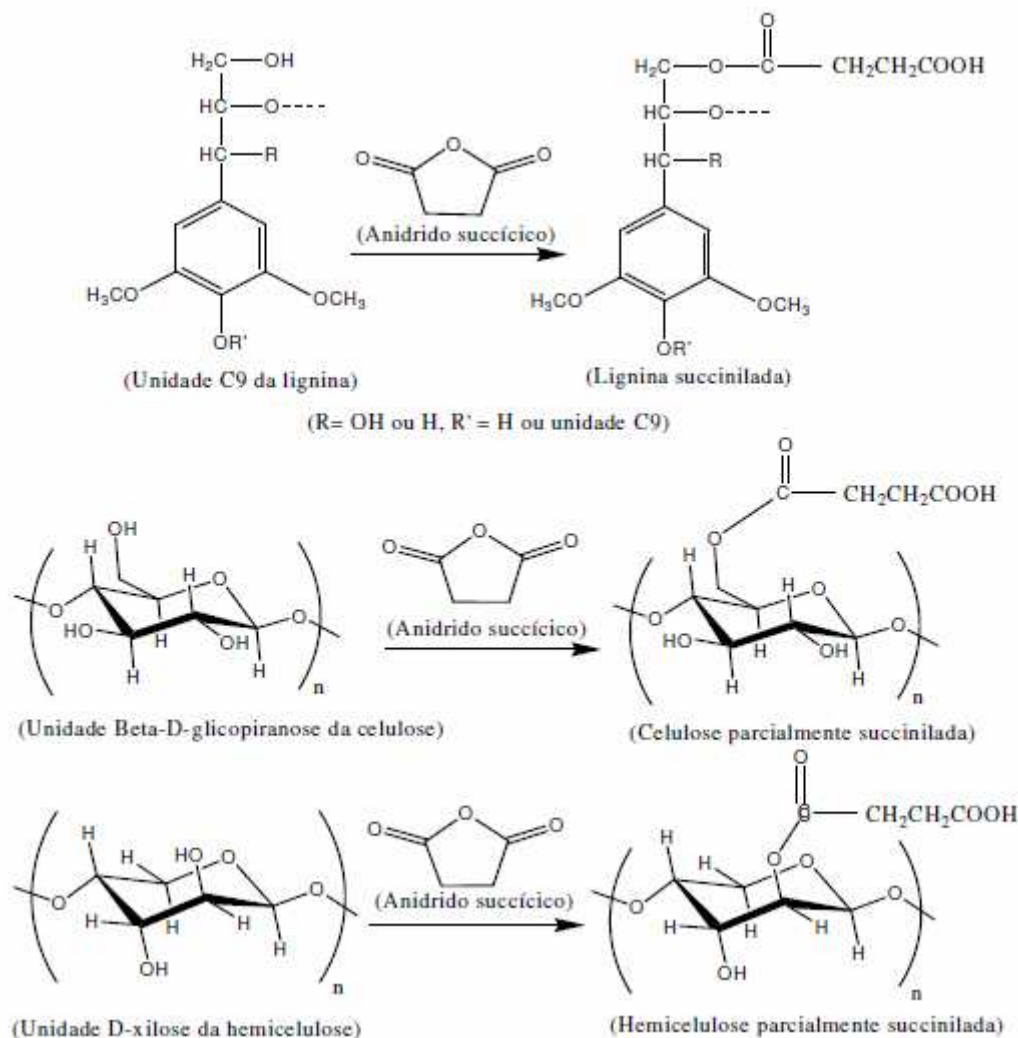


Figura 3.5 – Rotas sintéticas de introdução do grupo carboxilato em celulose, lignina e hemicelulose via esterificação a partir do anidrido succínico.

Fonte: Pereira, 2008, p.41

Estudos de adsorção de metais foram realizados utilizando o bagaço de cana-de-açúcar modificado com anidrido succínico (BAS). A capacidade de adsorção para íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} foi estudada por Gurgel et al. (2008) e de íons Zn^{2+} (Pereira et al., 2009) e mostrou capacidade máxima de adsorção para BAS igual a 185,2; 212,8; 416,7 e 125mg/g respectivamente, para os cátions citados.

O número de funções ácido carboxílico foi o fator determinante na capacidade de adsorção do material. Segundo Gurgel et al. (2008), a eficiência de adsorção dos cátions metálicos é proporcional ao número de grupos ácido carboxílico introduzidos. (Gusmão, 2011).

Uma classe de substâncias de ácidos aminopolicarboxílicos tornou-se reconhecida como excelentes agentes quelantes e o composto mais importante deste grupo é o ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA), representado na figura 3.6.

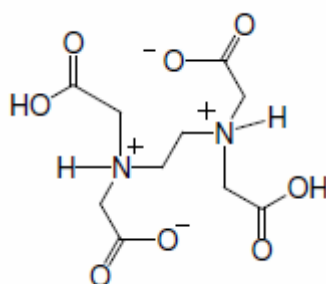


Figura 3.6 – Ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA)

Os dois grupos de anidridos na estrutura do dianidrido do EDTA (EDTAD) podem reagir com os grupos hidroxila presentes na fibra do bagaço e então os grupos quelantes são introduzidos quimicamente para complexar cátions metálicos como apresentado na figura 3.7. Estes grupos quelantes são os ácidos carboxílicos e aminas. Ambos possuem alta afinidade para formação de complexos e são freqüentemente usados para remover ou concentrar íons metálicos (Yu et al., 2008; Pereira, 2008).

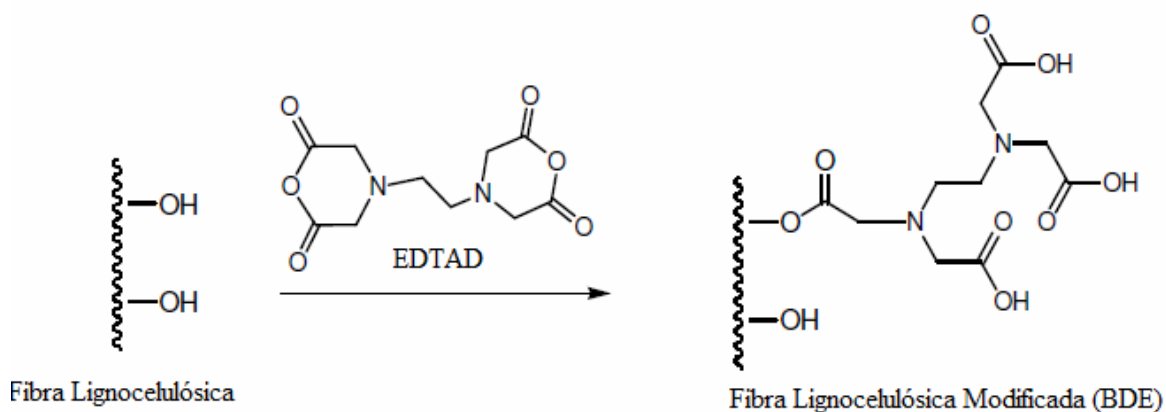


Figura 3.7 – Rota sintética para introdução de grupos quelantes (EDTA) ao bagaço de cana-de-açúcar.

O bagaço de cana-de-açúcar modificado com dianidrido de EDTA (BDE) possui funções carboxilato e aminas terciárias, o que aumenta a capacidade de adsorção de metais. Karnitz et al (2009) e Pereira et al (2009) estudaram a capacidade de adsorção de íons Cu^{2+} e Zn^{2+} utilizando BDE, cuja adsorção máxima foi de 105,3 e 66,7mg/g respectivamente. O material BDE apresenta uma capacidade de adsorção de metais significativa, mesmo em pH mais baixos (entre 2-4), um diferencial com relação ao outro material sintetizado. Porém, em pHs mais elevados, o BAS apresenta maior capacidade de remoção de metais.

Os materiais anteriormente relatados, BAS e BDE, possuem cargas negativas devido aos grupos carboxilato presentes em sua estrutura. Estas cargas fazem com que os materiais possam ser ótimos agentes removedores de cátions em solução aquosa e em efluentes. As rotas sintéticas para obtenção de BAS e BDE serão descritas em detalhes posteriormente.

3.5 – Adsorção

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

A finalidade para uso industrial de adsorventes geralmente é separar e/ou purificar uma determinada espécie química, mas também encontram aplicação em processos de pré-concentração. A maioria dos adsorventes são materiais altamente porosos e a adsorção ocorre primeiramente nas paredes dos poros ou nos sítios específicos dentro da partícula. A retenção seletiva ocorre devido a diferenças no peso molecular, forma, ou polaridade do cátion metálico a ser removido (Pereira, 2008).

A adsorção pode ser física ou química. A adsorção física tem caráter reversível, pois nela não ocorre alteração da natureza das espécies envolvidas tendo caráter não específico. Na adsorção química, ou quimissorção, as moléculas ou átomos se unem à superfície do adsorvente por ligações químicas. Neste tipo de adsorção, ligações químicas são rompidas e formadas por um processo irreversível. Esse tipo de adsorção é específico e depende da natureza das espécies envolvidas para que o processo de adsorção ocorra ou não (Karnitz, 2007).

3.5.1 – Modelos cinéticos

O estudo da cinética química inclui um monitoramento cuidadoso das condições experimentais que influenciam a velocidade de uma reação química e, portanto, ajudam a atingir o equilíbrio em um tempo razoável. Informações obtidas com tais estudos mostram o possível mecanismo de adsorção e os diferentes estados de transição até a formação do complexo adsorvente-adsorvato e ajudam a desenvolver modelos matemáticos apropriados para descrever as interações (Sen Gupta et al., 2011).

Um adsorvente ideal para controle ambiental não deve apenas possuir uma grande capacidade de adsorção, mas também uma taxa de adsorção rápida. A taxa de adsorção é outro fator importante para seleção do material, e como o estudo cinético é quem fornece a taxa de velocidade de adsorção do material e informações sobre fatores que influenciam essa taxa, este se torna um importante fator a ser estudado (Gusmão, 2011).

3.5.1.1 – Modelo cinético de pseudo-primeira ordem.

A equação Langergren é o exemplo mais antigo conhecido para descrever a taxa de adsorção em sistemas líquidos. O modelo assume que a taxa de variação de captação do soluto com o tempo é diretamente proporcional à diferença entre a quantidade adsorvida no equilíbrio e a quantidade adsorvida em qualquer tempo (Shawabkeh et al., 2003). A reação de pseudo-primeira ordem está representada na equação 3.1.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (3.1)$$

Em que k_1 (min^{-1}) é a constante de velocidade da pseudo-primeira ordem, q_e (mg/g) é a quantidade de metal adsorvido no equilíbrio, q_t (mg/g) é a quantidade de metal adsorvido em um determinado tempo e t (min) é o tempo.

Integrando a equação 3.1, com condições iniciais de $q_t = 0$ e $t = 0$ e $q_t = q_t$ e $t = t$, obtendo-se a equação 3.2.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3.2)$$

Em que q_e e q_t são os valores da quantidade adsorvida por unidade de massa em equilíbrio e, a qualquer momento t .

Os valores de k_1 podem ser obtidos a partir da inclinação da curva linear de $\ln(q_e - q_t)$ versus t . É necessário saber o valor de q_e para o cálculo dos dados experimentais. Determinar com precisão q_e é uma tarefa difícil, porque em muitas interações adsorvato-adsorvente, a quimissorção torna-se muito lenta com o decorrer do tempo e é difícil verificar se o equilíbrio é alcançado ou não. Em tais casos, uma aproximação tem que ser feita sobre o q_e introduzindo um elemento de incerteza nos cálculos. É possível que a quantidade adsorvida mesmo depois de um longo tempo de interação (considerado como equivalente a de equilíbrio) ainda é sensivelmente menor do que a quantidade real de equilíbrio (Sen Gupta et al., 2011).

O valor de k_1 depende da concentração inicial do adsorbato que varia de um sistema para outro. Ela geralmente diminui com o aumento inicial concentração de adsorbato. Ao considerar a influência do pH e da temperatura sobre o valor K_1 , a estimativa é que a taxa de adsorção não pode ser calculada apenas quando os dados de equilíbrio estão à disposição (Sen Gupta et al., 2011).

Além disso, na maioria dos casos a equação de primeira ordem de Langergren não se ajusta bem para toda a faixa de tempo e geralmente é aplicável apenas para os 20-30 minutos iniciais do processo de adsorção (Pino, 2005).

3.5.1.2 – Modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

O modelo de pseudo-segunda ordem baseia-se também na capacidade de sorção do sorvente. Ao contrário do modelo descrito em 3.5.1.1, este modelo prediz o comportamento cinético sobre toda a faixa de tempo de adsorção (Pino, 2005).

A cinética de pseudo-segunda ordem pode ser calculada a partir da equação 3.3.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3.3)$$

Em que k_2 (min^{-1}) é a constante de velocidade da pseudo-segunda ordem, q_e (mg/g) é a quantidade de metal adsorvida no equilíbrio, q_t (mg/g) é a quantidade de metal adsorvida em um determinado tempo e t (min) é o tempo.

Separando as variáveis de integração e integrando a equação 3.3 nas condições iniciais de $q_t = 0$ e $t = 0$ e $q_t = q_t$ e $t = t$, teremos a equação 3.4.

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (3.4)$$

A equação 3.4 é a equação integrada para uma reação de segunda ordem, podendo ser linearizada para obtenção da equação 3.5.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3.5)$$

Se a cinética de pseudo-segunda ordem for aplicável, um gráfico de (t/q_t) versus t deve mostrar uma relação linear e o valor da constante k_2 foi obtido a partir do coeficiente linear da reta.

O valor de k_2 muitas vezes depende das condições operacionais aplicadas, ou seja, da concentração inicial de metal, do pH, da temperatura, da agitação, etc. O modelo prevê que a razão entre o tempo e a quantidade adsorvida deve ser linear em função do tempo. Sendo assim, quanto maior for a concentração de adsorvato, mais tempo é necessário para se atingir o equilíbrio e por sua vez, menor será o valor de k_2 (Sen Grupta et al., 2011).

A equação de pseudo-segunda ordem também tem sido interpretada como um tipo especial de cinética de Langmuir. Nesta linha de raciocínio assume-se que a concentração de adsorvato é constante no tempo e que o número total de sítios de ligação depende da quantidade de adsorvato adsorvido em equilíbrio. Uma das vantagens da equação de pseudo-segunda ordem para estimativa de valores de q_e é a sua pequena sensibilidade à influência dos erros aleatórios experimentais (Sen Grupta et al., 2011).

3.5.2 – Isotermas de adsorção.

A explicação termodinâmica do fenômeno de adsorção é a existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente. Quando as forças moleculares de atração entre o soluto e o adsorvente forem maiores que as forças entre o soluto e o solvente, o soluto será adsorvido na interface superficial do adsorvente (Pereira, 2008).

Existem vários tipos de isothermas, e é possível identificar o tipo de interação entre o adsorvente e o adsorvato pelo formato observado no gráfico de q_e versus C , onde q_e é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de adsorvente e C é a concentração do soluto na fase fluida. A figura 3.8 mostra formas típicas de diferentes tipos de isothermas.

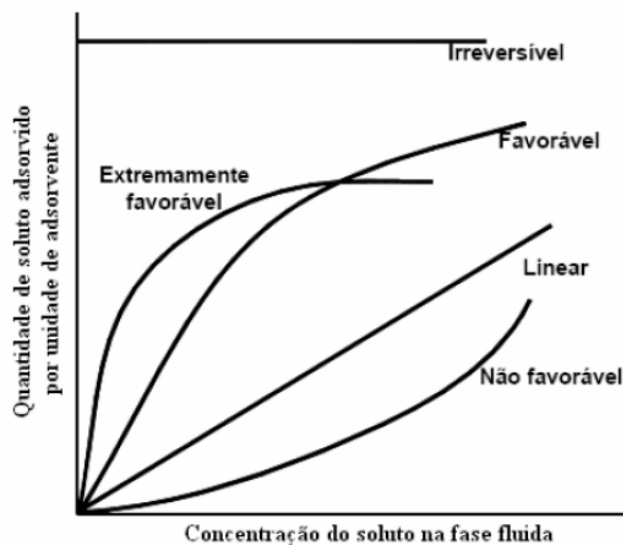


Figura 3.8 – Formas típicas de isothermas.

Fonte: Gusmão, 2011, p.30.

A *isoterma linear* corresponde a uma partição constante do soluto entre a solução e o adsorvente. São favorecidas por substratos porosos flexíveis e regiões de diferentes graus de solubilidade para o soluto. Nas *isothermas favoráveis* observa-se uma diminuição da disponibilidade dos sítios de adsorção quando a concentração de soluto aumenta, pois uma força de atração relativamente alta na superfície do adsorvente é obtida a uma baixa concentração. Em alguns casos podem ser *isothermas extremamente favoráveis* e em caso limite têm-se a *isoterma irreversível* na qual a quantidade adsorvida independe da concentração. Existem ainda as *isothermas não favoráveis*, nas quais a adsorção é inicialmente baixa e se eleva com o aumento da concentração de soluto, pois a interação entre o adsorvato e a camada adsorvida é maior que a adsorção com a superfície do adsorvente (Pereira, 2008).

3.5.2.1 – Isotermas de Langmuir.

O modelo de Langmuir prevê a formação de monocamada na superfície do material adsorvente e a energia de adsorção independe da superfície do material. O modelo considera ainda que os sítios de adsorção envolvidos no processo são uniformes e isolados e que as moléculas adsorvidas não sofrem interação mútua e podem ser adsorvidas até que todos os sítios existentes na superfície do material adsorvente sejam ocupados (Guedes, 2004).

Portanto, no equilíbrio, o ponto de saturação é atingido quando não pode mais ocorrer adsorção. A adsorção ocorre em sítios específicos e homogêneos na superfície do adsorvente (Gusmão, 2011). A formação da monocamada depende da suposição que as forças intermoleculares diminuem com a distância e com isso só deve ocorrer uma única camada de soluto adsorvido (Özcan et al., 2004).

A equação 3.6 descreve o modelo de Langmuir onde q_e (mg/g) é a concentração de adsorvato na superfície do adsorvente em equilíbrio, Q_{max} é a capacidade máxima de adsorção da fase sólida, b é a constante de energia relacionada ao calor de adsorção e C_e (mg/L) é a concentração do adsorvato na fase líquida em equilíbrio.

$$q_e = Q_{max} \left[\frac{bC_e}{(1 + bC_e)} \right] \quad (3.6)$$

Linearizando a equação 3.6, obtém-se a equação 3.7.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_{max}} + \frac{1}{Q_{max}bC_e} \quad (3.7)$$

A isoterma de Langmuir pode ser obtida a partir de um gráfico linear da razão entre as concentrações de adsorvato na fase líquida e sólida (C_e/q_e) versus a concentração de adsorvato na fase líquida (C_e). Os valores de Q_{max} e b podem ser obtidos a partir dos coeficientes angular e linear da reta.

3.5.2.2 – Isotermas de Freundlich.

A isoterma de Freundlich é aplicada a superfícies heterogêneas, utilizando esta equação uma possibilidade infinita de adsorção pode ocorrer (Allen et al., 2004). A isoterma de Freundlich é uma equação exponencial e assume que o aumento da concentração de adsorvato ocorre o aumento da concentração de adsorvato na superfície adsorvente (Allen et al., 2003).

A equação 3.8 representa a expressão da isoterma de Freundlich, onde q_e (mg/g) representa a quantidade de adsorvato presente na fase sólida no equilíbrio, C_e (mg/g) é a quantidade de soluto presente na solução em equilíbrio, K_F ((mg/g).(L/mg)^{1/n}) é o indicador da capacidade de adsorção e n é a intensidade de adsorção.

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (3.8)$$

A equação de Freundlich pode ser linearizada, equação 3.9, e os valores das constantes K_F e $1/n$ são calculados pelo intercepto e a inclinação do gráfico de $\ln q_e$ versus $\ln C_e$.

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3.9)$$

4- Materiais e métodos

4.1- Materiais

Os reagentes anidrido succínico (AS), anidrido acético (AA), Piridina (Pi), hidróxido de sódio (NaOH), etilenodiaminotetraacetato diácido dissódico (EDTA dissódico), bicarbonato de sódio (NaHCO₃) e o óxido de zinco (ZnO) foram adquiridos da VETEC[®] (Brasil). A N,N'-dimetilformamida (DMF) de grau cromatográfico foi adquirida da TEDIA[®]. O éter etílico (Et₂O), o hexano, o diclorometano, o ácido acético, o cloreto de sódio (NaCl) e a acetona ((CH₃)₂CO) foram adquiridos da SYNTH[®]. O cloreto de amônio (NH₄Cl) foi adquirido da CROMOLINE[®]. O sulfato de sódio anidro (Na₂SO₄), o ácido clorídrico (HCl) e o cloreto de cobalto II (CoCl₂.6H₂O) foram adquiridos da MERCK[®]. O cloreto de manganês II (MnCl₂.4H₂O), o cloreto de níquel II (NiCl₂.6H₂O) e negro de eriocromo T foram adquiridos da ECIBRA[®]. O etanol 95% (EtOH) foi adquirido da CINÉTICA[®]. O hidróxido de amônio (NH₄OH) foi adquirido da REAGEN[®]. A murexida foi adquirida da RIEDEL-DE-HAEN[®].

Alguns reagentes necessitaram de purificação prévia, sendo eles a piridina e a dimetilformamida. O processo de purificação esta descrito no item 4.1.1. Os demais reagentes, foram utilizados na forma em que estavam disponíveis.

4.1.1- Purificação de solventes e reagentes

4.1.1.1- Piridina

Foram colocados 1200mL de piridina e 50g de NaOH em um balão de fundo redondo. Deixou-se a mistura sob refluxo por uma noite. Em seguida, destilou-se a piridina e armazenou-se em balões de fundo redondo menores contendo NaOH anidro como realizado por Gurgel (2007).

4.1.1.2 – Dimetilformamida

A DMF foi tratada com peneira molecular do tipo 4A MERCK por uma noite. Em seguida foi destilada à pressão reduzida e armazenada em frasco âmbar e lacrados para evitar contato com a umidade como realizado por Gurgel (2007).

4.1.2- Síntese do dianidrido de EDTA

Esta síntese foi realizada de acordo com Karnitz (2007) utilizando EDTA dissódico e anidrido acético.

Na primeira parte desta síntese, foram dissolvidos 100g de EDTA dissódico em aproximadamente 1300mL de água destilada. A mistura foi colocada sob agitação e foram adicionados 50mL de HCl concentrado gradativamente para observar a precipitação do EDTA tetraácido. Em seguida, o EDTA foi filtrado à vácuo e lavado com etanol 95% e éter etílico, seco em estufa a 105°C por 2 horas e deixado em um dessecador para resfriar.

Na segunda parte da síntese, foi montado um sistema contendo um balão de fundo redondo acoplado a um condensador de bolas sob um agitador magnético com aquecimento onde foi colocado um banho de óleo a 65°C. No balão, foram adicionados 54g de EDTA tetraácido, 93mL de piridina anidra e 72mL de anidrido acético, nesta ordem. Ainda no balão, foi colocada uma barra magnética. O sistema balão/condensador foi colocado no banho de óleo e o agitador foi ligado em baixa velocidade. Após a estabilização da temperatura em 65°C, o sistema foi deixado sob agitação por 24 horas. Em seguida, o produto foi filtrado à vácuo e lavado com anidrido acético e éter etílico. O dianidrido foi seco em estufa à 90°C por aproximadamente 20 minutos e armazenado em um recipiente fechado com parafilme em um dessecador.

4.1.3- Matéria-prima para o material adsorvente.

O bagaço de cana-de-açúcar utilizado para síntese dos materiais adsorventes foi proveniente de uma loja que comercializa garapa (caldo de cana) em Ouro Preto, Minas Gerais, Brasil.

4.1.4- Amostra de drenagem ácida de mina.

A amostra de drenagem ácida de mina é proveniente de um complexo de mineração e beneficiamento de urânio em fase de descomissionamento e fechamento localizado na cidade de Poços de Caldas, Minas Gerais, Brasil.

4.1.5- Soluções para titulação de complexação.

4.1.5.1- Solução padrão de zinco

Colocou-se aproximadamente 1g de óxido de zinco (ZnO) em um cadinho de porcelana. O conjunto foi colocado em uma mufla à temperatura de 600°C para calcinação do óxido por 2 horas e, em seguida, colocado em um dessecador para resfriar. Foi pesado 0,800g de ZnO, dissolvido em HCl 1:1 e transferido para um balão volumétrico de 1000mL, cujo volume foi completado com água mili-Q. A solução de concentração 9,83mmol/L, foi armazenada em frasco âmbar.

4.1.5.2- Solução padrão de EDTA

Pesou-se 1,120g de EDTA dissódico em um béquer de 100mL, dissolveu-se o sal em água mili-Q e transferiu-se a solução para um balão volumétrico de 1000mL. O volume do balão foi completado com água mili-Q e a solução de concentração 3mmol/L foi armazenada em frasco âmbar de polietileno. A solução foi padronizada utilizando-se a solução de ZnO (9,83mmol/L).

4.1.5.3- Solução tampão pH=10 (NH₄Cl/NH₄OH)

A solução tampão foi preparada pesando-se 9,73g de NH₄Cl em um béquer de 100mL e dissolvendo-o em água mili-Q. A solução foi transferida para um balão volumétrico de 1000ml, foram adicionados 65mL de NH₄OH e o volume foi completado com água mili-Q. A solução foi transferida para um béquer de 2000mL e o pH=10 foi ajustado com HCl concentrado sob agitação com o auxílio de um pHmetro. A solução foi armazenada em um frasco âmbar sob refrigeração.

4.1.5.4- Soluções estoque dos íons metálicos

4.1.5.4.1- Cobalto (II)

Em um béquer de 100mL pesou-se 4,04g de CoCl₂.6H₂O e dissolveu-se o sal com água mili-Q. A solução foi transferida para um balão volumétrico de 1000mL e o volume completado com água mili-Q. A solução de concentração 1000mg/L de Co²⁺ foi armazenada em frasco âmbar de vidro. As soluções de cobalto foram padronizadas utilizando a solução de EDTA 3mmol/L.

4.1.5.4.2- Manganês (II)

Em um béquer de 100mL pesou-se 3,60g de MnCl₂.4H₂O e dissolveu-se o sal com água mili-Q. A solução foi transferida para um balão volumétrico de 1000mL e o volume completado com água mili-Q. A solução de concentração 1000mg/L de Mn²⁺ foi armazenada em frasco âmbar de vidro. As soluções de manganês foram padronizadas utilizando a solução de EDTA 3mmol/L.

4.1.5.4.3- Níquel (II)

Em um béquer de 100mL pesou-se 4,05g de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e dissolveu-se o sal com água mili-Q. A solução foi transferida para um balão volumétrico de 1000mL e o volume completado com água mili-Q. A solução de concentração 1000mg/L de Ni^{2+} foi armazenada em frasco âmbar de vidro. As soluções de níquel foram padronizadas utilizando a solução de EDTA 3mmol/L.

4.2- Métodos

4.2.1- Preparo do bagaço de cana-de-açúcar

Primeiramente o bagaço de cana de açúcar foi seco ao sol e em seguida em estufa por 24 horas. Em seguida foi moído e peneirado utilizando um sistema de peneiras de 10, 20, 45, 60, 100 e 200 MESH. As frações entre 60 e 100 MESH e superiores a 200 MESH foram separadas, lavadas com água destilada sob aquecimento a 70°C e em seguida com álcool etílico 95% para eliminação de açúcares residuais. Para remoção de compostos orgânicos solúveis, as frações de bagaço foram lavadas em um sistema de soxhlet com hexano:etanol (1:1) durante 4 horas. O material foi seco em estufa a 90°C por 2 horas e armazenado em dessecador (Gurgel et al., 2009; Pereira et al., 2009).

4.2.2- Síntese dos materiais BAS1 e BAS2.

A fração entre 60 e 100 Mesh de bagaço de cana-de-açúcar foi utilizada para síntese do material BAS1, bem como a fração superior a 200 Mesh foi utilizada na produção de BAS2. Desta forma, os materiais produzidos possuem granulometria diferentes, possibilitando a realização de estudos de adsorção comparativa para materiais produzidos por uma mesma rota sintética.

A modificação química do bagaço foi realizada segundo a rota sintética proposta por Gurgel (2008). Em um balão de fundo redondo de 500mL colocou-se 10g de bagaço previamente seco, 30g de anidrido succínico e 100mL de piridina. Ao balão foi acoplado um condensador de bola e uma conexão contendo agente desumidificante (cloreto de cálcio). O sistema foi colocado sob refluxo em um banho de óleo à temperatura de 120°C por 24 horas.

O material foi filtrado e lavado com solução 1mol/L de ácido acético em diclorometano, etanol 95%, solução 0,01mol/L de ácido clorídrico, água destilada e por fim, etanol 95%. O bagaço foi seco a 80°C em estufa por cerca de 30min e colocado em um dessecador para esfriar.

Um tratamento com solução saturada de bicarbonato de sódio foi realizado a fim de liberar as funções carboxilato, necessárias para adsorção de íons metálicos. Em seguida o material foi lavado com água destilada e acetona, seco em estufa a 100°C e armazenado em um recipiente âmbar de polietileno. Esta síntese pode ser visualizada mais facilmente pelo esquema apresentado na figura 4.1.

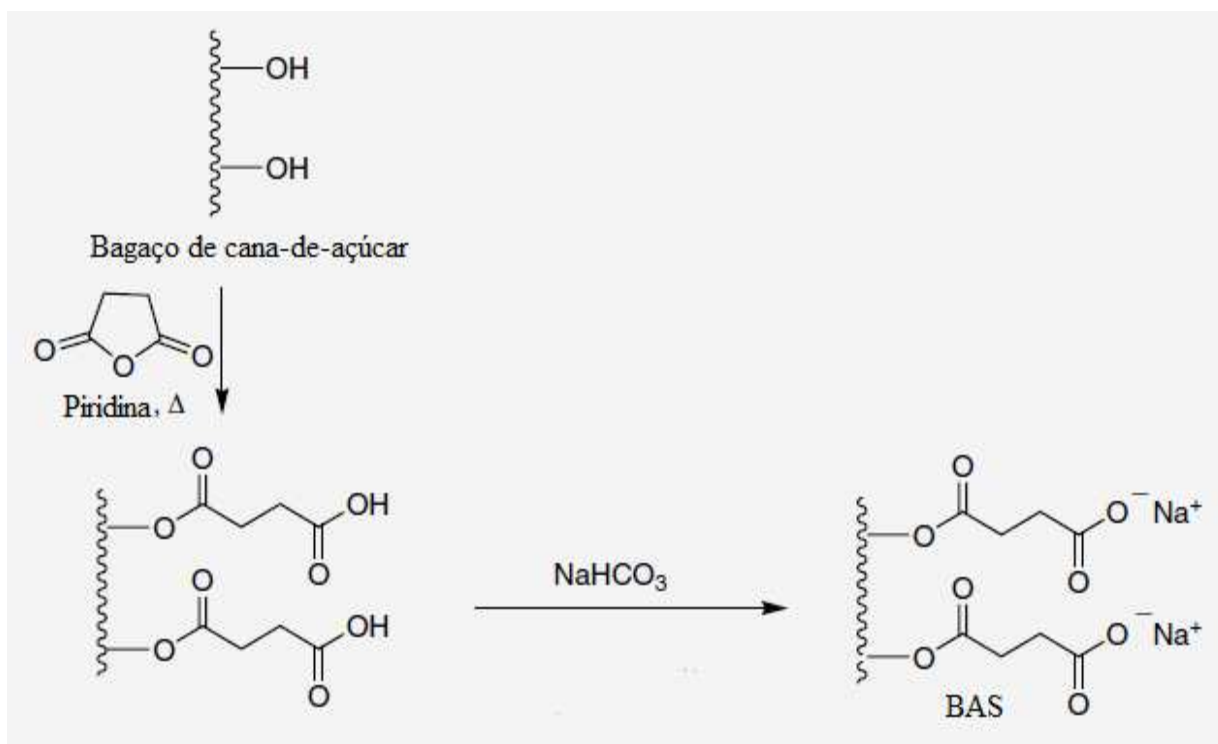


Figura 4.1 – Síntese do BAS

4.2.3- Síntese dos materiais BDE 1 e BDE 2.

A fração entre 60 e 100 Mesh de bagaço de cana-de-açúcar foi utilizada para síntese do material BDE1, bem como a fração superior a 200 Mesh foi utilizada na produção de BDE2. Desta forma, os materiais produzidos possuem granulometria diferentes, possibilitando a realização de estudos de adsorção comparativa para materiais produzidos por uma mesma rota sintética.

A modificação química foi realizada segundo os trabalhos de Gurgel (2007) e Karnitz (2007). Em um balão de fundo redondo de 500mL foram colocados 8g do bagaço previamente seco, 27g de EDTAD e 330mL de DMF. Ao balão foi acoplado um condensador de bola e uma conexão contendo agente desumidificante (cloreto de cálcio). O sistema foi colocado sob refluxo em um banho de óleo à temperatura de 75°C por 24 horas. O produto foi filtrado e lavado com DMF, água destilada e com etanol 95%, seco em estufa à 100°C por 1 hora e colocado em um dessecador para esfriar.

Em seguida, um tratamento com bicarbonato de sódio foi realizado a fim de liberar as funções carboxilato, necessárias para adsorção de íons metálicos. Em seguida o material foi lavado com água destilada e acetona, seco em estufa a 100°C e armazenado em um recipiente âmbar. Esta síntese pode ser visualizada mais facilmente pelo esquema apresentado na figura 4.2.

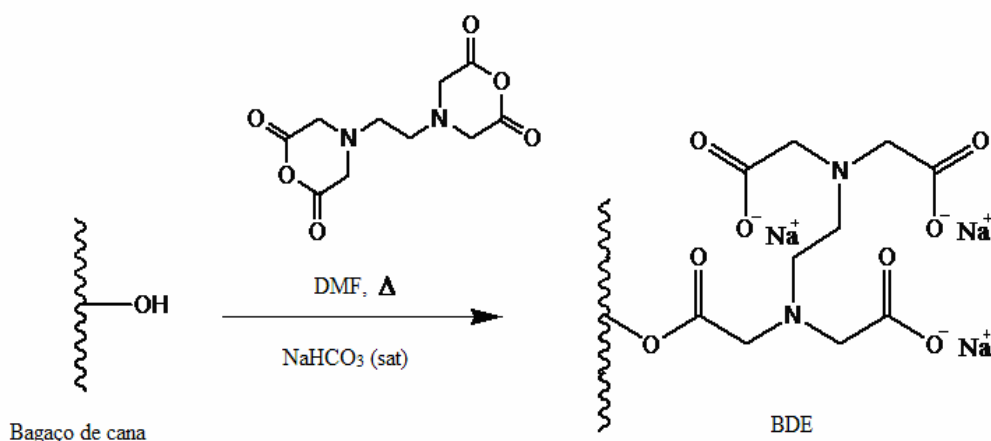


Figura 4.2 – Síntese do BDE

4.2.4- Caracterização dos Materiais.

4.2.4.1- Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

As amostras foram preparadas pela mistura de 1mg do material com 100mg de KBr de grau espectroscópico. Os espectros de FTIR foram gravados utilizando um espectrômetro Nicolet 6700 – Thermo Scientific. O espectro na região do infravermelho foi gerado entre 4000 e 400 cm^{-1} , com resolução 4 cm^{-1} e 32 varreduras por amostra.

4.2.4.2- Porcentagem de ganho de massa (pgm).

A porcentagem de ganho de massa dos materiais obtidos foi calculada por método gravimétrico, utilizando-se as massas do material, seco em estufa por 2 horas a 90°C, antes e depois da modificação, de acordo com a equação 4.1 onde $\text{pgm}(\%)$ é a porcentagem em ganho de massa, m_{mf} é a massa (g) de bagaço seco após tratamento e m_{mi} é a massa (g) de bagaço seco antes do tratamento.

$$\text{pgm}(\%) = \left(\frac{m_{mf} - m_{mi}}{m_{mi}} \right) * 100 \quad (4.1)$$

4.2.4.3 – Grau de succinilação

O grau de succinilação mede a quantidade de funções ácidas introduzidas no bagaço de cana-de-açúcar. A concentração de funções ácido carboxílico foi determinada por retrotitulação como descrito por Gurgel (2007). Uma quantidade igual a 0,1000g de bagaço modificado foi tratada com solução 0,01mol/L de NaOH por uma hora sob agitação

constante. O material foi filtrado e três alíquotas do sobrenadante foram tituladas com HCl 0,01mol/L. A concentração das funções foi calculada de acordo com a equação 4.2.

$$C_{COOH} = \left[\frac{(C_{NaOH} * V_{NaOH}) - (C_{HCl} * V_{HCl})}{m_{mat}} \right] \quad (4.2)$$

Em que C_{NaOH} é a concentração de NaOH(mmol/L), C_{HCl} é a concentração do HCl (mmol/L), V_{NaOH} é o volume de NaOH (L), V_{HCl} é o volume de HCl (L) e m_{mat} é a massa de material succinilado (g).

4.2.5- Estudos de cinética e equilíbrio de adsorção dos íons metálicos.

Após o preparo dos materiais iniciaram-se os estudos de cinética e equilíbrio de adsorção dos íons Co^{2+} , Mn^{2+} e Ni^{2+} em solução aquosa, portanto foram realizados estudos em função do tempo de contato do material com a solução aquosa do íon e em função da variação do pH. Em seguida foram realizados os estudos de equilíbrio. Modelos matemáticos foram aplicados para verificar quais deles melhor se ajustavam aos dados experimentais.

Os estudos foram realizados colocando-se uma quantidade conhecida de material adsorvente em contato com soluções dos metais de concentração conhecida. A separação do material foi realizada por filtração simples e as concentrações finais foram determinadas por titulometria de complexação em meio tamponado pH 10 utilizando murexida como indicador para os íons Co^{2+} e Ni^{2+} e negro de eriocromo T como indicador para Mn^{2+} . As titulações foram realizadas em triplicata e os resultados obtidos calculados a partir da média dos volumes encontrados experimentalmente. Para cada titulação utilizou-se 20mL do filtrado e 10mL do tampão, a estes foi adicionado o indicador adequado para cada íon. Como agente titulante foi utilizada uma solução de EDTA 3mmol/L.

4.2.5.1- Estudo cinético

O tempo de equilíbrio de adsorção experimental foi obtido da seguinte forma: pesou-se 0,1000g do material (BAS ou BDE) em frascos erlenmeyers de 250mL e adicionou-se 100mL de solução do iônica (Co^{2+} , Mn^{2+} ou Ni^{2+}) cuja concentração inicial era aproximadamente de 200mg/L e após padronização, as concentrações reais podem ser encontradas na tabela 4.1. Foram realizados testes com tempos de contato iguais a 5, 10, 20, 30, 45, 60 e 90 minutos. Após atingido o tempo de contato, a suspensão era filtrada e a concentração de equilíbrio obtida a partir da titulação do filtrado. As titulações foram realizadas em triplicata e os resultados tomados como a média entre os volumes encontrados experimentalmente. Para cada titulação utilizou-se 20mL do filtrado e 10mL do tampão, a estes foi adicionado o indicador adequado para cada íon. Como agente titulante foi utilizada uma solução de EDTA 3mmol/L.

Tabela 4.1- Concentração inicial dos íons metálicos usados no estudo cinético

Material	Concentração inicial dos íons metálicos (mg/L)		
	Co^{2+}	Mn^{2+}	Ni^{2+}
BAS 1	175,00	183,60	188,43
BAS 2	193,00	183,60	193,30
BDE 1	198,20	194,90	193,10
BDE 2	192,14	183,60	193,10

4.2.5.2 – Efeito do pH

Com o estudo do tempo de equilíbrio de adsorção estabeleceu-se o melhor tempo de contato para analisar o efeito do pH que foi igual a 30 minutos. O estudo de pH foi realizado da seguinte forma: pesou-se 0,1000g do material (BAS ou BDE) em frascos erlenmeyers de 250mL e adicionou-se 100mL de solução do iônica (Co^{2+} , Mn^{2+} ou Ni^{2+}) cuja concentração inicial de 200mg/L após padronização encontra-se na tabela 4.2.

Tabela 4.2- Concentração inicial dos íons metálicos usados no estudo em função da variação do pH.

Material	Concentração inicial dos íons metálicos (mg/L)		
	Co ²⁺	Mn ²⁺	Ni ²⁺
BAS 1	192,14	183,60	185,46
BAS 2	193,00	183,60	193,30
BDE 1	198,20	194,90	193,10
BDE 2	192,14	183,60	193,10

O pH do meio foi fixado segundo indicado na tabela 4.3. Para fixação do pH utilizou-se soluções de HCl 1mol/L e 0,1mol/L e soluções de NaOH 1mol/L e 0,1mol/L.

Tabela 4.3- Faixa de fixação do pH para estudo da adsorção de cada íon metálico por material.

Material	Faixa de pH fixado para cada solução de íon e material		
	Co ²⁺	Mn ²⁺	Ni ²⁺
BAS 1	2,55 a 7,04	2,01 a 6,97	2,34 a 7,08
BAS 2	2,42 a 7,10	2,14 a 6,88	2,37 a 7,20
BDE 1	1,24 a 7,02	1,19 a 7,00	1,20 a 7,24
BDE 2	1,20 a 6,59	1,27 a 6,90	1,23 a 7,39

Após atingir o tempo de contato, a solução era filtrada e a concentração de equilíbrio obtida a partir de titulações de complexação com solução de EDTA 3mmol/L.

A faixa de pH escolhida foi determinada a partir de cálculos utilizando o produto de solubilidade de cada metal para evitar que houvesse precipitação do metal juntamente com a adsorção produzindo falsos resultados. Os valores de Kps e as reações estão apresentadas na tabela 4.4 juntamente ao pH limite, a partir do qual ocorre a precipitação dos hidróxidos, utilizando-se uma solução de concentração igual a 200mg/L do íon analisado.

Tabela 4.4- Produtos de Solubilidade, pH limite e reações de precipitação de hidróxidos

Íon metálico	Kps	pH limite	Reação
Co ²⁺	1,3x10 ⁻¹⁵	7,79	Co ²⁺ + 2OH ⁻ ⇌ Co(OH) ₂
Mn ²⁺	1,6x10 ⁻¹³	8,82	Mn ²⁺ + 2OH ⁻ ⇌ Mn(OH) ₂
Ni ²⁺	6,0x10 ⁻¹⁶	7,62	Ni ²⁺ + 2OH ⁻ ⇌ Ni(OH) ₂

4.2.5.3 – Isotermas de adsorção dos íons metálicos Co^{2+} , Mn^{2+} e Ni^{2+} utilizando os materiais BAS 1, BAS 2, BDE 1, BDE 2.

Experimentos de adsorção foram realizados para cada material com cada íon metálico separadamente. As massas dos materiais foram mantidas fixas (0,1000g), o tempo de equilíbrio foi igual a 30 minutos para todas as análises e o pH variou de 5,8 a 6,5 dependendo do material e íon metálico analisado. Os pHs adotados foram ajustados utilizando soluções de HCl 1mol/L e 0,1mol/L e soluções de NaOH 1mol/L e 0,1mol/L. Foram pesados 0,1000g do material previamente seco em erlenmeyers de 250mL, onde foram adicionados 100mL de solução do íon metálico. A mistura ficou sob agitação constante por 30 minutos em uma mesa agitadora. Após esse tempo, as misturas foram filtradas por filtração simples e as concentrações de equilíbrio foram calculadas a partir de titulações de complexação. As titulações foram realizadas em triplicata e os resultados obtidos calculados a partir da média dos volumes encontrados experimentalmente. Para cada titulação utilizou-se 20mL do filtrado e 10mL do tampão, a estes foi adicionado o indicador adequado para cada íon. Como agente titulante foi utilizada uma solução de EDTA 3mmol/L. A partir destes valores pôde-se obter a quantidade de metal adsorvida.

4.2.6 - Estudos de cinética e adsorção no efluente de drenagem ácida de mina.

Os estudos foram realizados em processo de batelada, ou seja, uma quantidade conhecida de material adsorvente foi colocada em contato com a amostra de DAM (pH=2,8). A separação do material é realizada por filtração simples e as concentrações iniciais e finais de cada íon metálico foram determinadas por ICP-OES, marca Spectro, modelo Ciros CCD, do laboratório de Hidrometalurgia da Escola de Minas, UFOP. Os estudos com a amostra de DAM foram realizados apenas com os materiais BDE 1 e BDE 2 pois os mesmos apresentam adsorção considerável em pHs baixos (faixa entre 2 e 4).

4.2.6.1- Estudo cinético

O tempo de equilíbrio de adsorção experimental foi obtido da seguinte forma: pesou-se 0,1000g do material (BDE) em frascos erlenmeyers de 250mL e adicionou-se 100mL da amostra de DAM cuja concentração inicial dos metais encontra-se na tabela 4.5. Foram realizadas análises com tempos de contato de 5, 10, 20, 30, 45, 60 e 90 minutos. Após atingir o tempo de contato, a suspensão era filtrada e a concentração dos filtrados era obtida por ICP-OES.

Tabela 4.5- Concentração inicial dos íons metálicos presentes na DAM.

Íon Metálico	Concentração inicial dos íons metálicos (mg/L)
Ca ²⁺	107,82
Al ³⁺	1.057,78
Fe ²⁺	1,01
Mn ²⁺	176,75
Ni ²⁺	0,17
Zn ²⁺	23,14

4.2.6.2 – Isotermas de adsorção

Experimentos de adsorção foram realizados variando as massas dos materiais adsorventes de 0,0400g a 0,2800g sendo a variação de 0,0300g entre cada experimento. O tempo de equilíbrio foi igual a 30 minutos e o pH utilizado foi o natural da amostra.

O material previamente seco foi pesado em erlenmeyers de 250mL, onde foram adicionados 100mL da amostra. A mistura ficou sob agitação constante por 30 minutos em uma mesa agitadora. Após esse tempo, as misturas foram filtradas por filtração simples e a quantificação dos íons metálicos presentes no equilíbrio foi realizada por ICP-OES. Como o efluente utilizado neste estudo foi o mesmo do estudo anterior, as concentrações iniciais dos metais podem ser observadas na tabela 4.5.

5- Resultados e discussão.

A primeira parte deste capítulo trata da caracterização dos materiais adsorventes produzidos. A segunda, do estudo de adsorção dos íons metálicos Co^{2+} , Mn^{2+} e Ni^{2+} em solução aquosa. A terceira e última parte, traz o estudo da adsorção dos íons metálicos contidos na amostra de DAM.

5.1- Caracterização dos materiais adsorventes.

5.1.1- Caracterização dos BAS 1 e BAS 2.

5.1.1.1- Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

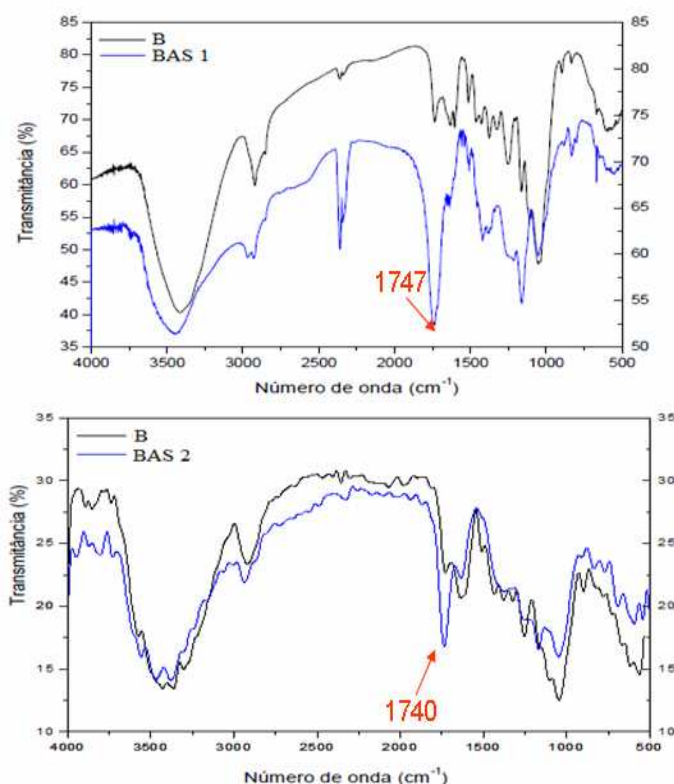


Figura 5.1- FTIR dos materiais BAS 1 e BAS 2 comparados com o bagaço sem modificação.

O FTIR foi realizado com o intuito de comprovar a introdução de novas funções no material. Pode-se observar a intensificação e o aparecimento das bandas em 2970, 2929 e 2952 para o BAS1 e 2034 e 2875 para o BAS 2 correspondem ao estiramento assimétrico e simétrico de grupos CH₂. O aparecimento de bandas em 1429 e 1215 para o BAS 1 e 1398 e 1257 para o BAS 2 correspondem à deformação de grupos OH e estiramento de grupos C-O de dímero de ácido carboxílico. O aparecimento de uma banda forte, com três picos para o BAS 1 em 1747, 1739 e 1734, e com dois para o BAS 2 em 1740 e 1726, correspondente aos estiramentos assimétricos e simétricos de grupos éster devido à introdução do grupo succinil. As bandas em 1653 e 1655 (BAS 1) e em 1629 (BAS 2) correspondem ao estiramento do grupo C=O.

5.1.1.2- Porcentagem do ganho de massa

Levando-se em consideração as massas de bagaço de cana-de-açúcar e a dos materiais adsorventes sintetizados BAS 1 e BAS 2, pode-se concluir que houve um aumento de massa de 51% e 82,5%, respectivamente. Esse aumento é devido à incorporação do anidrido succínico ao bagaço. O ganho de massa do BAS 2 foi muito maior devido à maior superfície de contato do bagaço, devido à menor granulometria, com o anidrido.

5.1.1.3 – Grau de succinilação

Os graus de succinilação para os materiais adsorventes BAS 1 e BAS2 foram, respectivamente, de 5,00mmol/g e de 5,73mmol/g, indicando que os materiais acima sofreram um alto grau de modificação química, ou seja, houve incorporação de grande quantidade de anidrido succínico ao bagaço de cana-de-açúcar.

5.1.2- Caracterização dos BDE 1 e BDE 2.

5.1.2.1- Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

O FTIR foi realizado com o intuito de comprovar a introdução de novas funções no material. A figura 5.2 traz a comparação entre o material antes e após modificação química no mesmo espectro para os dois materiais. O aparecimento de bandas fortes em 1750cm^{-1} para os dois materiais pode ser atribuída à deformação axial de $\text{C}=\text{O}$ de ésteres, as bandas em 1640 e 1650cm^{-1} , para BDE 1 e BDE 2 respectivamente, podem ser atribuídas à deformação axial assimétrica de grupos carboxilato e as bandas em 1410 para o BDE 1 e em 1420cm^{-1} para o BDE 2 são devidas à deformação simétrica axial do carboxilato. Estas bandas comprovam a introdução do EDTAD via esterificação e a liberação de funções carboxilatos nestes materiais.

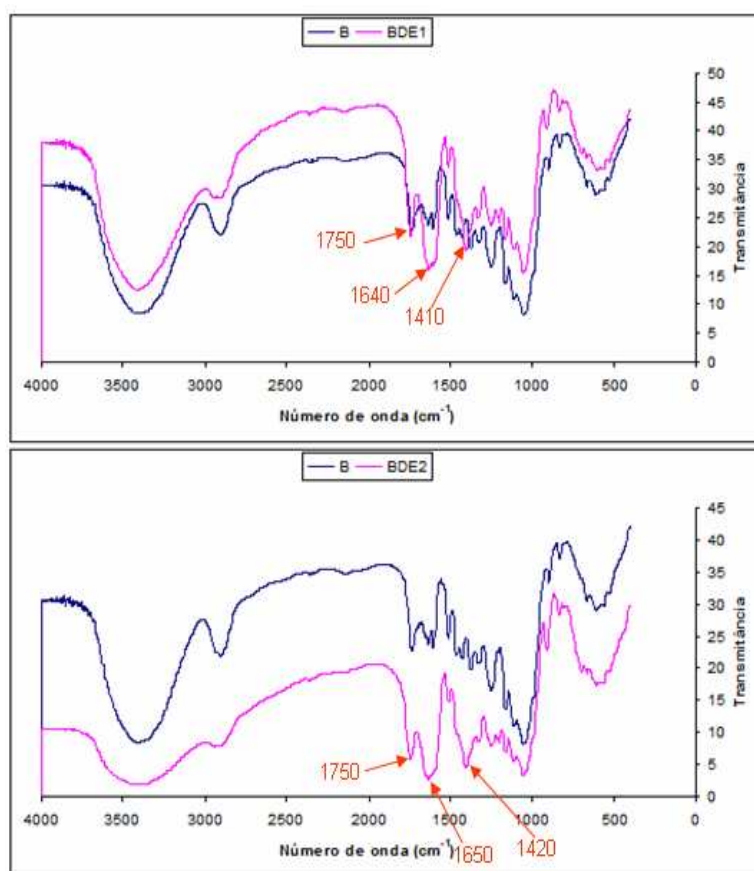


Figura 5.2- FTIR dos materiais BDE 1 e BDE 2 comparados com o bagaço sem modificação.

5.1.2.2- Porcentagem do ganho de massa

Como descrito no item 5.1.1.2, o ganho de massa para estes materiais foram de 50,2% e 82,3% respectivamente para o BDE 1 e BDE 2. Esse aumento de massa é devido à incorporação dianidrido de EDTA ao bagaço. Novamente observa-se um maior aumento de massa para o material de menor granulometria.

De acordo com as rotas sintéticas, apesar da incorporação de ligantes mais pesados no BDE em relação ao BAS, as porcentagens de ganho de massa são muito parecidas, isso devido à uma maior incorporação de funções no BAS. Ou seja, o número de funções succiniladas inserida ao bagaço no BAS é muito superior ao número de funções EDTAD inseridas em BDE.

5.2 - Estudo de adsorção dos íons metálicos Co^{2+} , Mn^{2+} e Ni^{2+} em solução aquosa.

5.2.1- Estudos cinéticos com BAS 1, BAS 2, BDE 1 e BDE 2.

A cinética de adsorção dos íons metálicos Co^{2+} , Mn^{2+} e Ni^{2+} foi estudada e utilizada na determinação do tempo de equilíbrio de adsorção. Os resultados mostram que o tempo de equilíbrio para os íons metálicos foi alcançado em cerca de 10 minutos para os materiais BAS e de 20 e 5 minutos respectivamente para os BDE 1 e BDE 2, como mostrado na figura 5.3. Nela, pode-se observar também a quantidade de metal adsorvido no equilíbrio (q), cujo valor experimental para cada material encontra-se na tabela 5.1. Os valores apresentados são uma média das análises que foram realizadas em triplicata.

Tabela 5.1 - Valores experimentais de q para os íons metálicos por material adsorvente

Material adsorvente	Valores experimentais de q (mg/g) para os íons metálicos		
	Co^{2+}	Mn^{2+}	Ni^{2+}
BAS 1	78,76	64,70	88,69
BAS 2	103,51	43,44	101,43
BDE 1	54,98	57,92	55,42
BDE 2	61,74	55,06	61,12

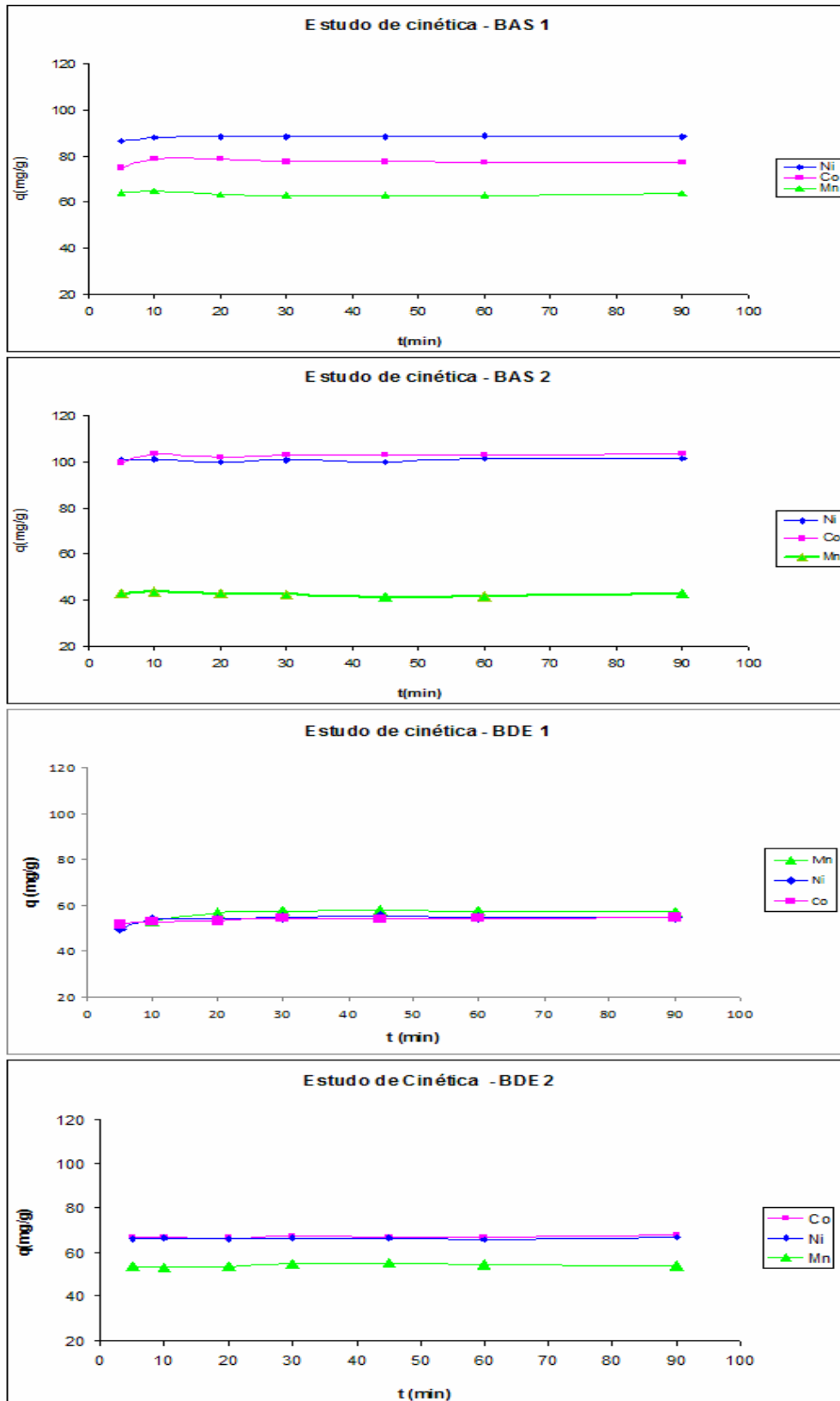


Figura 5.3 – Quantidade adsorvida de íons Co^{2+} , Mn^{2+} e Ni^{2+} em função do tempo para os materiais BAS e BDE.

Com estes dados podemos verificar que os materiais BAS têm maior capacidade de adsorção de íons metálicos que os materiais BDE quando se utilizam as soluções de íons metálicos de concentração inicial muito próximas em pH natural, em torno de pH=6,0 para todas as suspensões. O pH foi medido após a adição do material adsorvente à solução do íon metálico no erlenmeyer, antes de colocá-lo sob agitação e ao final do tempo de contato, verificando-se não haver alteração significativa de seu valor. Observa-se ainda que os materiais BAS 2 e BDE 2, de menor granulometria, são melhores adsorventes que os BAS 1 e BDE 1 para os íons metálicos Co^{2+} e Ni^{2+} , o mesmo não foi observado para o Mn^{2+} , cujos valores foram muito próximos para os materiais BDE e a adsorção em BAS 1 foi muito superior à do BAS 2.

Com relação à quantidade de metal adsorvido, observa-se que a quantidade de níquel e cobalto adsorvidos por um mesmo material é muito parecida, variando em poucas unidades, porém a adsorção de manganês é muito inferior às demais, mesmo assim, ainda sendo significativa para utilização destes materiais para remoção do mesmo, quando comparado a outros materiais na literatura (ver tabela 5.12).

Os tempos de equilíbrio observados para os metais em questão são muito pequenos, o BDE 1, cujo equilíbrio demorou um pouco mais para ser estabelecido, foi de 20 minutos, o que torna esses materiais interessantes para aplicação em escala industrial. Para estudos posteriores adotou-se o tempo de 30 minutos, garantindo assim que o equilíbrio fosse estabelecido para todos os materiais adsorventes com todos os íons metálicos em solução.

Pode-se ainda comparar a adsorção dos íons entre si com um mesmo material adsorvente, convertendo a quantidade de metal adsorvido no equilíbrio (q) de mg/g para mmol/g. A figura 5.4 mostra as quantidades adsorvidas em mmol/g para cada um dos metais em cada um dos materiais adsorventes. Nesta figura pode-se observar que as quantidades adsorvidas de cada metal são muito próximas, principalmente para os materiais BDE. Para os materiais BAS, o níquel e o cobalto apresentaram maior adsorção, principalmente para o material BAS 2 onde a quantidade adsorvida dos dois foi mais que o dobro da adsorvida de manganês.

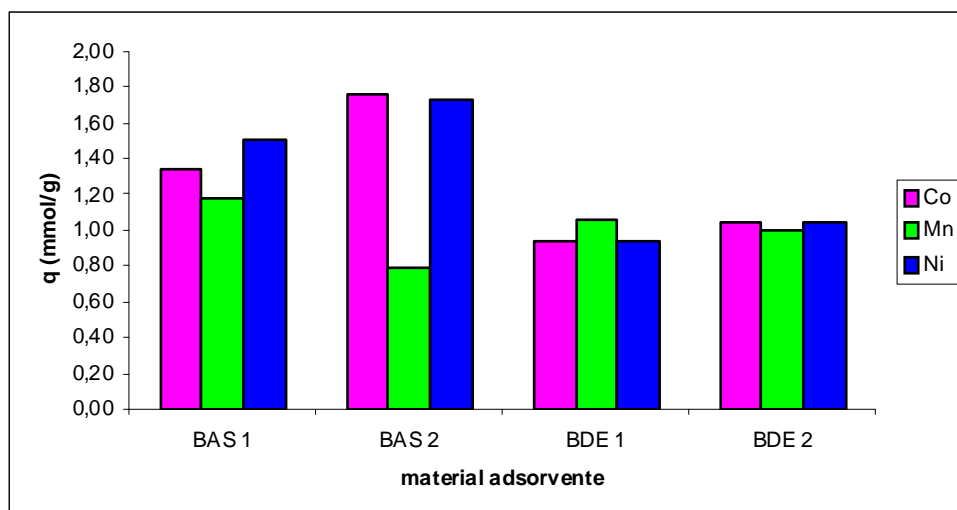


Figura 5.4 – Quantidade de metal adsorvido (mmol/g) por material adsorvente no estudo cinético.

Os tempos de equilíbrio foram muito pequenos, indicando uma reação muito rápida entre o material adsorvente e a solução do íon metálico. Sendo assim, torna-se inviável fazer um estudo cinético para estas suspensões.

5.2.2- Estudo da influência do pH com BAS 1, BAS 2, BDE 1 e BDE 2.

Foi feito um estudo da influência do pH na adsorção dos íons Ni^{2+} , Co^{2+} e Mn^{2+} . Neste estudo verificou-se que o aumento do pH intensifica a adsorção dos íons metálicos devido à presença de maior número de grupos carboxilatos desprotonados. Para os materiais BAS variou-se o pH de 2,0 a 7,0 e para os BDE a variação foi de 1,2 a 7,0 devido ao fato de que os BAS não apresentam grande capacidade adsorvente em pHs muito baixos, como pode-se observar para cada um dos metais nas figuras de 5.5 a 5.7.

Uma análise interessante para esse item é a significativa diferença de comportamento entre os diferentes materiais adsorventes mediante a variação do pH. Para o BAS, a adsorção em pH próximo de 2,0 é quase nula, mas em pHs mais elevados, acima de 5,0 já pode-se observar adsorção significativa de íons metálicos. Já para os materiais BDE consegue-se observar adsorção considerável mesmo em pH mais baixos, e a mesma tende a aumentar com o aumento do pH. O interessante neste material é que ele pode ser capaz de remover metais pesados em efluente de drenagem ácida (pH entre 2,0 e 4,0) sem

tratamento prévio. As análises para este estudo em solução aquosa foram realizadas em triplicata e os dados apresentados abaixo são uma média dos valores encontrados.

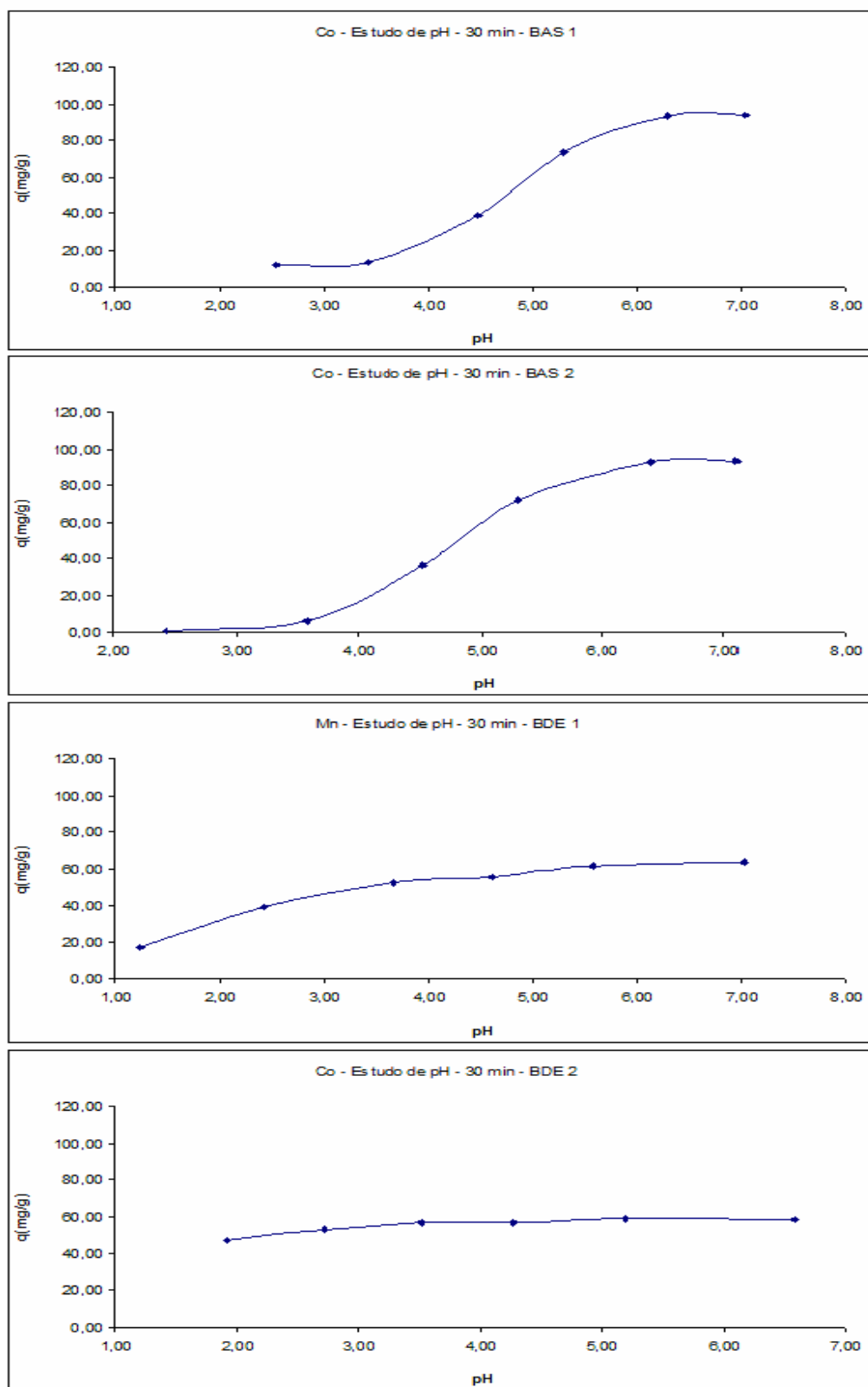


Figura 5.5 – Estudo da influência do pH para os íons Co^{2+} em BAS 1, BAS 2, BDE 1 e BDE 2.

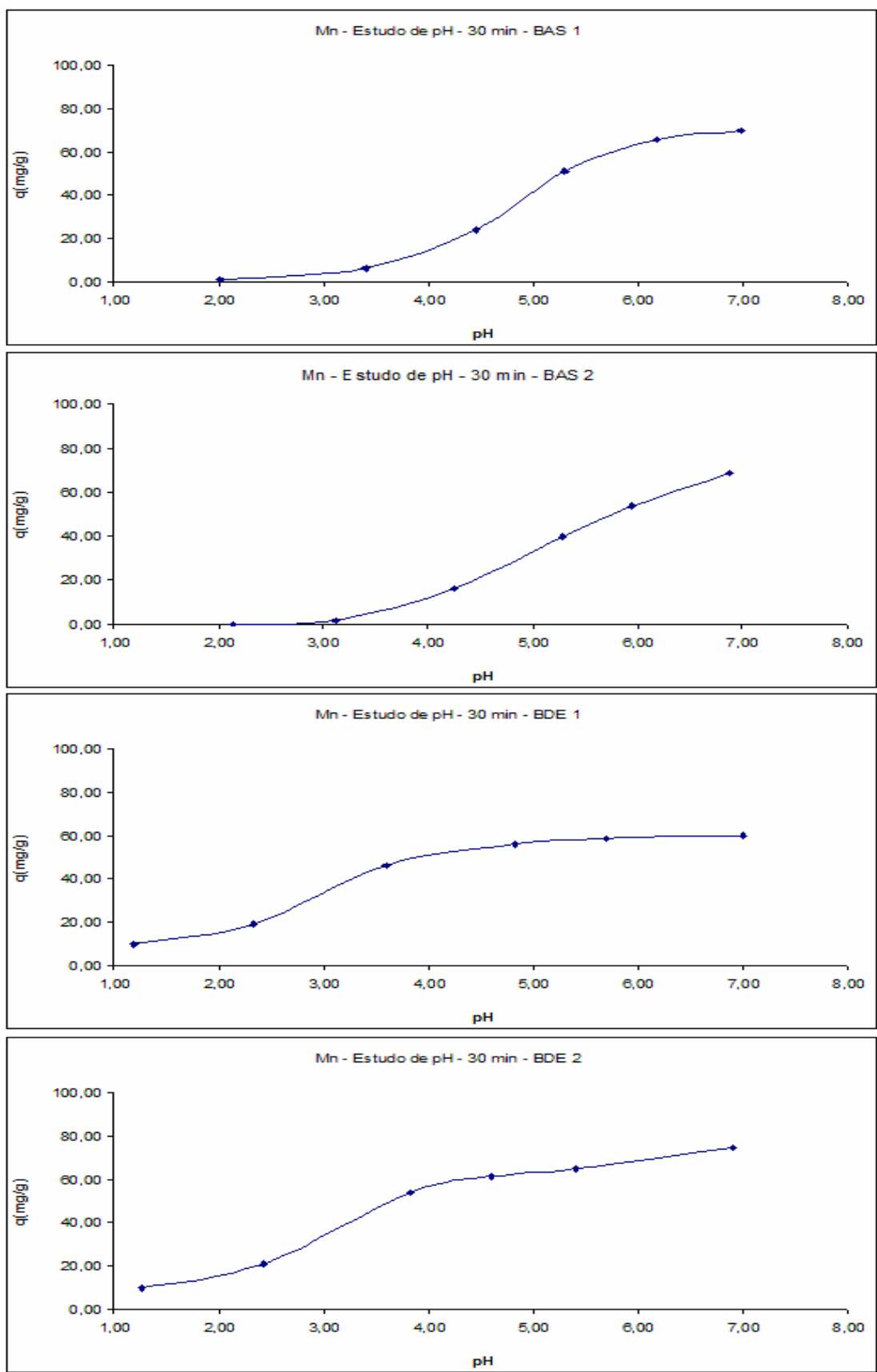


Figura 5.6 – Estudo da influência do pH para os íons Mn^{2+} em BAS 1, BAS 2, BDE 1 e BDE 2.

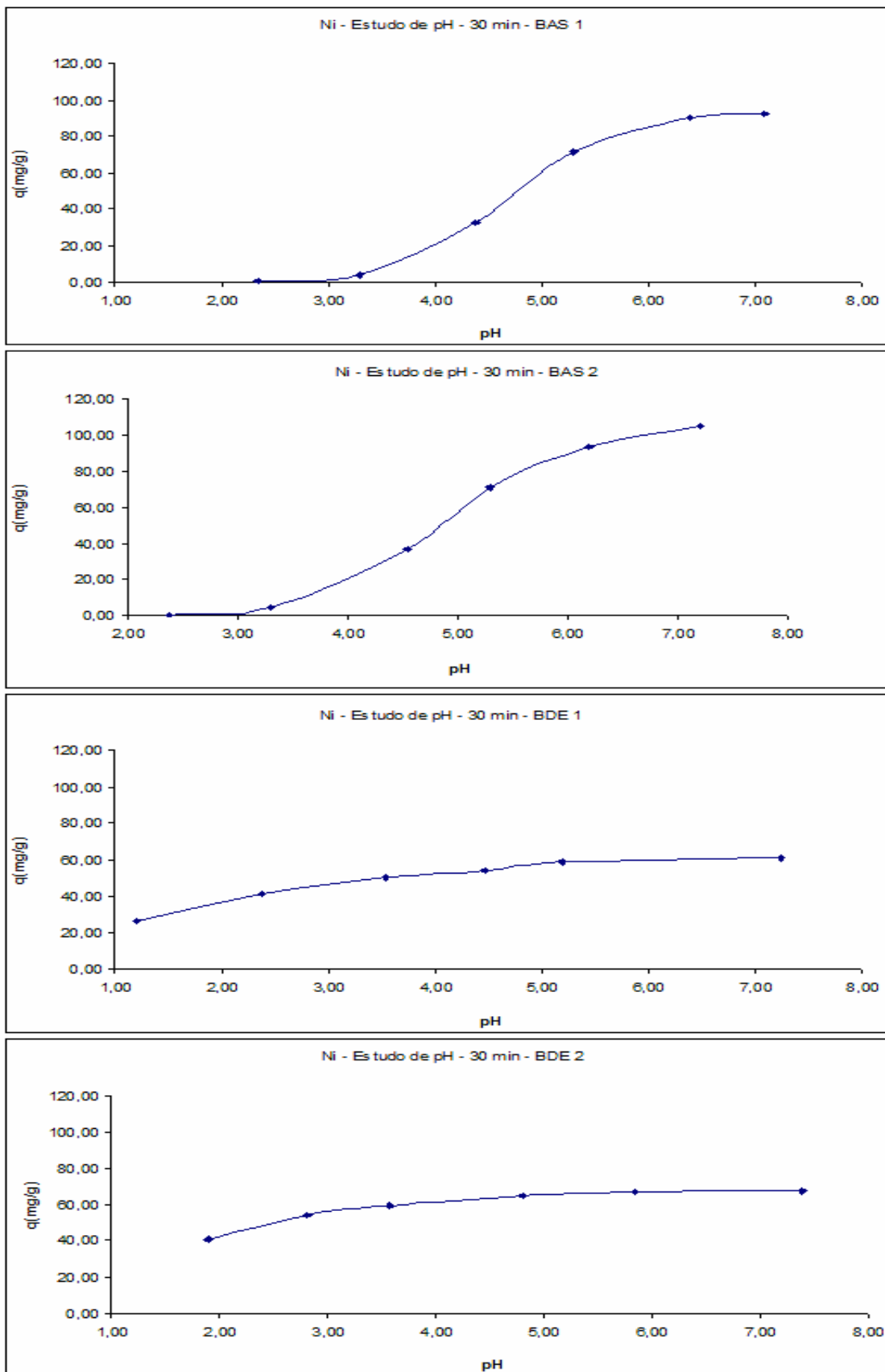


Figura 5.7 – Estudo da influência do pH para os íons Ni^{2+} em BAS 1, BAS 2, BDE 1 e BDE 2.

Através destes gráficos podemos observar nitidamente a diferença entre os materiais. Para valores de pH mais baixos, o material BDE é muito melhor adsorvente, ao passo que em pH mais elevados, o BAS torna-se uma possibilidade mais interessante. Observa-se ainda que ao compararmos o mesmo material, o BAS 2 é capaz de adsorver maior quantidade de metal que o BAS 1, isso devido à sua menor granulometria proporcionar um maior incorporação de anidrido como visto no item 5.1.1.2, conseqüentemente apresentando maior número de grupos carboxilato disponíveis para adsorção de íons metálicos. O mesmo pode ser observado para o BDE 2 em relação ao BDE 1.

5.2.3- Isotermas de adsorção com os materiais BAS 1, BAS 2, BDE 1 e BDE 2.

Através de experimentos realizados utilizando tempo de equilíbrio igual a 30min e pH igual 6,5; 6,5; 6,0 e 5,8 (pHs elevados, porém dentro da faixa de quantificação dos metais sem que houvesse precipitação dos mesmos devido à formação de hidróxidos) respectivamente para os materiais BAS 1, BAS 2, BDE 1 e BDE 2, foi possível obter as isotermas de adsorção para os íons Ni^{2+} , Mn^{2+} e Co^{2+} .

Os experimentos foram realizados como descrito no item 4.2.5.3, com a variação da concentração das soluções de íons metálicos de e realizados em triplicada, os resultados aqui apresentados são uma média dos valores experimentais encontrados. Os modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich foram utilizados para tratamento dos dados experimentais. A tabela 5.2 mostra os valores experimentais obtidos para adsorção de cada metal em cada material utilizado para o estudo de isotermas.

Tabela 5.2 - Valores experimentais de q para os íons metálicos por material adsorvente

Material adsorvente	Valores experimentais de q (mg/g) para os íons metálicos		
	Co^{2+}	Mn^{2+}	Ni^{2+}
BAS 1	97,42	66,74	89,50
BAS 2	110,73	67,52	108,29
BDE 1	65,94	59,83	63,41
BDE 2	81,98	68,05	76,88

As figuras 5.8 a 5.10 mostram as isotermas de adsorção linearizadas para os cátions metálicos estudados.

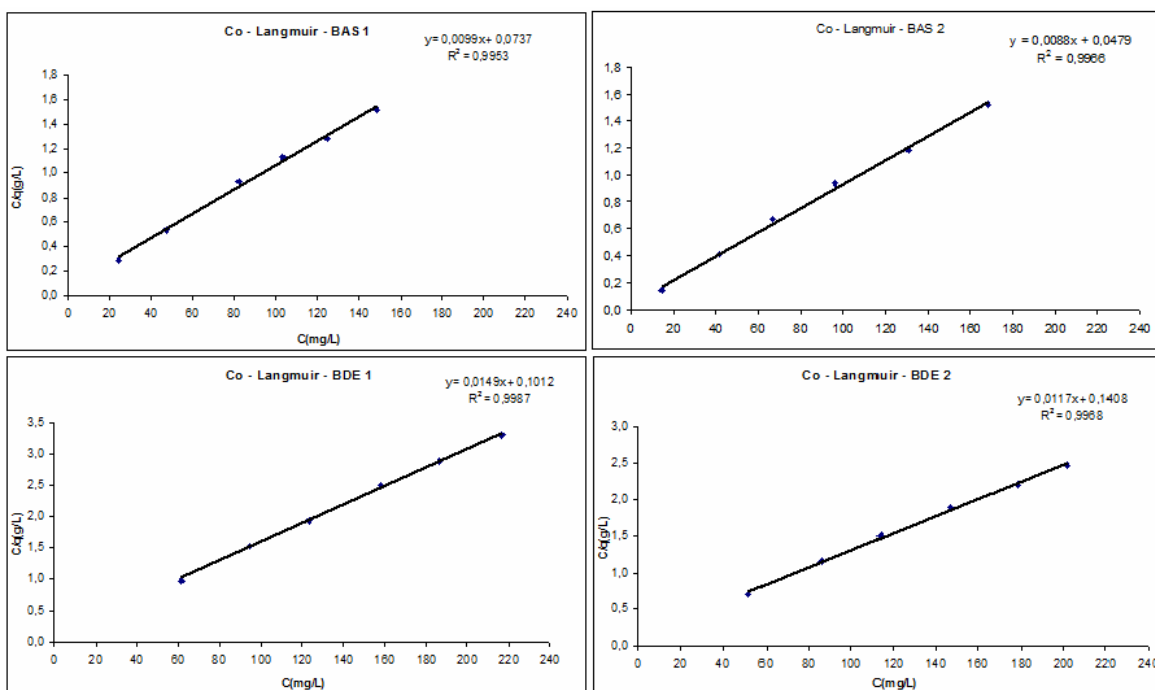


Figura 5.8– Modelo matemático de Lagmuir para as isotermas dos íons Co^{2+} nos materiais adsorventes BAS 1, BAS 2, BDE 1 e BDE 2.

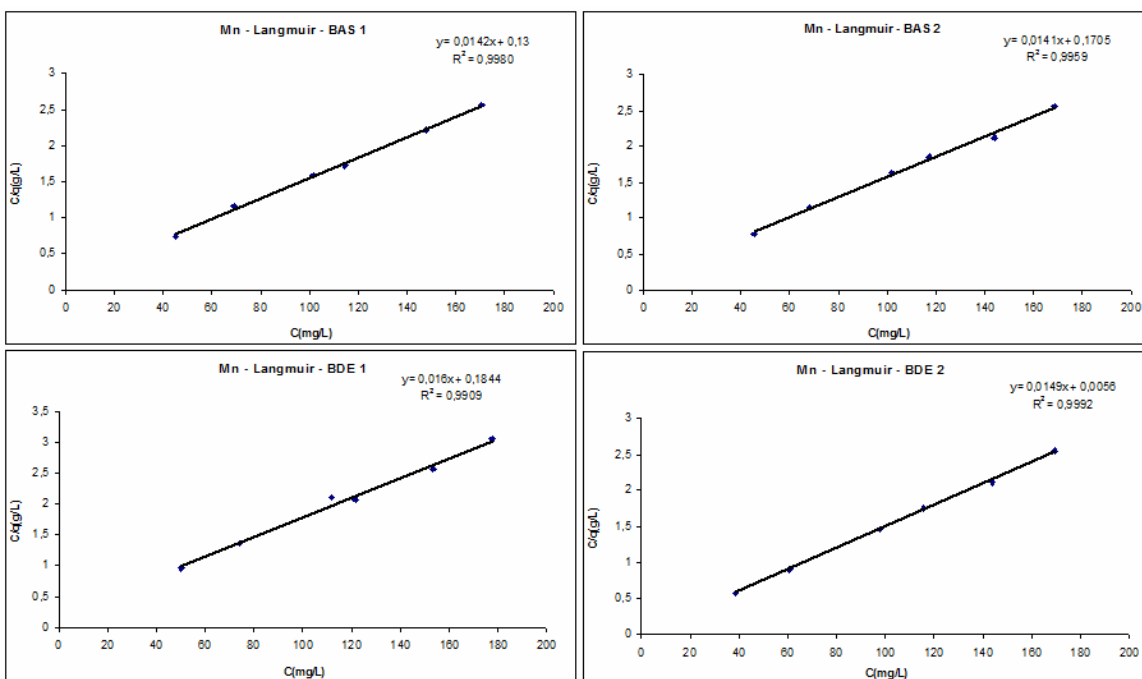


Figura 5.9– Modelos matemáticos de Langmuir para as isotermas dos íons Mn^{2+} nos materiais adsorventes BAS 1, BAS 2, BDE 1 e BDE 2.

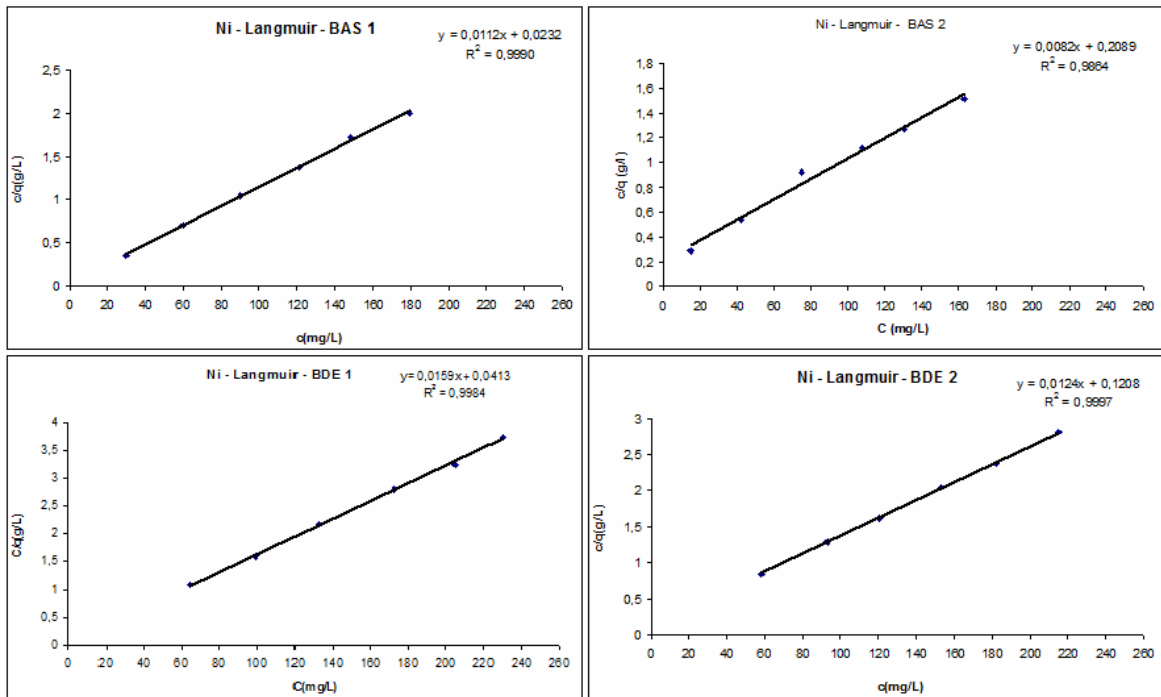


Figura 5.13– Modelo matemático de Langmuir para as isotermas dos íons Ni^{2+} nos materiais adsorventes BAS 1, BAS 2, BDE 1 e BDE 2.

Os resultados obtidos para cada um dos modelos analisados são apresentados nas tabelas 5.3 a 5.6. Nestas tabelas podemos observar os valores máximos de adsorção para cada modelo em cada um dos quatro materiais adsorventes. O modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou para tratamento dos dados experimentais para todos os materiais, nos levando a deduzir que a adsorção por estes materiais sejam em monocamada.

Tabela 5.3- Modelos matemáticos para isotermas de adsorção dos íons Co^{2+} , Mn^{2+} e Ni^{2+} em BAS 1.

Íon metálico		Co^{2+}		Mn^{2+}		Ni^{2+}	
Modelo	Parâmetro	Valor	R^2	Valor	R^2	Valor	R^2
Langmuir	Qmax(mg/g)	101,01	0,9953	70,42	0,9980	89,28	0,9990
	B	0,1343		0,1092		0,4828	
Freundlich	K(mg/g)	65,11	0,8140	42,79	0,8005	80,76	0,4760
	1/n	0,0774		0,0877		0,0173	

Tabela 5.4- Modelos matemáticos para isotermas de adsorção dos íons Co^{2+} , Mn^{2+} e Ni^{2+} em BAS 2.

Íon metálico		Co^{2+}		Mn^{2+}		Ni^{2+}	
Modelo	Parâmetro	Valor	R^2	Valor	R^2	Valor	R^2
Langmuir	Qmax(mg/g)	113,64	0,9966	70,92	0,9959	121,95	0,9864
	B	0,1837		0,0827		0,0393	
Freundlich	K(mg/g)	87,59	0,5663	38,07	0,8675	64,53	0,8237
	1/n	0,0410		0,1091		0,0801	

Tabela 5.5- Modelos matemáticos para isotermas de adsorção dos íons Co^{2+} , Mn^{2+} e Ni^{2+} em BDE 1.

Íon metálico		Co^{2+}		Mn^{2+}		Ni^{2+}	
Modelo	Parâmetro	Valor	R^2	Valor	R^2	Valor	R^2
Langmuir	Qmax(mg/g)	67,11	0,9987	62,50	0,9909	62,89	0,9984
	B	0,1472		0,0868		0,3850	
Freundlich	K(mg/g)	52,49	0,6527	35,62	0,6624	54,48	0,3942
	1/n	0,0397		0,9710		0,0249	

Tabela 5.6- Modelos matemáticos para isotermas de adsorção dos íons Co^{2+} , Mn^{2+} e Ni^{2+} em BDE 2.

Íon metálico		Co^{2+}		Mn^{2+}		Ni^{2+}	
Modelo	Parâmetro	Valor	R^2	Valor	R^2	Valor	R^2
Langmuir	Qmax(mg/g)	85,47	0,9968	67,11	0,9992	80,65	0,9997
	B	0,0831		2,6607		0,1026	
Freundlich	K(mg/g)	53,77	0,8017	66,19	0,0134	50,86	0,9705
	1/n	0,0761		0,0022		0,0780	

Os valores encontrados aplicando o modelo matemático de Langmuir são muito próximos aos encontrados experimentalmente.

Os materiais BAS 1 e BAS 2 apresentam a mesma modificação química, porém o número de grupos carboxilato inseridos no segundo material foi maior, devido à sua maior superfície de contato (frações de menor granulometria). Sendo assim, fica claro que, em mesmas condições a adsorção com BAS 2 é mais eficiente tanto para Ni^{2+} e Co^{2+} . Estranhamente, este comportamento não foi o observado para o manganês, que teve menor adsorção no material de menor granulometria (BAS 2), mas os valores experimentais foram muito próximos aos valores obtidos através dos modelos melhor ajustados (PSO e Langmuir) em ambos os casos.

O mesmo comportamento pode ser observado para os materiais BDE, onde o material de menor granulometria apresenta maior capacidade de adsorção, pois possui maior incorporação de unidades de EDTA e maior superfície de contato para adsorção de metais.

Levando-se ainda em consideração a capacidade de adsorção do material em relação a cada um dos íons metálicos pode-se comparar se os valores de Q_{max} forem apresentados em mmol/g, como na figura 5.11.

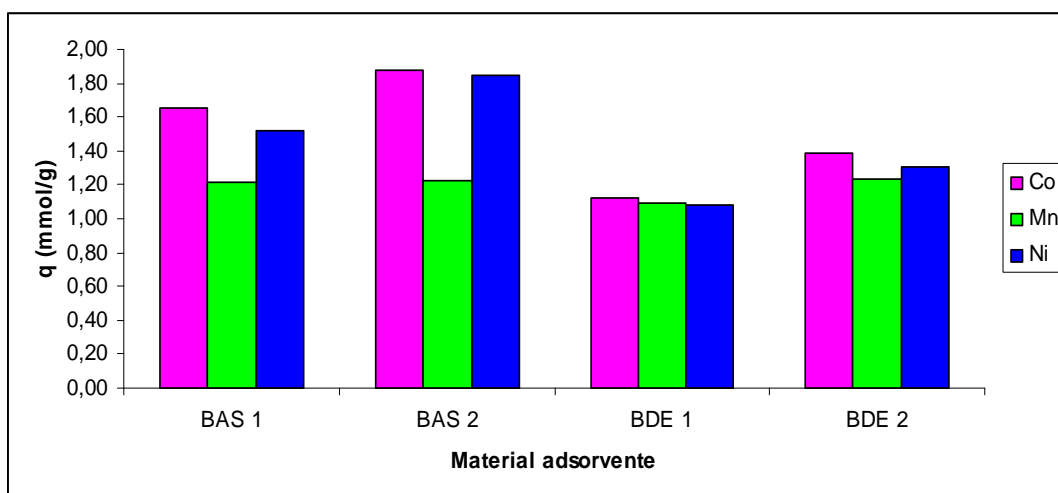


Figura 5.11 – Quantidade máxima de metal adsorvido (mmol/g) por material adsorvente no estudo das isotermas.

Como observado no estudo cinético, as quantidades adsorvidas no equilíbrio de Co^{2+} e Ni^{2+} são superiores às quantidades de Mn^{2+} para os materiais modificados com anidrido succínico, porém as quantidades são muito semelhantes para todos os metais utilizando os materiais modificados com dianidrido de EDTA. Os materiais BAS

apresentam maior adsorção em pHs mais elevados, sendo considerados então, melhores adsorventes que os BDE nestas condições.

Quando levada em consideração a capacidade de adsorção dos quatro materiais produzidos, os de menor granulometria são melhores adsorventes que os de maior granulometria. Já comparando o BAS com o BDE, o BAS é mais eficiente em pHs mais elevados enquanto o BDE tem maior poder adsorvente em pHs mais baixos. Sendo assim, como o efluente utilizado neste trabalho possui um pH igual à 2,8 e o estudo foi realizado sem ajuste de pH, a terceira e última parte do trabalho foi realizada apenas com os materiais BDE 1 e BDE 2 no tratamento da DAM.

Quando comparados a outros materiais adsorventes, o BAS e o BDE apresentam uma capacidade de adsorção muito superior aos demais materiais relatados na literatura para todos os cátions metálicos estudados, como pode ser visto nas tabelas 5.7 a 5.9.

Tabela 5.7 - Materiais adsorventes listados na literatura e suas capacidades de adsorção de Co^{2+}

Material adsorvente	Qmax (mg/g)	Fonte
BAS	110,73	Este trabalho
BDE	81,98	Este trabalho
Caulinita	0,92	Yavuz et al. (2003)
Algas	50,69	Vijayaraghavan et al. (2004)
Carvão ativado preparado com casca de avelã	13,88	Demirbas (2003)
Casca de limão	22,00	Bhatnagar et al. (2010)

Tabela 5.8 - Materiais adsorventes listados na literatura e suas capacidades de adsorção de Mn^{2+}

Material adsorvente	Qmax (mg/g)	Fonte
BAS	67,52	Este trabalho
BDE	68,05	Este trabalho
Caulinita	0,45	Yavuz et al. (2003)
Carvão Ativado Granular	2,54	Jusoh et al. (2005)
Aerogel de carbono	1,27	Meena et al. (2005)
Clinoptiolita - Sistema Fe	27,12	Doula (2006)
Clinoptiolita da Grécia	7,69	Doula (2006)
Clinoptiolita da Turquia	4,22	Erdem et al. (2004)

Tabela 5.9 - Materiais adsorventes listados na literatura e suas capacidades de adsorção de Ni²⁺

Material adsorvente	Q _{max} (mg/g)	Fonte
BAS	108,29	Este trabalho
BDE	76,88	Este trabalho
Serragem modificada com NaOH	10,47	Rehman et al. (2006)*
Serragem modificada com HCl	3,37	Argun et al. (2007)*
Serragem modificada com Formaldeído	6,43	Bulut e Tez (2003)*
Serragem modificada com Reativo laranja 13	9,87	Shuka e Pai (2005)*
Fibras de Juta modificada com Reativo laranja 13	5,26	Shuka e Pai (2005)*
Fibras de Juta modificada com H ₂ O ₂	5,57	Shuka e Pai (2005)*
Fibras de Juta sem modificação	3,37	Shuka e Pai (2005)*
Cascas de Amendoim modificada com Reativo laranja 13	7,49	Shuka e Pai (2005)*
Palha de coco modificada com Persulfato	62,50	Kadirlevu et al (2001)*
Caulinita	1,67	Yavuz et al. (2003)
Aerogel de carbono	12,85	Meena et al. (2005)

* apud Ngah et al., 2007

5.3 - Estudo de adsorção dos íons metálicos em efluente de drenagem ácida de mina.

Para a DAM, foram realizados apenas estudos de cinética e isotermas, pois a intenção do tratamento é justamente a remoção de íons metálicos do efluente sem ajuste de pH. Sendo assim, todas as análises foram realizadas no pH natural da amostra, pH=2,8. Para este estudo foram utilizados apenas os materiais modificados com dianidrido de EDTA (BDE), pois eles apresentam melhor poder adsorvente nesta faixa de pH. Os materiais modificados com anidrido succínico apresentam adsorção quase nula neste valor de pH (2,8).

Os íons metálicos presentes na amostra de DAM são: cálcio (Ca²⁺), alumínio (Al³⁺), ferro (Fe²⁺), manganês (Mn²⁺), níquel (Ni²⁺) e zinco (Zn²⁺). A tabela 5.10 apresenta as concentrações de cada um destes íons presentes no efluente. Os estudos de adsorção foram realizados para todos os metais presentes na amostra, visto que não é possível realizar uma adsorção seletiva utilizando os materiais BDE 1 e BDE 2.

Tabela 5.10 - Concentração inicial dos íons metálicos usados no estudo da DAM.

Íon Metálico	Concentração inicial dos íons metálicos (mg/L)	
	Estudo Cinético	Isotermas
Ca ²⁺	107,82	97,75
Al ³⁺	1.057,78	1.235,76
Fe ²⁺	1,01	1,04
Mn ²⁺	176,75	213,08
Ni ²⁺	0,17	0,14
Zn ²⁺	23,14	32,95

5.3.1- Estudos cinéticos utilizando os materiais BDE 1 e BDE 2.

Os estudos de cinética foram realizados como descrito em 4.2.6.1. As tabelas 5.11 e 5.12 mostram a relação entre a porcentagem de adsorção de cada um dos metais analisados e o tempo de contato com o material adsorvente BDE 1 e BDE 2 respectivamente. A porcentagem de adsorção foi calculada a partir da razão entre a quantidade do íon metálico adsorvida e a quantidade do mesmo presente na amostra de DAM.

Tabela 5.11 - Porcentagem de adsorção de íons metálicos por tempo de contato com efluente utilizando BDE 1.

Tempo de contato	Porcentagem de Adsorção						
	5 min	10 min	20 min	30 min	45 min	60 min	90 min
íon metálico							
Ca ²⁺	11,3	12,0	9,9	7,3	5,2	4,9	2,6
Al ³⁺	27,8	22,6	25,6	22,4	20,9	22,8	29,3
Fe ²⁺	46,5	49,0	52,5	55,4	56,9	54,8	54,3
Mn ²⁺	54,7	17,0	15,5	19,5	21,0	21,2	18,5
Ni ²⁺	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Zn ²⁺	57,0	70,9	82,2	87,1	90,6	92,9	93,7

Na tabela 5.15, pode-se observar que a adsorção de cálcio diminui com o passar do tempo. A adsorção de manganês e de alumínio oscila bastante no decorrer do tempo, desta forma utilizaremos como referência os valores de 19,5% e 22,4% obtidos para o tempo de 30 min, pois este foi utilizado para o estudo de concentração. O níquel foi totalmente adsorvido e os íons de ferro e zinco têm a porcentagem de adsorção aumentada com o aumento do tempo de contato. Esse tipo de comportamento do zinco também foi observado por Pereira (2008) em estudo com efluente de galvanoplastia.

Tabela 5.12 - Porcentagem de adsorção de íons metálicos por tempo de contato com efluente utilizando BDE 2.

Tempo de contato	Porcentagem de Adsorção						
	5 min	10 min	20 min	30 min	45 min	60 min	90 min
íon metálico							
Ca ⁺²	0,3	0,6	0,7	0,7	0,0	0,0	0,2
Al ⁺³	15,3	12,9	13,5	20,0	12,9	19,0	22,9
Fe ⁺²	54,5	52,1	51,8	52,8	52,5	52,6	51,3
Mn ⁺²	7,5	4,4	4,0	2,5	0,6	0,9	0,1
Ni ⁺²	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Zn ⁺²	94,5	95,5	96,8	97,0	97,0	97,1	97,2

Na tabela 5.12, pode-se observar que a remoção de íons cálcio, alumínio e ferro oscilaram bastante. A de cálcio teve valores muito pequenos, sendo sua adsorção quase nula. A de alumínio foi de aproximadamente 20% e a de ferro em 55,4% aos 30min, tempo utilizado para experimentos posteriores. A adsorção de manganês diminui significativamente com o passar do tempo. O níquel foi totalmente adsorvido e o zinco apresentou adsorção superior a 94%, aumentando com o aumento do tempo de contato.

Comparando as duas tabelas, 5.11 e 5.12, pode-se observar que a adsorção de níquel foi total para os dois materiais. O BDE 2 foi mais eficiente para adsorção de íons zinco, o BDE 1 para adsorção de íons manganês, alumínio e cálcio. Não houve variação significativa para adsorção de íons ferro devido à variação de granulometria do material.

Compostos contendo funções carboxilato reagem com íons metálicos muito rapidamente, sendo assim, o equilíbrio era estabelecido em cerca de poucos minutos (de 5 a 10 minutos), inviabilizando cálculos de cinética experimental para serem comparados a valores propostos por modelos matemáticos.

5.3.2- Isotermas de adsorção utilizando os materiais adsorventes BDE 1 e BDE 2.

Para avaliar o poder adsorvente dos materiais no efluente, variou-se a concentração dos materiais de 0,4 a 2,8g/L. Foram calculadas as porcentagens de adsorção de cada íon metálico presente nos materiais por concentração de material adsorvente em solução.

Estes valores podem ser observados na tabela 5.13 para o material BDE 1 e na tabela 5.14 para o BDE 2.

Tabela 5.13 - Porcentagem de adsorção de íons metálicos por concentração BDE 1 em DAM.

Concentração de material íon metálico	Porcentagem de Adsorção (%)								
	0,4g/L	0,7g/L	1,0g/L	1,3g/L	1,6g/L	1,9g/L	2,2g/L	2,5g/L	2,8g/L
Ca ⁺²	0,0	1,6	1,8	3,4	3,2	4,4	5,3	5,9	5,0
Al ⁺³	58,0	53,5	48,4	44,6	42,7	42,2	35,9	32,7	27,6
Fe ⁺²	56,6	62,8	62,4	62,8	61,9	61,5	58,9	60,9	65,0
Mn ⁺²	5,9	11,3	12,2	16,0	22,1	27,6	27,7	26,3	26,7
Ni ⁺²	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Zn ⁺²	74,5	88,1	93,1	95,8	97,0	97,5	97,9	98,1	98,3

De acordo com os valores encontrados na tabela 5.13, pôde-se observar que com o aumento de material adsorvente, aumenta também a adsorção de íons de zinco, ferro e cálcio, a adsorção de íons níquel foi total, a de alumínio diminuiu com o aumento de material e a de manganês aumentou e se estabilizou em torno de 27% após a concentração de 1,9g/L de material.

Tabela 5.14 - Porcentagem de adsorção de íons metálicos por concentração BDE 2 em DAM.

Concentração de material íon metálico	Porcentagem de Adsorção (%)								
	0,4g/L	0,7g/L	1,0g/L	1,3g/L	1,6g/L	1,9g/L	2,2g/L	2,5g/L	2,8g/L
Ca ⁺²	10,8	2,3	4,3	3,8	4,8	10,2	3,7	10,0	6,0
Al ⁺³	33,2	35,4	28,2	30,4	31,5	35,9	33,2	43,1	40,4
Fe ⁺²	57,7	51,1	51,8	50,9	47,5	44,4	47,5	45,8	45,0
Mn ⁺²	5,5	4,5	5,1	5,6	4,6	11,7	11,6	19,1	20,0
Ni ⁺²	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Zn ⁺²	93,3	96,7	97,9	98,3	98,7	98,8	98,8	99,0	99,0

Observou-se na tabela 5.14 que, com o aumento da concentração de material adsorvente, aumenta também a adsorção de íons Zn⁺², que chegou aos 99,0% de remoção, de íons Mn⁺², onde a remoção foi de até 20,0%. A remoção íons níquel foi total, a de alumínio e cálcio oscilaram muito variando entre 28,2 e 43,1 e entre 2,3 e 10,0% respectivamente. A remoção de íons Fe⁺² diminuiu com o aumento da concentração de material caindo de 57,7 para 45,0%.

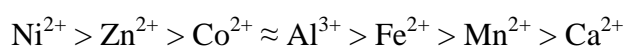
Segundo Karnitz (2007), a ordem e afinidade dos materiais pelos cátions metálicos foram diretamente proporcionais a constante de estabilidade do complexo formado entre esses cátions metálicos e a molécula de EDTA. Esse comportamento deve-se ao fato dos sítios ativos do material adsorvente de cátions serem muito parecidos com a molécula de EDTA. A tabela 5.15 mostra as constantes de estabilidade metal-EDTA para os metais presentes neste trabalho.

Tabela 5.15 - Constante de estabilidade de complexos metal-EDTA

Cátion metálico	log K
Al ³⁺	16,30
Ca ²⁺	10,69
Co ²⁺	16,31
Fe ²⁺	14,32
Mn ²⁺	13,87
Ni ²⁺	18,62
Zn ²⁺	16,50

FONTE: Adaptado e modificado de Harris, 2005, p. 256.

Sendo assim, pode-se definir a ordem de afinidade entre o material BDE e os cátions metálicos decrescendo da seguinte forma:



Foram utilizados modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich para construção das isotermas para todos os íons metálicos com os dois materiais adsorventes, exceto o níquel, pois o mesmo foi totalmente removido.

A tabela 5.16 mostra os resultados dos dois modelos matemáticos estudados para adsorção de manganês no efluente utilizando os materiais BDE1 e BDE2.

Tabela 5.16- Modelos matemáticos para isotermas de adsorção dos íons metálicos presentes na DAM utilizando os materiais BDE 1 e BDE 2.

Íon Metálico	Material Adsorvente	Valor Exp	Langmuir			Freundlich		
		q _{exp} (mg/g)	Q _{max} (mg/g)	b (L/mg)	R ²	K _F (mg/g)	1/n	R ²
Al ³⁺	BDE1	585,92	0,588	4,6951	0,9990	579,92	1,3440	0,9889
	BDE2	320,64	0,474	186,1038	0,9836	395,48	1,0375	0,9845
Ca ²⁺	BDE1	1,75	0,091	1,8323	0,8987	1,71	0,3387	0,8796
	BDE2	3,90	0,035	99,0691	0,9591	5,43	1,6428	0,9691
Fe ²⁺	BDE1	0,60	1,08	113,9250	0,9937	0,63	0,9692	0,9975
	BDE2	0,50	0,77	5,1014	0,9940	0,53	1,1107	0,9983
Mn ²⁺	BDE1	25,42	15,74	0,1426	0,9761	1137,85	0,7293	0,8405
	BDE2	9,94	3,14	0,0073	0,9659	4,24E+07	2,8808	0,9418
Ni ²⁺	BDE1	0,014	-	-	-	-	-	-
	BDE2	0,014	-	-	-	-	-	-
Zn ²⁺	BDE1	30,05	0,52	0,0204	0,9049	29,36	0,8690	0,9958
	BDE2	29,74	263,16	0,2390	0,8906	32,39	0,9926	1,0000

No caso do efluente, foi observada uma competição entre os metais pelos sítios quelantes do material adsorvente. Os íons Ca²⁺, Al³⁺, Fe²⁺ e Zn²⁺ apresentam valores experimentais de adsorção muito próximos ao modelo de Freundlich, diferentemente dos resultados obtidos para solução aquosa, indicando adsorção em superfície heterogênea em ambos os materiais. Já para os íons Mn²⁺, verificou-se que Langmuir é o que melhor se ajustou aos valores experimentais. Não foi possível efetuar cálculos para os íons Ni²⁺, pois o mesmo foi totalmente removido.

Comparando a adsorção utilizando os dois materiais de granulometrias diferentes pode-se observar que o material de maior granulometria, BDE 1 é o que melhor adsorve íons alumínio, ferro, manganês e zinco.

6- Conclusão

Os materiais BAS e BDE preparados a partir de modificações químicas do bagaço de cana-de-açúcar mostraram-se eficientes para adsorção de metais tanto em soluções aquosas quanto em efluentes de drenagem ácida de mina, no caso do BDE.

Foi possível ainda visualizar a aplicabilidade destes materiais adsorventes, pois apresentam comportamentos distintos em diferentes faixas de pH. O BAS é melhor adsorvente em pHs próximos de 6-7, mas tem adsorção praticamente nula em pHs 2-3. O BDE, ao contrário, não adsorve a mesma quantidade que o BAS em pH 6-7, mas tem uma capacidade de adsorção representativa em pHs mais baixos, 2-3, característica essa que o selecionou para tratamento do efluente.

O equilíbrio de adsorção é rapidamente atingido para os íons metálicos Co^{2+} , Mn^{2+} e Ni^{2+} , o que torna interessante a aplicação destes materiais em larga escala, variando de 5 a 20min para metais e materiais diferentes. Não foi possível estabelecer um comparativo entre valores experimentais e os modelos matemáticos propostos devido ao equilíbrio ser atingido muito rapidamente.

O estudo de pH foi fundamental para diferenciar a aplicabilidade dos dois materiais. Foram realizados estudos variando o pH de 2 a 7, para materiais BAS e de 1,2 a 7 para materiais BDE. O tempo de equilíbrio utilizado foi de 30min e observou-se que em valores de pH mais elevados, o BAS apresenta maior capacidade de adsorção, dentre eles o BAS 2 é ainda melhor adsorvente, e em pHs mais baixos é o BDE quem apresenta maior adsorção, sendo o BDE 2 melhor adsorvente entre eles.

Para as isotermas, utilizou-se o tempo de 30min e pH em torno de 5,8 a 6,5 dependendo do conjunto metal-material adsorvente. O modelo matemático que melhor se ajustou foi o de Langmuir, prevendo a formação de monocamada na superfície do material com sítios de adsorção uniformes e isolados. Os valores de q_e encontrados experimentalmente também foram muito próximos aos experimentais.

Para o efluente, cujo pH é 2,72, o material BDE mostrou-se mais adequado para adsorção de metais em condições naturais. Os materiais apresentaram uma grande capacidade de adsorção em efluente real, utilizando uma concentração de 2,8g/L de material foi possível remover simultaneamente 4,8-5,8mg/g de Ca^{2+} ; 341-494mg/g de Al^{3+} ; 0,67-0,47mg/g de Fe^{2+} ; 56,9-42,6mg/g de Mn^{2+} , 0,14-0,14mg/g de Ni^{2+} e 32,4-32,6mg/g de Zn^{2+} , utilizando BDE1-BDE2 respectivamente. Esses valores equivalem a

uma remoção de 5-6%, 27-40%, 65-45%, 26-20%, 100-100% e 98-99% utilizando os materiais BDE 1 e BDE 2 para os seguintes íons metálicos, respectivamente, Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} .

A competitividade existente entre os cátions metálicos presentes no efluente é proporcional à constante de estabilidade do complexo formado metal-EDTA, devido ao fato dos sítios ativos do material adsorvente ser semelhante a molécula de EDTA.

As perspectivas futuras para este trabalho são:

- Estudos de competitividade entre metais em solução aquosa.
- Utilização do BAS para remoção de metais pesados em DAM fazendo ajuste de pH.
- Estudos de dessorção de metais para reutilização dos materiais.

7- Referência Bibliográfica.

ALLEN, S. J.; GAN, Q.; MATTHEWS, R.; JOHNSON, P. A. Comparison of optimized isotherm models for basic dye adsorption by kudzu. *Bioresource Technology*, vol. 88, p. 143-152, 2003.

ALLEN, S. J.; MCKAY, G.; PORTER, J. F. Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol 280, p. 322-333, 2004.

ALVES, A. N. L.; DELLA ROSA, H. V. Exposição ocupacional ao cobalto: aspectos toxicológicos. *Revista Brasileira de Ciências farmacêuticas*, vol. 39, n.2, p. 129-139, 2003.

ATKINS, P.; de PAULA, J. *Físico-química*. vol.3, 7ªEd., LTC, Rio de Janeiro, 2004.

BAI, S.; ABRAHAM, T. E. Biosorption of Cr (VI) from aqueous solution by *Rhizopus nigricans*. *Bioresource Technology*, v. 79, n. 1, p. 73-81, 2001.

BAIRD, C., *Química Ambiental*. Tradução de RECIO, M. A. L.; CARRERA, L.C.M, 2ªEd., Bookman, 2002.

BHATNAGAR, A., MINOCHA, A. K., SILLANPÄÄ, M. Adsorptive removal of cobalt from aqueous solution by utilizing lemon peel as biosorbent. *Biochemical Engineering Journal*, v.48, p. 181-186, 2010.

COSTA, M. R. M.; FIGUEIREDO, R. C. *Mangans*. Balanço mineral brasileiro 2001. Disponível em :

www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/manganes.pdf

Acesso em: 08/12/2011

CONAB *Acompanhamento da safra brasileira – Cana-de-açúcar – Safra 2011/2012 segundo levantamento Agosto/2011*. Disponível em:

[http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/11_08_30_13_41_19_boletim_cana_portugues - agosto 2011 2o lev..pdf](http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/11_08_30_13_41_19_boletim_cana_portugues_-_agosto_2011_2o_lev..pdf)

Acesso em 09/12/2011

DA SILVA, C. S. *Níquel*. Balanço mineral brasileiro 2001. Disponível em :

www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/niquel.pdf

Acesso em 08/12/2011

DAYUBE, P. R. C.; TRINDADE, R. B. E. *Remoção de metais presentes em baixa concentração em drenagem ácida de minas*. Disponível em:

http://www.cetem.gov.br/publicacao/serie_anais_XII_jic_2004/27Artigo%20JIC%202004%20Paula%20dayube%20e%20trindade.pdf

Acesso em 08/12/2011

DE CASTRO, E.; LOUREIRO, C. O. Comportamento da concentração de espécies dissolvidas em drenagem ácida. *XIV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas*, 2006.

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

DOULA, M. K. Removal of Mn^{2+} ions from drinking water by using Clinoptilolite and Clinoptilolite-Fe oxide system. *Water Research*, p. 3167-3176, 2006.

ERDEM, E., KARAPINAR, N., DONAT, R. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *Journal of Colloid and Interface Science*, n. 280, p. 309-314, 2004.

FERREIRA, B. C. S. *Precipitação química de sulfatos contidos em efluente líquidos gerados no setor mineiro/metalúrgico*. (Mestrado) - Mestrado em Engenharia Ambiental PROAGUA, UFOP, Ouro Preto - MG, 2010.

FUNGARO, D. A.; DA SILVA, M. G. Utilização de zeólita preparada a partir de cinza residuária de carvão como adsorvedor de metais em água. *Química Nova*, vol. 25, n. 6B, p.1081-1085, 2002.

GARCÍA-MENDIETA, A. ; SOLACHE-RÍOS, M.; OLGUÍN, M. T. Evaluation of the sorption properties of a Mexican clinoptilolite-rich tuff for iron, manganese and iron-manganese systems. *Microporous and Mesoporous Materials*, n. 118, p. 489-495, 2009.

GUEDES, C. D. *Coagulação/Floculação de águas superficiais de minerações de ferro com turbidez elevada*. (Doutorado) – Programa de Pós Graduação em Evolução Crustal e Recursos Naturais, UFOP, Ouro Preto, 2004

GUPTA, V.; ALI, I. Removal of lead and chromium from wastewater using bagasse fly ash - a sugar industry waste. *Journal of Colloid and Interface Science*, p. 321-328, 2004.

GURGEL, L. V. A. *Mercerização e modificação química de celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico e trisetilenotetramina: Preparação de novos materiais quelantes para adsorção de Pb (II)*. (Mestrado) - Mestrado em Engenharia Ambiental PROAGUA, UFOP, Ouro Preto - MG, 2007.

GURGEL, L.; FREITAS, R. P.; GIL, L. F. Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by sugarcane bagasse and mercerized sugarcane bagasse chemically modified with succinic anhydride. *Carbohydrate Polymers*, p. 922-929, 2008.

GURGEL, L.; GIL, L. F. Adsorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) from aqueous single metal solutions by succinylated twice-mercerized sugarcane bagasse functionalized with triethylenetetramine. *Water Research*, p. 4479-4488, 2009.

GUSMÃO, K. A. G. *Estudo de adsorção em solução aquosa de dois corantes catiônicos e uma eteramina usando bagaço de cana modificado quimicamente*. (Mestrado) - Mestrado em Engenharia Ambiental - PROAMB, UFOP, Ouro Preto - MG, 2011.

HARRIS, D. C. *Análise Química Quantitativa*, 6ªEd, LTC, Rio de Janeiro, 2005.

HOMAGAI, P.; GHIMIRE, K. N.; INOUE, K. Adsorption behavior of heavy metals onto chemically modified sugarcane bagasse. *Bioresource Technology*, p. 2067-2069, 2010.

JAVIS, A. P.; YOUNGER, P. L. EIA procedure: Broadening the scope of mine water environmental impact assessment: a UK perspective. *Environmental Impact Assessment Review*, p. 85-96, 2000.

JIMENEZ, R. S.; DAL BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita - Influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. *Química Nova*, Vol. 27, n. 5, p. 734-738, 2004.

JUSOH, A. B., CHENG, W. H., LOW, W. M., NORA'AINI, A., NOOR, M. J. M. M. Study on the removal of iron and manganese in groundwater by granular activated carbon. *Desalination*, n.182, p. 347-353, 2005.

KARNITZ, O. *Modificação química do bagaço de cana de açúcar e celulose usando anidrido do EDTA. Uso destes materiais na adsorção de metais pesados em solução aquosa.* (Mestrado) - Programa de Pós Graduação em Recursos Hidricos - PROAGUA, UFOP, Ouro Preto - MG, 2007.

KARNITZ, O.; GURGEL, L.; FREITAS, R. P.; GIL, L. F. Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by mercerized cellulose and mercerized sugarcane bagasse chemically modified with EDTA dianhydride (EDTAD). *Carbohydrate Polymers*, p. 643-650, 2009.

KARNITZ, O.; GURGEL, L. V. A.; MELO, J. C. P.; BOTARO, V. R.; MELO, T. M. S.; GIL, R. P. F.; GIL, L. F. Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse. *Bioresource Technology*, p. 1291-1297, 2007.

KRISHNAN, K.; ANIRUDHAN, T. Removal of mercury(II) from aqueous solutions and chlor-alkali industry effluent by steam activated and sulphurised activated carbons prepared from bagasse pith: kinetics and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, p. 161-183, 2002.

KOKAOBA, S. Adsorption of Cd(II), Cr(III) and Mn(II) on natural sepiolite. *Desalination*, p.24-30, 2009

KUMAR, U. Agricultural products and by-products as a low cost absorbent for heavy metal removal from water and wastewater: A review. *Scientific Research and Essay*, vol. 1, p. 33-37, 2006.

KURNIAWAN, T. A.; CHAN, G. Y. S.; LO, W.; BABEL, S. Comparisons of low-cost absorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. *Science of Total Environment*, p. 409-426, 2006

LAPAKKO, K., Metal mine rock and waste characterization tools: an overview. *Mining, mineral and sustainable development*, n. 67, 2002.

MAMBA, B. B.; DLAMINI, N. P.; NYEMBE, D. W.; MULABA-BAFUBIANDI, A. F. Metal adsorption capabilities of clinoptilolite and selected strains of bacteria. *Physics and Chemistry of the Earth*, p. 830-840, 2009.

MANAHAN, S. E. *Fundamentals of environmental chemistry*, 2ªEd., CRC Press LLC, Boca Raton, 2001, 1024p.

MARTIN-LARA, M.; RICO, I. R. L.; VICENTE, I. D. A.; GARCIA, G. B.; DE HOCES, M. C. Modification of the sorptive characteristics of sugarcane bagasse for removing lead from aqueous solutions. *Desalination*, p. 58-63, 2010.

MARTINS, I.; LIMA, I. V. *Ecotoxicologia do manganês e seus compostos*. Série cadernos de referência ambiental, vol. 7, CRA, Salvador – Ba, 2001.

MEENA, A. K., MISHRA, G. K., RAI, P. K., RAJAGOPAL, C., NAGAR, P. N. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, p. 161-170, 2005

Ministério da Saúde, portaria 518, de 25 de Março 2004. Disponível em:
portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/portaria_518.pdf

Acesso em 13/12/2011

MOREIRA, S. A. *Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pendúculo de caju: Estudo de batelada e coluna de leito fixo*. (Mestrado) Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFC, Fortaleza – Ce, 2008.

MURTA, F. C., *Ensaio de colunas para a avaliação de remediação passiva de drenagem ácida na mina Osamu Utisumi INB, Caldas/MG*. (Mestrado) - Programa de Pós Graduação em Recursos Hídricos - PROAGUA, UFOP, Ouro Preto - MG, 2006.

NGHA, W. S. W., HANAFIAH, M. A. K. M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. *Bioresource Technology*, 2007, doi:10.1016/j.biortech.2007.06.011.

ÖZCAN, A. S.; ÖZCAN, A. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol.276, p. 39-46, 2004.

PEREIRA, F. V. *Remoção de íons zinco (II) de efluentes derivados de processos de galvanoplastia utilizando rejeitos de fibras vegetais modificadas quimicamente*. (Mestrado) - Mestrado em Engenharia Ambiental PROAGUA, UFOP, Ouro Preto - MG, 2008.

PEREIRA, F.V.; GURGEL, L. V. A.; AQUINO, S. F.; GIL, L. F. Removal of Zn²⁺ from Electroplating Wastewater Using Modified Wood Sawdust and Sugarcane Bagasse. *Journal Of Environmental Engineering-Asce*, p. 341-350, 2009.

PINO, G. A. H, *Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca de coco verde (Cocos nucifera)*. (Mestrado) - Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, PUC-Rio, Rio de Janeiro - RJ, 2005.

RESOLUÇÃO CONAMA, n. 20, 1986. Disponível em:

www.aguasdoparaopeba.org.br/arquivos/doc_resolucao_25664.pdf

Acesso em 08/12/2011

RESOLUÇÃO CONAMA, n. 357, 2005. Disponível em:

www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf

Acesso em 13/12/2011

RIBEIRO JÚNIOR, E. S. *Adsorção e dessorção de arsênio em solos e substratos de mineração de ouro e práticas de mitigação de drenagem ácida em colunas de lixiviação*. (Doutorado) – Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, UFV, Viçosa - MG, 2002.

SALVIANO, A. B. *Avaliação de escória de aciaria para o controle a abatimento de drenagem ácida de mineração*. (Mestrado) - Mestrado em Engenharia Ambiental PROAGUA, UFOP, Ouro Preto - MG, 2010.

SANTOS, E. G.; ALSINA, O. L. S.; SILVA, F. L. H. Adsorção De Metais Pb^{+2} , Cd^{+2} e Ni^{+2} Em Uma Coluna De Leito Fixo De Biomassas. *3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás*. Salvador - Ba, Brasil, 2005.

SEN GRUPTA, S.; BHATTACHARYYA, K. G. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: a review. *Advances in Colloid and Interface Science*, p. 39-58, 2011.

SHAWABKEH, R. A.; TUTUNJI, M. F. Experimental study and modeling of basic dye sorption by diatomaceous clay. *Applied Clay Science*, vol.24, p. 111-120, 2003.

SILVA, V. L. M. M.; GOMES, W. C. ; ALSINA, O. L. S. Utilização do bagaço de cana de açúcar como biomassa adsorvente na adsorção de poluentes orgânicos. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, vol.1, p. 27-32, 2007.

VIJAYARAGHAVAN, K., JEGAN, J., PALANIVELUC, K., VELAN, M. Biosorption of cobalt(II) and nickel (II) by seaweeds: batch and column studies. *Separation and Purification Technology*, n.44, p.53-59, 2005.

WENG, C.; HUANG, C. Treatment Of Metal Industrial Waste-Water By Fly-Ash And Cement Fixation. *Journal of Environmental Engineering-Asce*, p. 1470-1487, 1994.

WILLIAMS, P. L.; JAMES, R. C.; ROBERTS, S. M. *Principles of toxicology: Environmental and industrial applications*. 2ndEd., John Wiley & sons, INC, 2000, 603p.

YAVUZ, O.; ALTUNKAYNAK, Y., UZEL, F. G. Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite. *Water Research*, n. 37, p. 948-952, 2003.

YU, J.; TONG, M.; SUN, X.; Li, B. Enhanced and selective adsorption of Pb²⁺ and Cu²⁺ by EDTAD-modified biomass of baker's yeast. *Bioresourse Thecnology*, v. 99, n. 7, p. 2588-2593, 2008.