



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
MESTRADO EM QUÍMICA ANALÍTICA**

**MESOCARPO DO COCO BABAÇU (*Orbignya speciosa*) MODIFICADO COM
AMINAS COMO REMOVEDORES DE ÍONS COBRE EM MEIO AQUOSO E EM
AGUARDENTE DE CANA-DE-AÇÚCAR.**

Mestrando: Willyam Róger Padilha Barros

Orientador: Prof^o Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra

SÃO LUÍS – MA

2010

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
MESTRADO EM QUÍMICA ANALÍTICA**

**MESOCARPO DO COCO BABAÇU MODIFICADO (*Orbignya speciosa*) COM
AMINAS COMO REMOVEDORES DE ÍONS COBRE EM MEIO AQUOSO E EM
AGUARDENTE DE CANA-DE-AÇÚCAR.**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Química Analítica.

Orientador: Prof^o Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra

SÃO LUÍS - MA

2010

Barros, Willyam Róger Padilha

Modificação do Mesocarpo do coco babaçu (*Orbignya speciosa*) modificado com aminas como removedores de íons cobre em meio aquoso e em aguardentes de cana-de-açúcar / Willyam Róger Padilha Barros – São Luís, 2010.

108f.

Impresso por computador (Fotocópia)

Orientador: Cícero Wellington Brito Bezerra

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Maranhão, Programa de Pós-Graduação em Química, 2010.

1. Mesocarpo – adsorção 2. Modificação de superfície 3. Aminas 4. Cobre I. Título.

CDU 544.723.21:633.855.34

WILLYAM RÓGER PADILHA BARROS

**MESOCARPO DO COCO BABAÇU (*Orbignya speciosa*) MODIFICADO COM
AMINAS COMO REMOVEDORES DE ÍONS COBRE EM MEIO AQUOSO E EM
AGUARDENTE DE CANA-DE-AÇÚCAR.**

Aprovado em: 15/10/ 2010

BANCA EXAMINADORA

Profº Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra
(Orientador)
Departamento de Química – UFMA

Profº Dr. Adeilton Pereira Maciel
Departamento de Química – UFMA

Profº Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento
Departamento de Química Analítica – UFC

Em especial...

Aos meus pais, Edson Marques e Cristina Padilha que sempre acreditaram nos meus ideais, e que dedicaram toda a sua vida alimentando o meu ser com a mais significativa educação e responsabilidade, incentivando-me a prosseguir, principalmente nos momentos difíceis da vida, fossem quais fossem os obstáculos, mantiveram-se sempre ao meu lado, ensinando-me o caminho da verdade, dedico a minha conquista, com a mais profunda admiração e respeito. A minha irmã Cristiane Barros, a quem tanto amo, pelos vários conselhos dados e por sempre acreditar no meu potencial.

*Ao Profº Dr. Cícero Wellington B. Bezerra,
meu especial agradecimento, por ter me dado
crédito para o ingresso na linha de pesquisa em
adsorção, pela orientação deste trabalho, pela
grande amizade, paciência, apoio e principalmente
pelo incentivo à ciência.*

AGRADECIMENTOS

Meu agradecimento inicial é para Ti, Senhor, que me ampara, conduz, ilumina e fortalece. Obrigado Deus!

A Prof^a Dr. Sirlane Aparecida Abreu Santana, que sempre se colocou ao meu lado e, em todos os momentos ajudou-me e auxiliou-me contribuindo para que minhas dúvidas fossem eliminadas e este trabalho pudesse ser concluído.

A todos os membros do grupo de pesquisa do Laboratório de Pesquisa em Química Inorgânica e Analítica – LPQIA-UFMA.

Ao Prof^o Dr. Claudio Airoidi, pelos experimentos realizados no Laboratório de Termoquímica de Materiais – LATEMAT no Instituto de Química da UNICAMP.

A Central Analítica - UFMA, pelas análises feitas no aparelho de espectrometria de absorção atômica.

As minhas eternas amigas/irmãs Amanda Ribeiro, Delzianny Oliveira, Gláucia Barbosa e Suzyéth Melo, saudades do nosso quinteto fantástico que jamais se dissipará mesmo longe uns dos outros, que foram peças fundamentais para construção da minha carreira acadêmica e pessoal, meu imenso carinho e respeito por cada uma de vocês.

A minha adorável amiga Fabiana, pelas inúmeras conversas jogadas fora, pelos vários momentos de descontração e pela ajuda nas lavagens dos frascos nas análises da absorção atômica.

A todos os amigos do mestrado, pelos momentos de estudo e de descontração, em especial a Carlos Alexandre, Newton Lima, Ana Paula, Fernanda Nunes, Núbia Fernanda, Geyse Corrêa, Rosiane Nascimento, Mauro Góes, Natividade Penha e Karlene Kellen.

Ao meu amigo Glene Marcos, pelas orações e incentivos sempre. Obrigado pelo companheirismo!

Ao meu grande amigo de todas as horas Benildo Júnior, que muito me incentiva a vencer independente de qualquer tipo de situação.

Ao meu cunhado Osmar Júnior, pelos incentivos, pela credibilidade e por acreditar no meu contínuo sucesso.

A minha bisavó Eusébia Padilha (*in memoriam*), que em toda sua vida sempre esteve ao meu lado me dando base para ser um cidadão digno e humano. Meu eterno carinho e amor!

Principalmente aos meus pais Edson Marques, Cristina Padilha e minha irmã Cristiane Barros, aos quais devo tudo que tenho e principalmente, tudo o que sou. E de antemão a minha linda sobrinha Lara Barros que logo estará entre nós. Com todo meu Amor!

A CAPES pela bolsa concedida.

*“Agradeço todas as dificuldades que enfrentei;
se não fosse por elas, eu não teria saído do lugar.
As facilidades nos impedem de caminhar.
Mesmo as críticas nos auxiliam muito”.*

Chico Xavier

*“Todo mundo é um cientista maluco e a
vida é o laboratório. A gente está
sempre experimentando, tentando achar
um jeito de viver, de resolver os
problemas, de se livrar da loucura do
caos”.*

David Cronenberg

RESUMO

O mesocarpo do coco babaçu foi quimicamente modificado com metaperiodato de sódio (MBOA) e, posteriormente, com as aminas: etilenodimanina (MBED), dietilenotriamina (MBDT) e trietilenotetramina (MBTT). Os sólidos foram preparados na faixa granulométrica 0,088 - 0,177 mm, caracterizados por espectroscopia vibracional, ressonância magnética nuclear de ^{13}C , raios X, análise elementar, pH_{zpc} e estudados quanto a remoção de íons Cu^{2+} a partir de meios aquoso, hidroalcoólico e em aguardente de cana-de-açúcar. Todos os experimentos foram conduzidos em batelada, a temperatura ($25 \pm 1^\circ\text{C}$) e agitação constante. As concentrações do adsorvato foram determinadas por espectrofotometria de absorção atômica. As alterações nos espectros vibracionais e de ressonância, difratograma, teores de C, H e N, além dos valores de pH_{zpc} em relação ao sólido *in natura*, foram atribuídas as modificações propostas. O abaixamento do valor de pH_{zpc} com as modificações permitiu o aumento da capacidade de adsorção de íons Cu^{2+} . Em pH 6,0 para ambos os meios, foram obtidos os maiores valores de capacidade de adsorção. Os tempos de equilíbrio foram 60 min para todas as matrizes em meio aquoso, e 30 min para todas as matrizes em meio hidroalcoólico. O processo cinético para todos os sistemas estudados foi regido pelo modelo de pseudo-segunda ordem. As isotermas de adsorção obedeceram mais de perto ao modelo de Langmuir para as matrizes no meio hidroalcoólico. As quantidades máximas de adsorção (mg g^{-1}) determinadas foram: meio aquoso, MBOA= 124,62; MBED= 49,71; MBDT= 54,97; MBTT= 56,82; meio hidroalcoólico, MBOA= 131,62; MBED= 125,65; MBDT = 138,0; MBTT= 145,15. Os testes em amostra de aguardente indicaram que a utilização de apenas 1,0 g L^{-1} de adsorvente, é capaz de reduzir a concentração de íons Cu^{2+} , deixando a aguardente de cana-de-açúcar dentro do padrão exigido pela legislação Brasileira.

Palavras - chave: mesocarpo, modificação de superfície, aminas, adsorção, cobre.

ABSTRACT

The babassu coconut mesocarp was chemically modified with sodium metaperiodate (MBOA) and subsequently with the following amines: ethylenediamine (MBED), diethylenetriamine (MBDT) and triethylenetetramine (MBTT). The solids were prepared having a granulometry comprised between 0,088 – 0,177 mm, and they were characterized by vibrational spectroscopy, ^{13}C nuclear magnetic resonance, X-ray, elemental analysis, pH_{zpc} and they also they were applied to the removal of Cu^{2+} from aqueous, hydro alcoholic and brandy samples mediums. All the experiments were conducted in batch, under temperature (25 ± 1 °C) and stirrer constant. The adsorbate concentrations were determined by atomic absorption spectrophotometry. The vibrational and resonance spectral changes in relation to the *raw* material, as well as the differences in the C, H and N contents, and pH_{zpc} values between unmodified and modified solids were attributed to the surface modification. The lowering in pH_{zpc} values with the modification allowed to enhancement of their adsorption capacity with respect to Cu^{2+} . For both media, the best pH value for the adsorption was 6.0. The times required to achieve equilibrium were 60 min for all materials in aqueous solution, and 30 min for all materials in hydro alcoholic medium. The kinetic process for all studied systems was governed by the pseudo-second order model. The adsorption isotherms fitted better model Langmuir's for experiments in hydro alcoholic medium. The maximum adsorption capacities (mg g^{-1}) obtained were: aqueous solution, MBOA = 124.62; MBED = 49.71; MBDT = 54.97; MBTT = 56.82; hydro alcoholic medium, MBOA = 131.62; MBED = 125.65; MBDT = 138.0; MBTT = 145.15. The conducted tests on the brandy samples indicated that only 1.0 g L^{-1} of the adsorbent is enough to reduce the Cu^{2+} concentration for the label required by the Brazilian legislation.

Keywords: mesocarp, surface modification, amines, adsorption, copper.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Reação de imobilização de aminas na celulose clorada.	23
Figura 2:	Oxidação da celulose e da dialdeído celulose.	23
Figura 3:	Reação da dialdeído celulose com amina.	24
Figura 4:	Reação do mesocarpo do coco babaçu com metaperiodato de sódio – MBOA.	30
Figura 5:	Reação do MBOA com etilenodiamina (MBED).	30
Figura 6:	Reação do MBOA com dietilenotriamina (MBDT).	31
Figura 7:	Reação do MBOA com trietilenotetramina (MBTT).	31
Figura 8:	Espectro na região do infravermelho do adsorvente mesocarpo de babaçu (MB) e do MBOA. Experimento em pastilha de KBr.	36
Figura 9:	Espectros vibracionais na região do infravermelho do adsorvente mesocarpo de babaçu mesocarpo do babaçu modificado com metaperiodato de sódio (MBOA) e aminas etilenodiamina (MBED), dietilenotriamina (MBDT) e trietilenotetramina (MBTT). Experimento em pastilha de KBr.	38
Figura 10:	Espectro de RMN ^{13}C do mesocarpo do coco babaçu (MB) e do MBOA.	39
Figura 11:	Espectro de RMN ^{13}C do mesocarpo modificado com etilenodiamina (MBED).	41
Figura 12:	Espectro de RMN ^{13}C do mesocarpo modificado com dietilenotriamina (MBDT).	41
Figura 13:	Espectro de RMN ^{13}C do mesocarpo do modificado com trietilenotetramina (MBTT).	41
Figura 14:	Estruturas esperadas para o mesocarpo modificado com metaperiodato de sódio (MBOA), etilenodiamina (MBED), dietilenotriamina (MBDT) e trietilenotetramina (MBTT).	43
Figura 15:	Difratograma de raios X do mesocarpo in natura.	44
Figura 16:	Difratograma de raios X do mesocarpo modificado com metaperiodato (MBOA) e com as etilenodiamina (MBED), dietilenotriamina (MBDT) e trietilenotetramina (MBTT).	45
Figura 17:	pH_{zpc} do mesocarpo de coco babaçu oxidado em KCl 0,1 mol L^{-1} .	47
Figura 18:	pH_{zpc} do mesocarpo do coco babaçu modificado com etilenodiamina, dietilenotriamina e trietilenotetramina em KCl 0,1 mol L^{-1} .	47
Figura 19:	Influência do pH na adsorção do Cu^{2+} pelo MBOA, MBED, MBDT e MBTT em meio aquoso, $[\text{Cu}^{2+}]_i = 200 \text{ mg L}^{-1}$.	50
Figura 20:	Influência do pH na adsorção do Cu^{2+} pelo MBOA, MBED, MBDT e MBTT em meio hidroalcoólico 40% v/v, $[\text{Cu}^{2+}]_i = 200 \text{ mg L}^{-1}$.	50
Figura 21:	Efeito do tempo de contato na adsorção de Cu^{2+} em meio aquoso frente ao MBOA, MBED, MBDT e MBTT. Temperatura = 25 °C. pH 6,0. $[\text{Cu}^{2+}]_i = 200 \text{ mg L}^{-1}$.	53

Figura 22:	Efeito do tempo de contato na adsorção de Cu^{2+} em meio hidroalcoólico (40% v/v) frente ao MBOA, MBED, MBDT e MBTT. Temperatura=25 °C. pH 6,0. $[\text{Cu}^{2+}]_i = 200 \text{ mg L}^{-1}$.	53
Figura 23:	Linearização de acordo com a equação de pseudo primeira ordem da adsorção de Cu^{2+} em meio aquoso frente ao MBOA, MBED, MBDT e MBTT. Temperatura = 25 °C. pH 6,0.	55
Figura 24:	Linearização de acordo com a equação de pseudo primeira ordem da adsorção de Cu^{2+} em meio hidroalcoólico (40% v/v) frente ao MBOA, MBED, MBDT e MBTT. Temperatura = 25 °C.	56
Figura 25:	Linearização de acordo com a equação de pseudo segunda ordem da adsorção de Cu^{2+} em meio aquoso frente ao MBOA, MBED, MBDT e MBTT. Temperatura = 25 °C.	58
Figura 26:	Linearização de acordo com a equação de pseudo segunda ordem da adsorção de Cu^{2+} em meio hidroalcoólico (40% v/v) frente ao MBOA, MBED, MBDT e MBTT. Temperatura = 25 °C.	58
Figura 27:	(a) Linearização de acordo com a equação de Elovich da adsorção de Cu^{2+} em meio aquoso frente ao MBOA, MBED, MBDT e MBTT. Temperatura = 25 °C. pH 6,0. (b) Linearização de acordo com a equação de Elovich da adsorção de Cu^{2+} em meio hidroalcoólico (40%v/v) frente ao MBOA, MBED, MBDT e MBTT. Temperatura = 25 °C	61
Figura 28:	Modelagem da difusão intrapartícula da adsorção de Cu^{2+} em meio aquoso frente ao MBOA, MBED, MBDT e MBTT. Temperatura= 25 °C.	63
Figura 29:	Modelagem da difusão intrapartícula da adsorção de Cu^{2+} em meio hidroalcoólico (40%v/v) frente ao MBOA, MBED, MBDT e MBTT. Temperatura = 25 °C.	64
Figura 30:	Curvas de adsorção de Cu^{2+} em meio aquoso frente ao MBOA, MBED, MBDT e MBTT. Temperatura = 25 °C. pH 6,0.	67
Figura 31:	Curvas de adsorção de Cu^{2+} em meio hidroalcoólico (40 % v/v) frente ao MBOA, MBED, MBDT e MBTT. Temperatura = 25 °C. pH 6,0.	68
Figura 32:	Ajuste de acordo com a isoterma de Freundlich do processo de adsorção de Cu^{2+} em meio aquoso frente ao MBOA, MBED, MBDT e MBTT. Temperatura = 25 °C. pH 6,0.	68
Figura 33:	Ajuste de acordo com a isoterma de Freundlich do processo de adsorção de Cu^{2+} em meio hidroalcoólico frente ao MBOA, MBED, MBDT e MBTT. Temperatura = 25 °C. pH 6,0.	69
Figura 34:	Ajuste de acordo com a isoterma de Langmuir do processo de adsorção de Cu^{2+} em meio aquoso frente ao MBOA, MBED, MBDT e MBTT. Temperatura = 25 °C. pH 6,0.	69
Figura 35:	Ajuste de acordo com a isoterma de Langmuir do processo de adsorção de Cu^{2+} em meio hidroalcoólico frente ao MBOA, MBED, MBDT e MBTT. Temperatura = 25 °C. pH 6,0.	69
Figura 36:	Curva de calibração para determinação de íons Cu^{2+} em amostra de	73

aguardentes de cana-de-açúcar. $R^2 = 0,9993$; $y = 0,00856x + 0,00455$.

- Figura 37:** Estudo da adsorção de Cu^{2+} em amostra de aguardente de cana-de-açúcar frente ao MBOA (■), MBED (●), MBDT (▲) e MBTT (◆). Temperatura = 25 °C. 74
- Figura A.1** Ajuste não linear de acordo com a isoterma de Langmuir e Freundlich no processo de adsorção de Cu^{2+} em meio aquoso frente ao MBOA. Temperatura = 25 °C. pH 6,0. 88
- Figura A.2** Ajuste não linear de acordo com a isoterma de Langmuir e Freundlich no processo de adsorção de Cu^{2+} em meio aquoso frente ao MBED. Temperatura = 25 °C. pH 6,0. 88
- Figura A.3** Ajuste não linear de acordo com a isoterma de Langmuir e Freundlich no processo de adsorção de Cu^{2+} em meio aquoso frente ao MBDT. Temperatura = 25 °C. pH 6,0. 89
- Figura A.4** Ajuste não linear de acordo com a isoterma de Langmuir e Freundlich no processo de adsorção de Cu^{2+} em meio aquoso frente ao MBTT. Temperatura = 25 °C. pH 6,0. 89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1:	Setores industriais com maior presença de metais pesados nos seus efluentes.	9
Tabela 2:	Materiais adsorventes com seus respectivos tratamentos químicos utilizados na remoção de metais pesados.	25
Tabela 3:	Bandas características no espectro de infravermelho para o mesocarpo do babaçu (MB).	37
Tabela 4:	Percentuais experimentais determinados para carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N), obtidos através de análise elementar para cada adsorvente.	42
Tabela 5:	Valores de pH_{zpc} dos materiais modificados e do MB in natura.	48
Tabela 6:	Parâmetros cinéticos obtidos com a equação de pseudo primeira ordem para a adsorção de Cu^{2+} pelas matrizes estudadas em meio aquoso e em meio hidroalcoólico (40% v/v).	57
Tabela 7:	Parâmetros cinéticos obtidos com a equação de pseudo segunda ordem para a adsorção de Cu^{2+} pelas matrizes estudadas em meio aquoso e em meio hidroalcoólico (40% v/v).	59
Tabela 8	Parâmetros cinéticos obtidos com a equação de Elovich para a adsorção de Cu^{2+} pelas matrizes estudadas em meio aquoso e em meio hidroalcoólico (40% v/v).	63
Tabela 9:	Parâmetros cinéticos obtidos com o modelo de difusão intraparticular para a adsorção de Cu^{2+} pelas matrizes estudadas em meio aquoso.	65
Tabela 10:	Parâmetros cinéticos obtidos com o modelo de difusão intraparticular para a adsorção de Cu^{2+} pelas matrizes estudadas em meio hidroalcoólico.	66
Tabela 11:	Parâmetros obtidos com os modelos das isotermas de Langmuir e de Freundlich.	71
Tabela 12:	Quantidades máximas de adsorção por grama de adsorvente de diferentes tipos de adsorventes de acordo com a equação de Langmuir.	72
Tabela A.1	Parâmetros obtidos com os modelos não linear das isotermas de Langmuir e de Freundlich.	90

LISTA DE ABREVIATURAS

ED	Etilenodiamina
DT	Dietilenotriamina
TT	Trietilenotetramina
C_e	Concentração no equilíbrio de adsorção
K_L e R_L	Constantes de Langmuir
K_F e n	Constantes de Freundlich
k₁	Constante de velocidade de adsorção de pseudo primeira ordem
k₂	Constante de velocidade de adsorção de pseudo segunda ordem
α	Velocidade inicial de adsorção: modelo de Elovich
β	Número de sítios adequados para adsorção: modelo de Elovich
K_{dif}	Taxa da difusão intrapartícula
C	Constante da equação de difusão intrapartícula
MB	Mesocarpo do coco babaçu
MBOA	MB modificado com metaperiodato de sódio
MBED	MB modificado com etilenodiamina
MBDT	MB modificado com dietilenotriamina
MBTT	MB modificado com trietilenotetramina
MBAS	MB modificado com anidrido succínico
MBAF	MB modificado com anidrido ftálico
m	Massa do adsorvente
pH_{zpc}	Ponto de carga zero
q	Quantidade adsorvida por grama de adsorvente
q_e	Quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio
q_{max}	Capacidade máxima de adsorção por grama de adsorvente de Langmuir
q_t	Quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo <i>t</i>
R²	Coefficiente de correlação
T	Temperatura
t	Tempo

SUMÁRIO

	RESUMO	ix
	ABSTRACT	x
	LISTA DE FIGURAS	xi
	LISTA DE TABELAS	xiv
	LISTA DE ABREVIATURAS	xv
1.	INTRODUÇÃO	2
2.	REVISÃO DA LITERATURA	7
2.1	Metais tóxicos	7
2.2	Metais tóxicos e o meio Ambiente	8
2.2.1	Cobre	10
2.2.1.1	O cobre em aguardentes	11
2.3	Adsorção	14
2.3.1	Isotermas de adsorção	16
2.3.1.1	Isoterma de Langmuir	16
2.3.1.2	Isoterma de Freundlich	18
2.3.2	Adsorção de cátions metálicos	19
2.4	Modificação química de superfícies	21
2.4.1	Modificação da celulose por grupos aminos	22
2.4.2	Oxidação da celulose	23
3.	OBJETIVOS	27
3.1	Objetivo Geral	27
3.2	Objetivos Específicos	27
4.	PARTE EXPERIMENTAL	29
4.1	Materiais e Reagentes	29
4.2	Modificação do Mesocarpo do Coco Babaçu	29
4.2.1	Oxidação do mesocarpo do coco babaçu	29
4.2.2	Mesocarpo oxidado com aminas	30
4.3	Caracterização dos Adsorventes	31
4.3.1	Espectroscopia na região do infravermelho (IR)	31
4.3.2	Ressonância magnética nuclear de ^{13}C no estado sólido	31
4.3.3	Análise elementar	32

4.3.4	Difratometria de raios X	32
4.4	Determinação do ponto de carga zero (pH_{pzc})	32
4.5	Ensaio de adsorção	32
4.5.1	Influência do pH	33
4.5.2	Cinética de adsorção	33
4.5.3	Isotermas de Adsorção	34
4.5.4	Adsorção de Cu^{2+} em meio hidroalcoólico	34
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
5.1	Caracterização dos adsorventes	36
5.1.1	Espectroscopia na região do infravermelho (IR)	36
5.1.2	Ressonância magnética nuclear de ^{13}C	39
5.1.3	Análise elementar	42
5.1.4	Difratometria de raios X	44
5.2	Ensaio de adsorção	46
5.2.1	Determinação do ponto de carga zero (pH_{zpc})	46
5.2.2	Adsorção com o mesocarpo modificado	49
5.2.2.1	Influência do pH na adsorção	50
5.2.2.2	Cinética de adsorção	52
5.2.2.3	Estudo de Equilíbrio	67
5.2.3.3	Adsorção de cobre em amostra de aguardente de cana-de-açúcar	75
6.	CONCLUSÃO	77
7.	REFERÊNCIAS	80
	APÊNDICE	89

Capítulo I

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

A questão ambiental vem sendo considerada cada vez mais urgente e importante para a sociedade, pois o futuro da humanidade depende da relação estabelecida entre a natureza e o uso pelo homem dos recursos naturais disponíveis, podendo causar degradação ambiental e consistindo em alterações e desequilíbrios provocados no meio que prejudicam os seres vivos ou impedem os processos vitais ali existentes antes dessas alterações.

Em virtude disso a contaminação das águas, que é um fator cada vez mais evidenciado na sociedade moderna e seu uso racional nos processos produtivos, tem sido motivo de atenção das indústrias, principalmente daquelas que necessitam de uma grande demanda de água, especialmente pelo fato de que a preocupação com o ambiente é uma questão de sobrevivência em um mercado cada vez mais competitivo. Um dos fatores que levam as indústrias a pensarem desta forma se dá pelo interesse na implantação de sistemas de gestão ambiental (SANCHÉZ, 2006).

Dentre os inúmeros tipos de poluentes, os metais pesados têm recebido atenção especial uma vez que são substâncias altamente tóxicas. Este tipo de poluição pode resultar de diferentes atividades econômicas, a maioria delas industriais, muito embora fontes como atividades agrícolas e a disposição de rejeitos domésticos também contribuam para a liberação de metais pesados ao meio ambiente (DERÍSIO, 2007).

Esses metais em excesso podem causar muitas doenças e sérios problemas fisiológicos, já que são acumulativos no corpo humano. Os resíduos contendo cádmio, cromo, manganês e níquel possuem alto poder de contaminação e, com facilidade, atingem os lençóis freáticos ou mesmo reservatórios e rios, que são as fontes de abastecimento de água das cidades. O contato com a pele pelos metais pode causar dermatite alérgica e, mais raramente, provocar ulcerações na pele formando cicatrizes, perfurações do septo nasal, câncer,

distúrbios afetivos, irritação neuromuscular, cefaléia, náuseas e desmaios. Há também suspeitas de que possam afetar o sistema imunológico de seres humanos (SALGADO, 2003).

O cobre, em especial, é um elemento muito conhecido pelo seu emprego em ligas, canos, fios elétricos, radiadores de automóveis e na confecção de alambiques para produção de aguardentes, o que acaba por contaminar as cachaças produzidas com íons cobre no processo de fabricação (NASCIMENTO *et al.*, 1998; CARDOSO *et al.*, 2003).

A remoção deste poluente proveniente de diversas fontes é realizada através de métodos convencionais de tratamentos físico-químicos, como por exemplo: coagulação, floculação, precipitação, filtração, ozonização e troca iônica. No entanto, tais métodos são bastante onerosos, o que dificulta sua implantação (RAO *et al.*, 2002; SPINELLI *et al.*, 2004).

O que ocorre, é que a grande maioria das indústrias, principalmente as de pequeno e médio porte, não dispõe de tecnologia para tratamentos adequados dos resíduos químicos que constantemente são despejados nos efluentes aquáticos. Assim, a busca de novas tecnologias de baixo custo e de ampla aplicabilidade, é de fundamental importância para a remediação dos impactos causados por substâncias poluidoras ao meio ambiente (PEREIRA *et al.*, 2005).

Os processos de adsorção se apresentam como uma alternativa viável no tratamento de efluentes tanto líquidos quanto gasosos, pois, permitem a remoção de grandes quantidades de substâncias com custos relativamente baixos, dependendo do tipo de adsorvente, e com um menor tempo de processamento. Além do mais, este tipo de tecnologia consiste geralmente da reutilização do material. (DALLAGO *et al.*, 2005).

Diversos materiais de origem mineral como zeólitas, bentonita, caulinita, diatomita, entre outros, possuem a capacidade de remover íons metálicos em meio aquoso, podendo ser utilizados no tratamento de águas e os subprodutos industriais de origem mineral como as argilas, pirita, dolomita, arsenopirita, entre outros, também foram avaliados na remoção de íons metálicos tóxicos de soluções aquosas (COSTA *et al.*, 1999). Esses sorventes

alternativos devem apresentar características essenciais para sua utilização em escala industrial, como: alta capacidade de sorção, abundância, baixo custo e capacidade de regeneração para reutilização, entre outras (REED *et al.*, 1997; BAILEY *et al.*, 1999; DE LEON *et al.*, 2001).

Destacam-se também diversos outros materiais sorventes alternativos, que têm sido objeto de estudo na remoção de metais pesados. Alguns materiais de origem biológica, como os biossorventes, os microorganismos (bactérias, microalgas e fungos) e vegetais macroscópicos (algas, gramíneas, plantas aquáticas) apresentam a capacidade de acumular metais pesados (SCHNEIDER, 1995). Esses materiais alternativos têm sido investigados visando a melhoria da qualidade ambiental, a remoção de íons metálicos de soluções diluídas e a recuperação de compostos que possuam valor econômico (CASQUEIRA *et al.*, 2003).

Atualmente a utilização dos resíduos agroindustriais como adsorventes para a recuperação de efluentes industriais é uma prática viável. A literatura apresenta trabalhos com resíduos agrícolas como bagaço de cana, (KARNITZ *et al.*, 2007) palha de trigo, milho e soja, (SIBAN *et al.*, 2008) casca de eucalipto, (GHODBANE *et al.*, 2008) lentilha e arroz, (AYDIN *et al.*, 2008) casca do coco babaçu (VIEIRA *et al.*, 2009) e outros resíduos celulósicos, usados *in natura*, ou com a superfície modificada para introdução de certos sítios ativos, capazes de melhorar a sua eficiência (YOSHIMURA *et al.*, 2006).

Diante disso, a celulose sendo o polissacarídeo mais abundante na natureza, desperta grande atenção como adsorvente, principalmente em função do seu baixo custo. Este material possui capacidade em adsorver íons metálicos, principalmente após a adequada modificação química da sua superfície, quase sempre envolvendo processos químicos não complicados, para dar uma nova superfície que gera, por exemplo, uma capacidade em trocar íons (LIMA *et al.*, 2004).

Neste trabalho, estudou-se o emprego do mesocarpo, constituinte da casca do coco babaçu (*Orbignya speciosa*), modificado com metaperiodato e posteriormente com as aminas: etilenodiamina, dietilenotriamina e trietilenotetramina como adsorvente de íons cobre em meio aquoso e em meio hidroalcoólico, visando à aplicação para a remoção desses íons em aguardentes de cana-de-açúcar.

Capítulo II

REVISÃO DE LITERATURA

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Metais tóxicos

Os metais pesados são elementos químicos que apresentam número atômico superior a 22, com massa específica superior a 5 g/cm^3 , e conhecidos pelo fato de serem precipitados por sulfetos. Entretanto, a definição mais difundida é aquela relacionada com a saúde pública: metais pesados são aqueles que apresentam efeitos adversos para a saúde humana (CARVALHO *et al.*, 2006). Os metais pesados geralmente são classificados nas seguintes três categorias: metais tóxicos (Hg, Cr, Pb, Zn, Cu, Ni, Cd, As, Co, Sn, etc), metais preciosos (Pd, Pt, Ag, Au, Ru) e radionuclídeos (U, Th, Ra, Am) (BISHOP, 2002).

Metais pesados não são biodegradáveis e tendem a se acumular nos organismos vivos, causando várias doenças. Além disso, são altamente reativos do ponto de vista químico, o que explica a dificuldade de encontrá-los em estado puro na natureza. Quando estes compostos são encontrados no meio aquático, sua presença é atribuída às diversas atividades industriais.

Apresentam as seguintes características (VOLESKY, 2001; WANG, 2002; ALKORTA *et al.*, 2004):

- ✓ A toxicidade permanece por longos períodos na natureza e ocorre mesmo para baixas concentrações ($1,0\text{-}10 \text{ mg L}^{-1}$);
- ✓ Metais tóxicos de baixo interesse podem transformar-se em espécies ainda mais tóxicas num determinado meio ambiente, sendo o mercúrio um exemplo;
- ✓ São acumuláveis;
- ✓ Não são facilmente degradados por qualquer método.

Os íons de metais, em ambientes aquáticos podem ocorrer de diversas formas, como: um íon livre, ligado a um ligante num complexo, adsorvido em uma superfície sólida, ou como um precipitado. Todos os cátions metálicos de interesse ambiental são classificados

como ácidos de Lewis. Contudo, a interação metal-ligante pode envolver uma dualidade de comportamento no caso em que ocorrem retrodoação. Esse fato é característico de sistemas que apresentam orbitais “ π ”, nos quais o metal ao receber elétrons “ σ ” do ligante, transfere simultaneamente elétrons “ π ” para esse mesmo ligante, sendo este comportamento observado, principalmente, em ambientes aquosos. As ligações covalentes são, portanto, controladas pelos chamados orbitais de fronteira, representados pelos orbitais preenchidos de energia mais alta e pelos orbitais vazios de menor energia (ATINKS *et al.*, 2003).

Os íons metálicos ocupam os sítios ativos dos sistemas metabólicos, enzimáticos e estruturais da biosfera por meio da formação de ligações covalentes com os compostos orgânicos e inorgânicos presentes no meio ambiente. Essas interações são de natureza dinâmica e podem envolver várias etapas de substituição do íon metálico, provocando a mobilidade do mesmo (LAWS, 1993).

Os metais em solução nem sempre estão presentes como íons livres. Alguns outros íons, chamados ligantes, são capazes de interagir com os íons metálicos formando compostos complexos. Os ligantes mais importantes presentes em águas naturais e efluentes industriais são: Cl^- , HS^- , H_2S e OH^- , mas NH_3 , F^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CN^- , SCN^- , e PO_4^{3-} e ligantes orgânicos podem ter influência sobre a complexação de metais (VOLESKY, 1990).

2.2 Metais tóxicos e o meio Ambiente

A toxicidade dos metais é uma questão de dose ou de tempo de exposição, da sua forma físico-química e da via de administração e/ou absorção. O seu caráter tóxico depende da interação com o organismo e normalmente ocorre em três etapas: estágio de entrada e absorção, estágio no organismo, onde ocorrem transporte, distribuição, acumulação, biotransformação e efeito e estágio de saída do organismo.

O aumento da poluição através dos metais tóxicos coloca sérios problemas ambientais e de saúde pública, associados aos seus efeitos tóxicos e a sua acumulação ao longo da cadeia

alimentar. As águas residuais de atividades metalúrgicas e mineiras, de indústrias de eletrônica e de acabamentos de superfícies, de indústrias têxteis, curtumes e de produção de plásticos, fertilizantes, tintas e pigmentos, contêm quantidades diversas de metais pesados (QUINTELAS, 2007) cuja descarga para cursos de água superficiais sem um tratamento adequado, tem como consequência a acumulação de metais nas águas e nos sedimentos dos rios (AHLUWALIA, 2007).

Os metais associados a áreas de desenvolvimento industrial incluem: cromo, ferro, chumbo, mercúrio e cobre. A Tabela 1 apresenta os setores industriais que têm uma maior descarga de íons de metais pesados nos seus efluentes.

Tabela 1: *Setores industriais com maior presença de metais pesados nos seus efluentes* (VOLESKY, 2001).

Indústria	Metal
Operações de mineração	Cu, Zn, Pb, Mn, U, Cr, As, Se, V
Operações de eletrodeposição	Cr, Ni, Cd, Zn
Processamento do metal	Cu, Zn, Mn
Geração de energia	Cu, Cd, Mn, Zn
Indústria nuclear	U, Th, Ra, Am, Sr
Fertilizantes	Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Ni, Zn

Do ponto de vista ambiental as águas contaminadas por metais tóxicos devem ser tratadas na fonte de emissão, antes de serem descarregadas nos meios hídricos, não só para evitar a contaminação, como para permitir a sua recuperação, reciclagem e haver uma maior poupança energética e de recursos naturais (TSEZOS *et al.*, 1995), contribuindo assim para a minimização dos impactos ambientais, bem como para proteger a utilização deste recurso devido a sua crescente escassez (LEHMANN *et al.*, 2001).

As normas da legislação ambiental brasileira (Resolução nº 20 do CONAMA) estabelecem os teores máximos de metais pesados em corpos d'água (mg L^{-1}), como sendo de

0,05 para arsênio; 1,0 para bário; 0,001 para cádmio; 0,03 para chumbo; 0,02 para cobre; 0,5 e 0,05 para cromo trivalente e hexavalente; 0,1 para manganês; 0,0002 para mercúrio ; 0,025 para níquel; 0,01 para selênio e 0,18 para zinco (VOLESKY, 2001)..

Os efeitos tóxicos desses metais manifestam-se geralmente como resultado da sua capacidade de coordenação, o que pode resultar no bloqueamento de grupos funcionais e a substituição de metais essenciais em biomoléculas com funções importantes, modificações conformacionais, desnaturação e inativação de enzimas e a alteração da integridade celular, o que se reflete no crescimento, aumento da fase de latência e perturbações na morfologia e fisiologia (BLACKWELL *et al.*, 1995).

Com uma política ambiental cada vez mais severa, que procura estabelecer uma quantidade cada vez menor para os poluentes presentes nos efluentes líquidos, as indústrias têm sido levadas a ajustar os processos existentes através da implantação de procedimentos, visando à redução de elementos tóxicos nos efluentes industriais (CASQUEIRA *et al.*, 2003).

2.2.1 Cobre

O cobre é um elemento químico metálico, de símbolo Cu, vermelho-amarelado, e apresenta-se em compostos estáveis com estado de oxidação I e II, denominados cuproso e cúprico, respectivamente. O estado de oxidação II é mais comumente encontrado e o único em solução. O íon monovalente Cu^+ sofre desproporcionamento em água e, em consequência, só existe em compostos sólidos insolúveis ou em complexos (LEE, 2000).

Este elemento é essencial à vida, sendo necessário à síntese da hemoglobina. Um adulto tem em média cerca de 100 mg deste metal no organismo. Embora pequenas quantidades de cobre sejam essenciais aos seres humanos, quantidades maiores são tóxicas. As necessidades diárias na alimentação humana são da ordem de 4 a 5 mg de cobre, e em animais a deficiência deste metal resulta na incapacidade de aproveitar o ferro armazenado no fígado, provocando, desta forma, anemia (LEE, 1997). A absorção do cobre em excesso pelo

homem pode resultar no *mal de Wilson*, no qual o excesso de cobre é depositado no cérebro, ossos, pâncreas, miocárdio e fígado (VOLESKY, 1990).

A emissão de cobre na atmosfera ocorre geralmente na forma de material particulado. A sua remoção se dá pela deposição por gravidade, deposição seca ou úmida. Os índices de remoção e distâncias de dispersão a partir da fonte de emissão dependem das características da fonte, tamanho de partícula e velocidade dos ventos. O cobre proveniente de processos de combustão pode permanecer na atmosfera por períodos de 7 a 30 dias, permitindo seu transporte a longas distâncias (PERWAK *et al.*, 1980).

Este metal possui propriedades que lhe confere caráter universal em diversas aplicações. Essas propriedades são a maleabilidade, a ductibilidade e a resistência à corrosão [46]. As indústrias de mineração e de metalurgia são as que geram a maior quantidade de efluentes contendo cobre (SILVA, 2001). Entre outras indústrias que usam o cobre têm-se, a indústria elétrica, que o utiliza devido a sua elevada condutividade e as indústrias de tubulações de água (LEE, 1997).

2.2.1.1 O cobre em aguardentes

Aguardentes são bebidas fortemente alcoólicas, obtidas pela fermentação e posterior destilação de mostos açucarados, oriundos do caldo, de melão e de macerados vegetais ou não. Assim, a definição de aguardente é genérica e, como tal, pode-se encontrar aguardentes de frutas como laranja, uva, banana; aguardente de cereais como cevada, milho, arroz; aguardente de raízes e tubérculos como de beterraba, mandioca, batata; aguardente de colmos como cana-de-açúcar e bambu (SUZART *et al.*, 2007).

Segundo a Legislação Brasileira, Instrução Normativa nº 13/2005 (BRASIL, 2005) que fixa os padrões de identidade e qualidade para aguardente de cana e cachaça, o termo aguardente de cana refere-se a: bebida com graduação alcoólica de 38 a 54 % em volume a 20 °C, obtida do destilado alcoólico simples de cana-de-açúcar ou pela destilação do mosto

fermentado do caldo de cana-de-açúcar, podendo ser adicionada de açúcares em até 6 g/L, expressos em sacarose.

A contaminação da aguardente brasileira por íons de cobre é considerada um entrave à exportação da bebida. A análise do teor de íons de cobre, em amostras de aguardente oriundas de diversas regiões do Brasil (LIMA NETO *et al.*, 1994), indicou, em alguns casos, contaminações acima do limite permitido pela legislação brasileira (5 mg/L). Entretanto, a legislação de outros países não tolera mais que 2 mg /L de cobre nos destilados alcoólicos (NASCIMENTO *et al.*, 1999).

LIMA NETO *et al.* e BEZERRA, 1995 avaliando amostras de aguardentes de cana de diversas regiões produtoras do País, compreendendo produtos comerciais e artesanais, verificaram teores médios de cobre de 3,9 a 4,2 mg/L, inferiores, portanto ao limite estabelecido por lei. Contudo, os mesmos autores observaram teores de cobre de até 14 mg/L e que 25% das amostras analisadas apresentaram teores superiores ao estabelecidos pela legislação.

Os alambiques de cobre são amplamente utilizados, especialmente por produtores que trabalham em pequena produção. Existem várias controvérsias sobre o uso desse metal, no entanto, muitos pesquisadores atribuem ao cobre o papel de catalisador durante o processo de obtenção da aguardente.

A presença de cobre nas aguardentes brasileiras deve-se principalmente à dissolução da parede interna do alambique pelos componentes da aguardente durante o processo de destilação. O carbonato básico de cobre conhecido como azinhavre $[\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2]$, originado é solubilizado pelos vapores levemente ácidos condensados (LUCENA, 1959; SOUZA *et al.*, 1977).

As vantagens e desvantagens do uso de cobre na construção de aparelhos destilatórios motivaram vários estudos. LIMA, 1964 verificou que o material de construção de aparelhos

destilatórios não influi na composição do coeficiente de congêneres das aguardentes e sim na técnica de destilação utilizada. Por outro lado, FARIA, 1989 mediante estudo comparativo de aguardentes destiladas, na presença e na ausência de cobre, verificou que a sua presença no alambique causa redução na acidez e nos teores de aldeídos e de compostos sulfurados.

Os componentes sulfurados presentes no fermentado compreendem substâncias que contém enxofre na forma de sulfato (SO_4^{2-}) e de dissulfeto (-S-S-), usualmente não voláteis e em maior proporção e menor proporção de gás sulfídrico (H_2S) e de mercaptanas (FARIA, 1989).

Durante a destilação do fermentado o gás sulfídrico é eliminado com facilidade, porém algumas mercaptanas são líquidos voláteis que, quando transferidos para o destilado, mesmo em níveis de partes por bilhão (ppb) conferem-lhe aroma desagradável. A presença de cobre no domo do alambique é particularmente favorável, uma vez que o íon cúprico (do azeitado) catalisa a oxidação do gás sulfídrico e das mercaptanas a sulfetos de cobre e dissulfetos, compostos de baixa solubilidade, reduzindo assim a concentração de compostos sulfurados nos destilados (NOVAES *et al.*, 1974; MAIA, 1999).

Tratando-se de efluentes industriais contaminados por cobre, os tratamentos clássicos envolvem processos físico-químicos de precipitação, troca iônica e eletroquímica. O método mais utilizado atualmente é a precipitação química seguida de sedimentação e filtração. Entretanto essas técnicas tradicionais são inadequadas quando se trata de grandes efluentes contendo metais em baixas concentrações, devido à baixa eficiência operacional e aos elevados custos desse processo (JIMENEZ *et al.*, 2004).

Diante disso, métodos alternativos vêm sendo investigados como, por exemplo, eletrodialise, osmose reversa, ultrafiltração e a adsorção com bioadsorventes. A adsorção com bioadsorventes se destaca entre as demais visto que é baixa a geração de resíduos, a

recuperação dos metais é fácil e há a possibilidade de reutilização do adsorvente (SPINELLI *et al.*, 2004).

Existem várias alternativas para remover os íons cobre presentes nas aguardentes, utilizando matrizes adsorventes, como por exemplo, carvão (LIMA *et al.*, 2006) e sílica (CANTANHEDE *et al.*, 2005). Essas pesquisas têm demonstrado a eficiência desses adsorventes, entretanto é necessário mais estudos a fim de estabelecer o melhor e o mais viável adsorvente para esse determinado caso, pois a qualidade das aguardentes não deve ser comprometida.

2.3 Adsorção

O fenômeno da adsorção é conhecido desde o século XVIII, quando se observou que certa espécie de carvão retinha em seus poros grandes quantidades de vapor d'água, o qual era liberado quando submetido ao aquecimento. Nas últimas décadas, com avanço das pesquisas e do conhecimento na área, bem como com o acentuado desenvolvimento registrado na petroquímica, a adsorção passou a ser utilizada como uma operação unitária importante. Atualmente, a adsorção é aplicada em processos de purificação e separação, apresentando-se como uma alternativa importante e economicamente viável em muitos casos.

A adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido/líquido a qual explora a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas, o que permite separá-las dos componentes dessas soluções. Uma vez que os componentes adsorvidos, concentram-se sobre a superfície externa, quanto maior for esta superfície por unidade de massa sólida, tanto mais favorável será a adsorção (RUTHVEN, 1984).

Assim a adsorção é um fenômeno de superfície no qual uma concentração finita de moléculas de um fluido, por afinidade, adere a uma superfície, devido a um não balanceamento das forças. Os principais elementos da adsorção são: o fluido (adsorvato), a

superfície na qual o fenômeno ocorre (adsorvente) e os componentes retidos pela superfície (adsortivo). O termo sorção, juntamente com os termos sorvente e sorbato e sortivo, são também usados para denotar ambos a adsorção e absorção, quando ocorrem simultaneamente ou não podem ser distinguidos. Se o processo de adsorção de uma ou várias espécies iônicas é acompanhado pela simultânea dessorção de uma quantidade equivalente de espécies iônicas, este processo é considerado como troca iônica (DABROWSKI, 2001).

Dependendo dos tipos de interações que acontecem na superfície, tem-se os processos físicos (fisissorção), químicos (quimissorção) e os de troca iônica (ATKINS, 1994).

Na adsorção física, os efeitos atrativos que ocorrem entre o adsorvente e o adsorvato são relativamente fracos, envolvendo, principalmente as interações de van der Waals e eletrostáticas dipolos permanente, dipolos induzido e quadrupolo. As contribuições das funções de van der Waals estão sempre presentes, enquanto as contribuições eletrostáticas são significantes apenas no caso de adsorventes que possuem uma estrutura iônica, tais como zeólitas (RUTHVEN, 1984). Esse processo de interação poderá se estender as outras moléculas mais afastadas da superfície, formando uma multicamada semelhante a uma película de líquido sobre a superfície do sólido. A adsorção física é do tipo não localizada, ou seja, as moléculas adsorvidas podem se movimentar livremente sobre a superfície do adsorvente.

Na adsorção química, há a formação de ligações químicas entre o fluido adsorvido e o sólido adsorvente conduzindo à formação de um composto químico de superfície ou complexo de adsorção. O processo de adsorção ocorre, então, por rearranjo de forças e é limitado à cobertura de uma monocamada (FIGUEIREDO *et al.*, 1987; CHOIS *et al.*, 1994). Este comportamento é característico de adsorção localizada, ou seja, as moléculas adsorvidas estão fixas em posições específicas na superfície do sólido. Uma consequência importante do conceito de quimissorção é que após a superfície estar coberta com uma monocamada de

moléculas adsorvidas, ela torna-se saturada. Superposição de outras camadas pode ocorrer sobre a camada presente, e essa superposição é característica do fenômeno de fisissorção.

O calor de adsorção, por envolver ligações químicas, é da mesma ordem de grandeza dos calores de reação. Nesse tipo de ligação, estão envolvidas forças específicas, e a adsorção depende da natureza dos cátions e das propriedades da superfície do adsorvente.

2.3.1 Isotermas de adsorção

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através das isotermas de adsorção, as quais são equações matemáticas empregadas para se descrever a adsorção de solutos por sólidos, a temperaturas constantes. A isoterma de adsorção mostra a quantidade de um determinado soluto adsorvido por uma superfície adsorvente, em função da concentração de equilíbrio do soluto. A técnica usada para gerar os dados de adsorção é simples, pois uma quantidade conhecida do soluto é adicionada ao sistema contendo uma quantidade conhecida de adsorvente. Admite-se que a diferença entre a quantidade adicionada e a remanescente na solução encontra-se adsorvida na superfície do adsorvente (AIROLDI *et al.*, 2000; DIAS *et al.*, 2000; McCABE *et al.*, 2001; CASTILLA, 2004).

Existem modelos de isotermas derivados empiricamente que podem ser representadas por equações, as quais simples que relacionam diretamente a quantidade adsorvida em função da concentração do adsorvato no equilíbrio. Esses modelos empíricos são úteis no estudo do comportamento de processo adsortivo. O mais utilizado são os modelos de Langmuir e Freundlich.

2.3.1.1 Isoterma de Langmuir

Em 1918, Langmuir derivou a primeira equação teórica para explicar as isotermas de adsorção. O seu modelo está baseado nas seguintes hipóteses (LANGMUIR, 1918):

- ✓ As espécies adsorvidas estão localizadas em pontos específicos do adsorvente, denominados de sítios de adsorção;
- ✓ O adsorvente apresenta uma superfície homogênea e uniforme, isto é, a energia envolvida na adsorção de uma espécie é a mesma para qualquer ponto da superfície;
- ✓ Não há interação entre duas espécies adsorvidas;
- ✓ Apenas uma camada pode ser adsorvida, correspondente a quantidade máxima de adsorção.

Com base nestas considerações, a equação de Langmuir para o equilíbrio estabelecido pela equação $\equiv S + A_{(aq, g)} \leftrightarrow \equiv S - A_{(s)}$, em que “ $\equiv S$ ” representa a superfície do adsorvente, e “ $A_{(aq, g)}$ ” o adsorvato pode ser escrita, como:

$$q = \frac{q_{\max} C_{eq} K_{ads}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (\text{Equação 1})$$

Sendo que:

q = quantidade de espécie adsorvido/massa do adsorvente.

$q_{\max}$ = quantidade máxima de adsorção/massa do adsorvente, correspondente à saturação do adsorvente.

C_{eq} = concentração no equilíbrio da solução de adsorvato

K_L = constante de adsorção relacionada ao equilíbrio adsorvato/adsorvente

A equação 1 pode ser escrita em muitas formas lineares (Eq. 2), o que facilita a sua aplicação.

$$\frac{C_{eq}}{q} = \frac{1}{q_{\max} K_L} + \frac{C_{eq}}{q_{\max}} \quad (\text{Equação 2})$$

Em que C_{eq} , corresponde à concentração dos adsorvatos no equilíbrio, q é a quantidade adsorvida por grama do adsorvente, q_{max} é a quantidade máxima adsorvida por grama de adsorvente, K_L é a constante de adsorção de Langmuir.

Caso o sistema obedeça ao modelo da isoterma de Langmuir, o gráfico de $\frac{C_{eq}}{q}$ em função de C_{eq} deve gerar uma reta com o coeficiente angular correspondente a $\frac{1}{q_{max}}$ e coeficiente linear $\frac{1}{q_{max}K_L}$.

2.3.1.2 Isotherma de Freundlich

Na isoterma de Freundlich é estabelecida uma relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução. Prediz um sistema heterogêneo, sem interações entre moléculas. É aplicada aos processos de adsorção física (FREUNDLICH, 1906).

O modelo de Freundlich pode ser derivado teoricamente ao se considerar que o decréscimo na energia de adsorção com o aumento da superfície coberta pelo adsorvato é devido à heterogeneidade da superfície. Assim, a equação de Freundlich corresponde a uma superfície não uniforme, na qual a energia de adsorção diminui com $\log q$. Este modelo pode ser expresso pelas equações 3 e 4 (forma linearizada):

$$q = KC_{eq}^{1/n} \quad \text{(Equação 3)}$$

$$\log q = \frac{1}{n} \log C_{eq} + \log K_F \quad \text{(Equação 4)}$$

Em que, K_F e n são as constantes relacionadas com a capacidade de adsorção e com a intensidade de adsorção, respectivamente. Os valores de K_F e n podem ser obtidos através

do gráfico linear de $\log q$ em função de $\log C_{eq}$, onde o coeficiente angular é igual a $\frac{1}{n}$ e o coeficiente linear igual a $\log K_F$.

2.3.2 Adsorção de cátions metálicos

A afinidade da superfície em adsorver cátions aumenta com a valência dos mesmos. Para cátions com diferentes valências, a afinidade, em geral, segue a ordem $M^+ < M^{2+} < M^{3+}$. Para cátions de mesma valência, a afinidade na adsorção é determinada, principalmente, pelo raio iônico (JI *et al.*, 1997).

Dentre as espécies de cátions que podem ser adsorvidas especificamente, estão os cátions dos metais pesados, tais como, Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} e Cd^{2+} . A adsorção específica de cátions ocorre porque os íons metálicos dos grupos IB e IIB apresentam elevado número atômico, pequeno tamanho iônico e elevada polaridade. Além disso, os metais pesados apresentam maior habilidade em modificar as suas características quando comparado aos metais alcalinos e alcalinos terrosos.

Os metais tóxicos existem na forma de cátions hidratados, tal como MOH^+ , o que contribui para a redução na quantidade média de carga elétrica por íon e, conseqüentemente, na redução da “barreira” que deve ser sobreposta quando os íons se aproximam da superfície dos adsorventes, facilitando então a interação entre os íons e a superfície do sorvente (YU, 1997).

De acordo com ALLOWAY, 1990 a seletividade dos metais ao ser adsorvidos aumenta para os metais que são mais hábeis para formar hidroxos complexos. Por conseguinte, os valores de pK (constante de equilíbrio) da reação $Me^{2+} + H_2O \leftrightarrow Me(OH)^+ + H^+$ determina o comportamento da adsorção dos diferentes metais. A seletividade incrementa com a diminuição dos valores de pK. De acordo com REDDAD *et al.* menores valores de pK podem

diminuir o grau de solvatação dos íons metálicos, sendo assim habilitados para aproxima-se melhor de superfície sólida, exibindo significante adsorção.

O tipo de interação que irá predominar na adsorção dos metais depende de diversos fatores, dentre eles da quantidade e do tipo de sítios associados com a fase sólida do adsorvente, da concentração do metal e dos ligantes capazes de formar complexos organo-minerais, do pH, da condutividade elétrica e do potencial redox do substrato. Entretanto, em geral, é difícil distinguir experimentalmente as forças envolvidas na reação de sorção de metais (KIEKENS *et al.*, 1984).

Tradicionalmente, entre os processos convencionais de remoção de metais pesados de soluções, o processo de precipitação química é o mais utilizado pelas indústrias de tratamento de superfícies (aproximadamente 75%), uma vez que se apresenta como um método relativamente simples e econômico, com o inconveniente de gerar grandes quantidades de lodo. O processo de precipitação é indicado para efluentes contendo altas concentrações de metais ($>100 \text{ mg L}^{-1}$), pois em concentrações diluídas o precipitado apresenta baixa cinética de sedimentação, havendo necessidade da adição extra de outros sais (como FeCl_3 e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) ou de polieletrólitos. São comumente utilizados como agentes neutralizantes, hidróxidos, carbonatos, sulfetos ou alguma combinação destes (COSTA, 1998).

A aplicação do processo convencional de precipitação química gera uma grande quantidade de lodo metálico, cuja composição depende das linhas coletoras de efluentes instaladas na empresa. Esse lodo gerado é classificado como resíduo perigoso, e representa um grande problema ambiental, basicamente pela falta de espaço físico nas instalações industriais para seu armazenamento, pelo alto custo associado ao seu transporte, tratamento e disposição final (PACHECO, 2002). Em sua grande maioria as empresas utilizam-se de sistemas de estocagem dos resíduos (lodo) em tambores de 200 litros (BERNARDES *et al.*, 2000).

O processo de precipitação química apesar de muito utilizado pelas indústrias no tratamento de seus efluentes, muitas vezes, não permite atingir níveis de metais pesados suficientemente reduzidos às concentrações de lançamento estabelecidas pela legislação vigente, sendo necessária à aplicação de um processo complementar para o polimento final do efluente.

2.4 Modificação química de superfícies

Um dos grandes desafios que despertou enorme interesse entre pesquisadores em Química nos últimos cinquenta anos foi a busca de materiais naturais ou sintéticos, cujas superfícies poliméricas, aparentemente inertes, podem sofrer reações simples ou complexas, causando modificações das propriedades físicas e químicas, com a finalidade de torná-los úteis em aplicações tecnológicas. Dentre os materiais de características poliméricas destacam-se os orgânicos como: celulose, poliéster, poliamina, uretana, dextrana, quitosana, agarose entre outros e os inorgânicos como a sílica, zeólitos, vidro, argila, silicato, hidroxiapatita e uma variedade de óxidos inorgânicos (LIMA *et al.*, 2004; JAL *et al.*, 2004).

Quando ocorre a modificação química da superfície de um polímero sólido, o agente que provoca a imobilização ou ancoramento favorece a formação de ligações, através de uma reação simples ou de uma sequência de reações. Neste processo o agente interage com os centros ativos da superfície sólida, que permitem a formação de ligação de maneira covalente.

A fixação de moléculas orgânicas na superfície de suportes sólidos, utilizando-se reações adequadas, na maioria das vezes propicia novas e vantajosas propriedades, que como é de se esperar, bem diferenciada daquelas originais do suporte. Desta forma, a molécula imobilizada carrega consigo os centros básicos que se deseja e assim aumentam a capacidade de adsorção desses materiais, o que favorece a extração de íons metálicos em solução, podendo ainda adquirir uma especificidade em relação a um determinado íon metálico (AIROLDI *et al.*, 2000).

Essas novas superfícies podem ser usadas na pré-concentração de íons metálicos em meio aquoso e não-aquoso, tornando-se importante dentre as técnicas de pré-concentração empregadas, como etapa inicial, a determinação de traços de metais. Este tipo de trabalho é restrito quando comparado com as superfícies poliméricas inorgânicas, que em muitos casos são usadas com sucesso na remoção de metais pesados, presentes em meio aquoso e não aquosos como, por exemplo, em águas fluviais e em etanol comercial (NAVARRO *et al.*, 1996; LIMA *et al.*, 2004).

Como agentes modificadores de superfície têm-se os mais variados tipos de moléculas orgânicas e até inorgânicas, entre os quais podem ser citados: aminas (SALES *et al.*, 2005), fosfatos (PADILHA *et al.*, 1997), ácidos carboxílicos (CASTRO *et al.*, 2004), óxidos (PEIXOTO *et al.*, 1995) e até moléculas com mais de um grupo funcional ancorado (GURNANI *et al.*, 2003). Com a introdução destes grupos orgânicos o caráter hidrofílico pronunciado da superfície do suporte é alterado, o que pode mudar o caráter hidrofílico para completamente hidrofóbico, dependendo do tipo de grupo que for ancorado.

2.4.1 Modificação da celulose por grupos aminos

A introdução de grupos aminas na celulose, hemicelulose e lignina, por exemplo, possui elevada nucleofilicidade e capacidade de reação com inúmeros eletrófilos, em condições neutras, e como tal, o seu uso quando incorporado na cadeia da celulose, pode ser vantajoso nos processos de interação com corantes reativos e diretos (XU *et al.*, 2006), além de uma alta capacidade de adsorção de metais pesados (SILVA FILHO *et al.*, 2006). A introdução dos grupos aminas por ligações covalentes à celulose pode ser efetuada através da formação de derivados de celulose, ésteres, éteres e ainda por ligação direta ao polímero da celulose.

Um dos métodos de imobilização direto consiste na cloração da celulose por diferentes rotas, e em seguida reação da celulose clorada com grupos aminas, onde a amina fica ligada diretamente na celulose, como mostrada na Figura 1 (SILVA FILHO *et al.*, 2009).

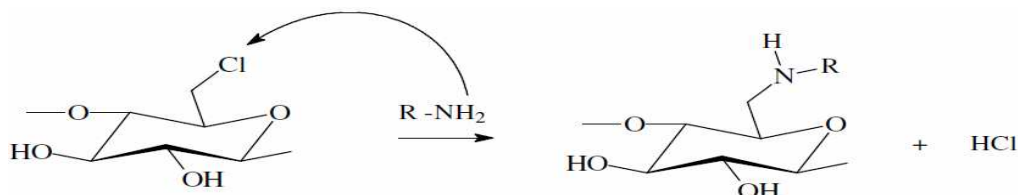


Figura 1 - Reação de imobilização de aminas na celulose clorada.

2.4.2 Oxidação da celulose

Uma forma de se introduzir funções carbonila e carboxila celulose não halogenada é através da oxidação da celulose com periodato de sódio, transformando-a em um dialdeído o qual poderá sofrer reação para formar um diálcool, caso houver uma posterior redução ou em um ácido carboxílico caso sofra uma nova oxidação (KIM *et al.*, 2000a; SILVA FILHO *et al.*, 2006), como é mostrado na Figura 2.

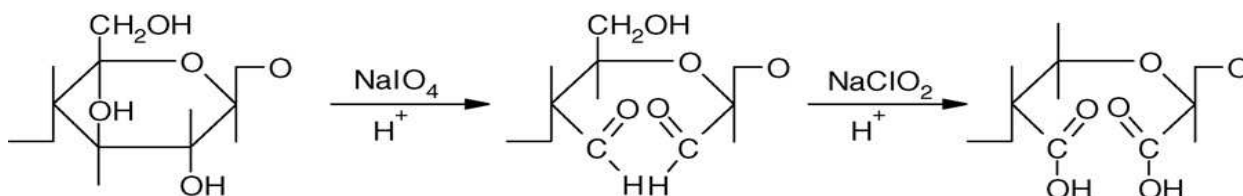


Figura 2 - Reação de oxidação da celulose e da dialdeídocelulose.

MAEKAWA *et al.*, 1984 prepararam a dialdeídocelulose através da reação com metaperiodato. Esta dialdeídocelulose foi ainda oxidada usando hipoclorito de sódio moderadamente acidificado. A capacidade de adsorção para a 2,3-dicarboxil celulose oxidada foi de 184 mg g⁻¹ e 236 mg g⁻¹ para o Ni²⁺ e Cu²⁺ respectivamente. Posteriormente, MAEKAWA *et al.*, 1990 sintetizaram uma dialdeídocelulose através da reação com periodato e com ácido hidroxâmico, verificando a capacidade de adsorção deste material para o íon cobre de 246 mg g⁻¹.

Reagindo o dialdeído obtido a partir da primeira reação com grupos aminas, haverá formação de ligações iminas ($C=N$), também conhecida como base de Schiff, como ilustrado na Figura 3 (VICINI *et al.*, 2004).

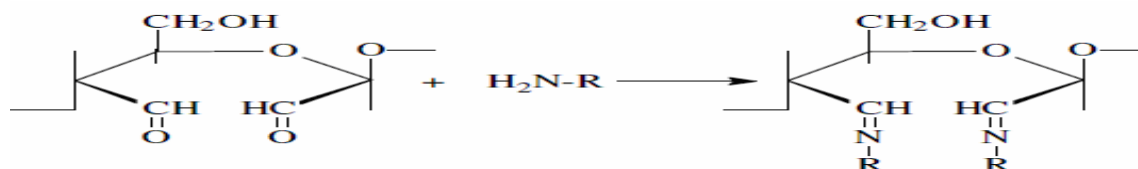


Figura 3 - Reação da dialdeído celulose com amina.

A modificação de superfícies poliméricas orgânicas ou inorgânicas, precisa ocorrer de maneira que o agente modificador tenha uma efetiva ligação com o suporte, de modo que, essa superfície polimérica permaneça inalterada mesmo quando este suporte se envolver em uma série de reações, para atingir uma etapa final desejada. Portanto é necessário que se escolha adequadamente os suportes e as condições experimentais a serem utilizadas, afim de que se obtenha a imobilização da molécula desejada (JAL *et al.*, 2004).

A adsorção de metais pesados por materiais alternativos oxidados e pela celulose modificada com ligantes do tipo amina foi amplamente estudada na literatura, como é mostrado na Tabela 2.

Tabela 2: *Materiais adsorventes com seus respectivos tratamentos químicos utilizados na remoção de metais pesados.*

Material	Tratamento	Metais adsorvidos	Ref.
Celulose	Oxidação com metaperiodato de sódio por 24h a 20 °C. pH 4,5.	-	KIM <i>et al.</i> , 2001
Amido de milho	NaOCl, TEMPO e NaBr.	Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Cd ²⁺ e Pb ²⁺	KWEON <i>et al.</i> , 2001
Celulose	Oxidação com metaperiodato de sódio por 24h a 20 °C.	-	KIM <i>et al.</i> , 2000 b
Celulose	Oxidação hidrotérmica com peróxido de hidrogênio em um reator a 300°C	-	JIN <i>et al.</i> , 2007
Celulose	Oxidação com metaperiodato de sódio em vários pH's e em vários tempos.	-	VARMA <i>et al.</i> , 2002
Celulose	Oxidação com NO ₂ / N ₂ O ₄ .	-	CAMY <i>et al.</i> , 2009
Celulose	Oxidação com metaperiodato de sódio (38 °C e pH 4,0) com posterior sulfonação com NaHSO ₃ (22 °C).	-	ZANG <i>et al.</i> , 2008
Algodão	Oxidação com metaperiodato de sódio por 2-120h a 20 °C.	-	VICINI <i>et al.</i> , 2004
Celulose	Cloração com SOCl ₂ com introdução de etilenodiamina com obtenção de uma base de Schiff	Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Co ²⁺ e Ni ²⁺	SILVA FILHO <i>et al.</i> , 2009
Celulose	Modificada com cloreto de tionila e ancoramento de etilenodiamina.	Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Co ²⁺ e Ni ²⁺	SILVA FILHO <i>et al.</i> , 2006
Celulose	Ativado por oxiclreto de fósforo e modificada com etilenodiamina.	Cu ²⁺ , Zn ²⁺ e Ni ²⁺	TORRES <i>et al.</i> , 2006
Bagaço de cana-de - açúcar	Modificação com anidrido succínico e introdução de etilenodiamina e trietilenotetramina.	Cu ²⁺ , Cd ²⁺ e Pb ²⁺	KARNITZ <i>et al.</i> , 2007
Bagaço de cana-de-açúcar	Succinilação e dupla mercerização e reação com trietilenotetramina em pH 5,6; 6,0 e 5,5 a 25 °C.	Cu ²⁺ , Cd ²⁺ e Pb ²⁺	GURGEL <i>et al.</i> , 2009
Mesocarpo do coco babaçu	Modificação química com etilenosulfeto a 50 °C.	Cu ²⁺	SANTANA, <i>et al.</i> , 2009
Epicarpo do coco babaçu	Modificação química com etilenosulfeto a 50 °C.	Cu ²⁺	SANTANA, <i>et al.</i> , 2009
Resina epóxi macroporosa	Modificação química com trietilenotetramina.	Cu ²⁺	HOU <i>et al.</i> , 2007
Resina macroporosa de clorometilpoliestireno.	Modificação química com trietilenotetramina.	Cu ²⁺	SUN <i>et al.</i> , 2007



Capítulo III

OBJETIVOS

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral:

- ✓ Modificar o mesocarpo do coco babaçu com metaperiodato de sódio e com as aminas etilenodiamina, dietilenotriamina, trietilenotetramina e verificar as pontecialidades dessas matrizes como adsorventes de íons Cu^{2+} , em meio aquoso e hidroalcoólico.

3.2. Objetivos Específicos

- ✓ Caracterizar as matrizes modificadas por análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho, difratometria de raios X e ressonância magnética nuclear de ^{13}C ;
- ✓ Determinar o ponto zero de carga dos adsorventes modificados (pH_{zpc});
- ✓ Estudar os efeitos do pH e tempo de contato na adsorção dos íons Cu^{2+} em meio aquoso e hidroalcoólico;
- ✓ Realizar estudo cinético utilizando equações de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula em relação aos processos de adsorção estudados;
- ✓ Obter as isotermas de adsorção e verificar a adequação aos modelos de Langmuir e Freundlich;
- ✓ Verificar eficiência das matrizes adsorventes na remoção de íons Cu^{2+} em amostra de aguardente de cana-de-açúcar.



4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Materiais e Reagentes

Para a realização dos experimentos foram utilizados os reagentes: metaperiodato de sódio (Nuclear), etilenodiamina (ED) (25,53%) (Vetec), dietilenotriamina (DT) (99%) (Vetec), trietilenotetramina (TT) (60%) (Vetec), etilenoglicol (Vetec), etanol (Vetec), acetona (Vetec), cloreto de potássio (Vetec), hidróxido de potássio (Vetec), ácido clorídrico (Merck), álcool etílico (Synth), sulfato de cobre pentaidratado (Merck), aguardente de cana-de-açúcar, espectrofotômetro de absorção atômica VARIAN, modelo SPECTR AA 50; todos utilizados sem purificação prévia. A água destilada e deionizada foram utilizadas em todos os experimentos.

O mesocarpo de babaçu utilizado como adsorvente nos experimentos foi adquirido em comércio local na cidade de São Luís - MA, finamente pulverizado e peneirado de modo que sua granulometria compreendia a faixa entre $0,088 < x < 0,177$ mm. A aguardente de cana-de-açúcar utilizada, também foi obtida em comercio local.

4.2 Modificação do Mesocarpo do Coco Babaçu

Os experimentos realizados para modificação do mesocarpo foram conduzidos seguindo a metodologia descrita na literatura (MORITA *et al.*, 1968).

4.2.1 Oxidação do mesocarpo do coco babaçu

Preparou-se uma suspensão, utilizando 150 g de mesocarpo do coco babaçu em 500 mL de água deionizada, sob agitação constante e ultrassom por 10 minutos. Posteriormente foi preparada uma solução de 100g metaperiodato de sódio em 500 mL de água deionizada (aproximadamente $0,93 \text{ mol L}^{-1}$).

Em seguida adicionou-se a suspensão do mesocarpo a 1 L de uma solução já diluída de metaperiodato de sódio ($0,46 \text{ mol L}^{-1}$) ao abrigo completo de luz, sob ultrassom e agitação mecânica por 30 minutos.

Adicionou-se uma solução de 20 mL de etilenoglicol e 10 mL de etanol para reduzir o excesso de metaperiodato de sódio. O material foi lavado com água deionizada e em seguida centrifugou-se por 12 vezes até total descoloração. Por conseguinte fez-se uma lavagem com acetona e o material foi seco a 60 °C por 15 horas.

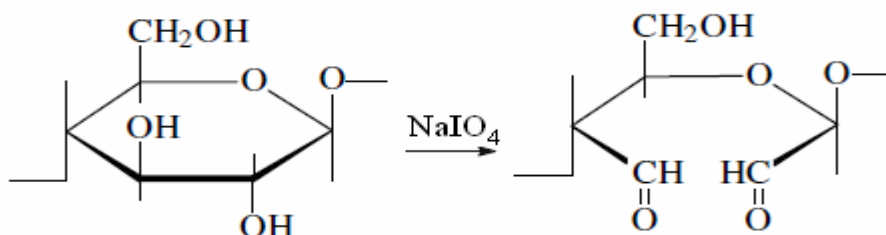


Figura 4: Reação do mesocarpo do coco babaçu com metaperiodato de sódio - MBOA.

4.2.2 Mesocarpo modificado com aminas

Tomou-se 10g de material oxidado (MBOA) e tratou-se em diferentes volumes com as respectivas aminas: ED = 25,53 mL, DT = 40,987 mL, TT= 93,87 mL, numa razão 1/6 (mol/mol) em metanol, num volume total de 125 mL.

O material MBOA em solução com as aminas foi reagido durante por 15 horas, sob ultrassom e agitação mecânica. Lavou-se o material com a mistura de água/etanol na razão 10/90 (v/v). Em seguida moeu-se sob fluxo de nitrogênio e o material foi seco em estufa a 60 °C por 12 horas. Por fim moeu-se o material novamente até obtenção de um fino pó.

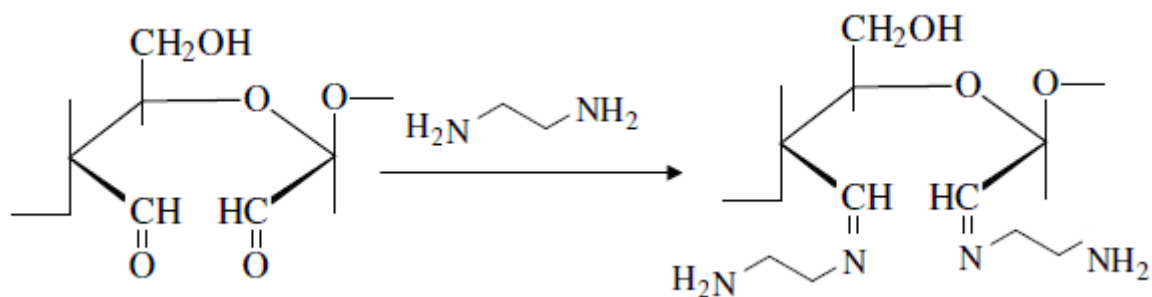


Figura 5: Reação do MBOA com etilenodiamina (MBED).

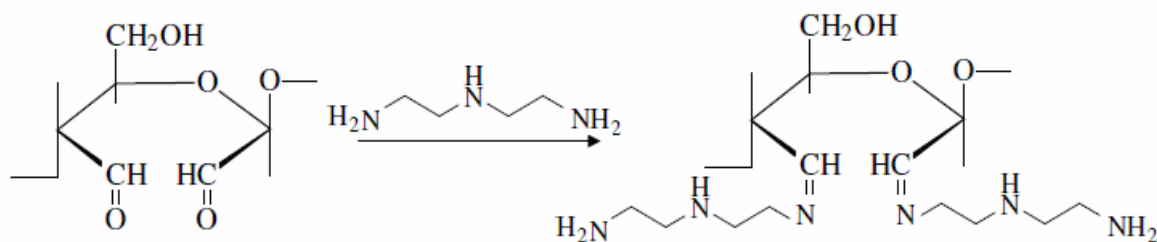


Figura 6: Reação do MBOA com dietilenotriamina (MBDT).

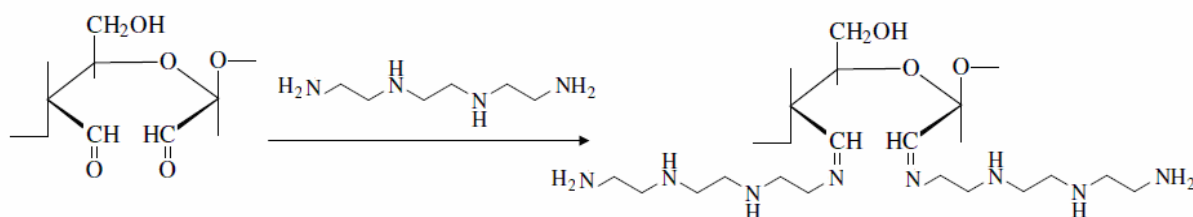


Figura 7: Reação do MBOA com trietilenotetramina (MBTT).

4.3 Caracterização dos Adsorventes

4.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho (IR)

Os espectros de infravermelho foram obtidos usando um espectrofotômetro FTIR Bomem - Hartmann & Braun da série MB, pelo método sólido-sólido, por dispersão de 1 % de amostra em KBr e empastilhamento, 32 varreduras, na região entre 4000 e 500 cm^{-1} .

4.3.2 Ressonância magnética nuclear de ^{13}C no estado sólido

Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) do núcleo de ^{13}C no estado sólido foram obtidos no espectrômetro Bruker AC300, utilizando a técnica polarização cruzada com rotação do ângulo mágico (CP/MAS), com tempo de contato de 3 minutos. O tempo de repetição foi de 3 segundos e a frequência utilizada foi de 4 KHz e um rotor de 7 mm.

4.3.3 Análise elementar

Estas análises foram realizadas em um analisador elementar Perkin Elmer, modelo PE-2400. O grau de funcionalização dos compostos sintetizados foi determinado pelas mudanças nas proporções de carbono, hidrogênio e nitrogênio entre mesocarpo *in natura* e os derivados de mesocarpo.

4.3.4 Difractometria de raios X

Os difratogramas foram obtidos no difratômetro da Shimadzu modelo XRD7000. A voltagem utilizada foi de 40 kV, corrente de 30 mA, utilizando Cu como fonte de radiação ($\text{CuK}\alpha$, $\alpha = 154,06 \text{ pm}$) e varredura de 1,4 a 70° com variação de 5° min^{-1} .

4.4 Determinação do ponto de carga zero (pH_{zpc})

Os pontos de carga zero das matrizes sintetizadas foram determinados através do método da adição de sólidos (BALISTRERI, *et al*, 1981). Foram adicionadas 45,0 mL de solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl em uma série de erlenmeyers. O valor do pH foi ajustado com soluções de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl e/ou KOH para pHs de 1 a 13. O volume em cada recipiente foi ajustado para 50,0 mL através da adição da solução de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O pH inicial da solução, pH_i foi medido. Foram adicionados 0,1 g da matriz sintetizada, a suspensão foi agitada por 24 horas. Após esse tempo o valor do pH final foi obtido. A diferença entre o pH inicial e final foi calculada ($\Delta\text{pH} = \text{pH}_i - \text{pH}_f$) e feito o gráfico de ΔpH em função de pH_i . O valor de pH_i onde ΔpH for 0 é chamado ponto de carga zero, ou seja, pH_{zpc} do material.

4.5 Ensaios de adsorção

As soluções de íons Cu^{2+} , utilizadas para os experimentos de adsorção foram preparadas pela dissolução do sal sulfato de cobre pentaidratado em água destilada. Para os experimentos em meio hidroalcoólico a dissolução do sal foi em uma solução de etanol 40 % v/v.

Os ensaios de adsorção foram realizados em batelada, utilizando erlenmeyers de 125 mL contendo 0,1 g das matrizes adsorventes MBOA, MBED, MBDT e MBTT suspensas em 25,0 mL de solução de Cu^{2+} a uma concentração de 200 mg L^{-1} , sob agitação mecânica. Após o processo de adsorção, a suspensão foi filtrada e realizou-se a determinação da concentração final de íons cobre. Todos os ensaios foram feitos sob pressão e agitação constante a uma temperatura de 25°C . O processo de adsorção foi investigado em meio aquoso e em meio hidroalcoólico e as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente foram obtidas pela equação 6:

$$q = \frac{C_i - C_f}{m} \times V_s \quad (\text{Equação 5})$$

Onde C_i e C_f correspondem à concentração inicial e final dos íons Cu^{2+} (mg L^{-1}), respectivamente; m equivale a massa do adsorvente (g); V_s ao volume da solução dos íons Cu^{2+} utilizada (L) e q é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente (mg g^{-1}).

4.5.1 Influência do pH

Fez-se o estudo da influência do pH variando o pH inicial da solução de Cu^{2+} . Para o ajuste do pH inicial utilizou-se soluções de HCl de pH de 1,0 a 6,0 de modo que a concentração inicial do metal fosse 200 mg L^{-1} . A solução do metal ficou em contato com as matrizes sob agitação por 24 horas. Após o tempo de contado a suspensão foi filtrada e foram retiradas alíquotas da solução sobrenadante e a quantidade de metal remanescente foi determinada por espectrofotometria de absorção atômica.

4.5.2 Cinética de adsorção

O mesmo procedimento do estudo de pH foi utilizado para o estudo cinético, entretanto o pH da solução do metal foi ajustado para o pH ótimo de adsorção, a concentração inicial do metal foi igual a 200 mg L^{-1} e variou-se o tempo de contato entre 5 e 180 minutos. Os dados experimentais obtidos com os experimentos cinéticos foram estudados com as

equações cinéticas de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula.

4.5.3 Isotermas de Adsorção

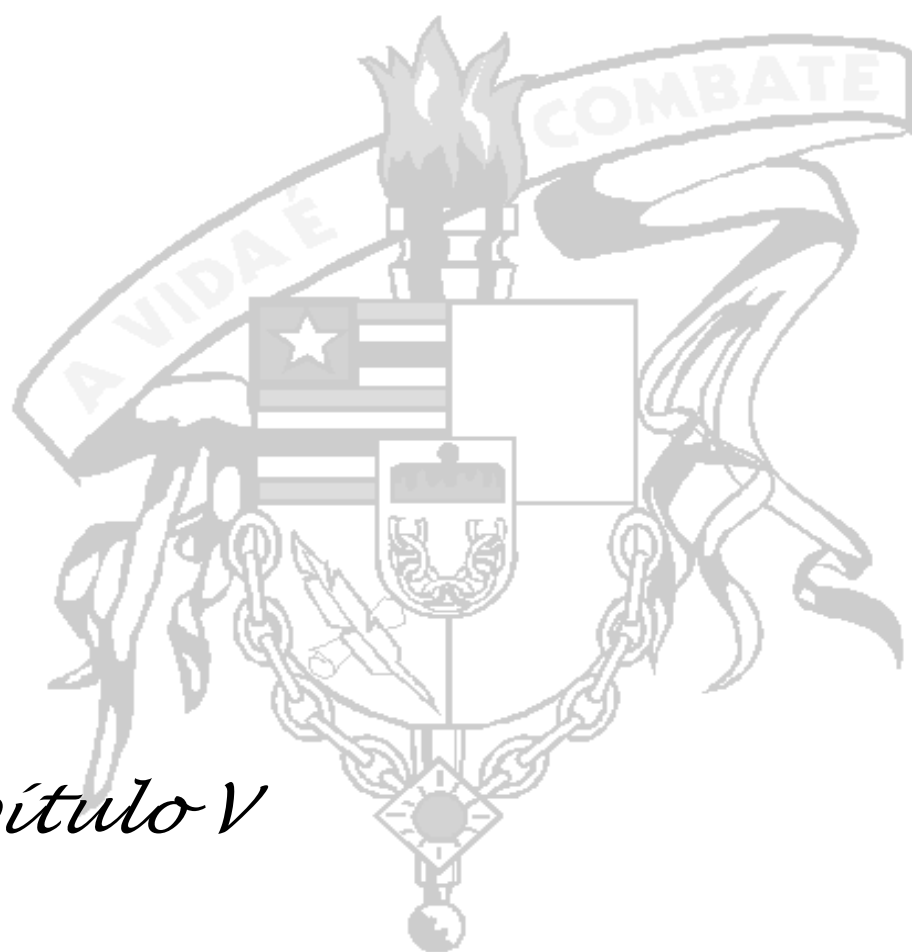
Da mesma forma descrita anteriormente foram obtidas as curvas de adsorção, porém variando-se as concentrações do metal de 100 a 800 mg L⁻¹ em pH ótimo de adsorção e no tempo de equilíbrio.

4.5.4 Adsorção de Cu²⁺ em meio hidroalcoólico

Para o estudo do comportamento da adsorção de Cu²⁺ em meio hidroalcoólico, para aplicação em amostra de aguardentes, foram realizados os mesmos experimentos de adsorção nas condições descritas anteriormente com soluções de Cu²⁺ em 40 % de etanol v/v.

Para simulação de níveis elevados de cobre na amostra real de aguardente de cana-de-açúcar, foram adicionados a um balão volumétrico de 1 L 8,0 mL de solução de cobre pentaidratado de 1000 mg L⁻¹ 40 % v/v de etanol e foi diluído com aguardente de cana-de-açúcar comercial para 1 litro, de forma que a solução resultante fosse a aguardente de cana-de-açúcar com um teor de 8 mg L⁻¹ de cobre.

Foi construída uma curva de calibração, usando soluções de sulfato de cobre pentaidratado em 40 % de etanol v/v nas concentrações 1, 4, 6 e 8 mg L⁻¹. Para o ensaio de adsorção empregaram-se os adsorventes nas concentrações de 1 a 4 g L⁻¹, por um tempo de 30 minutos de agitação. Em seguida fez-se a filtração e a concentração residual de Cu²⁺ na amostra foi determinada por espectrofotometria de absorção atômica.



Capítulo V

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos adsorventes

5.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho (IR)

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho é uma técnica de inestimável importância na análise qualitativa para caracterização de modificações de superfícies, devido à rica fonte de informação que provém do espectro vibracional das moléculas, possibilitando avaliar a presença de grupos ancorados ao material.

Para facilitar o entendimento através de comparações, o espectro de infravermelho do mesocarpo de babaçu *in natura* juntamente com o MBOA na Figura 8, e suas atribuições foram efetuadas, comparando-se ambos.

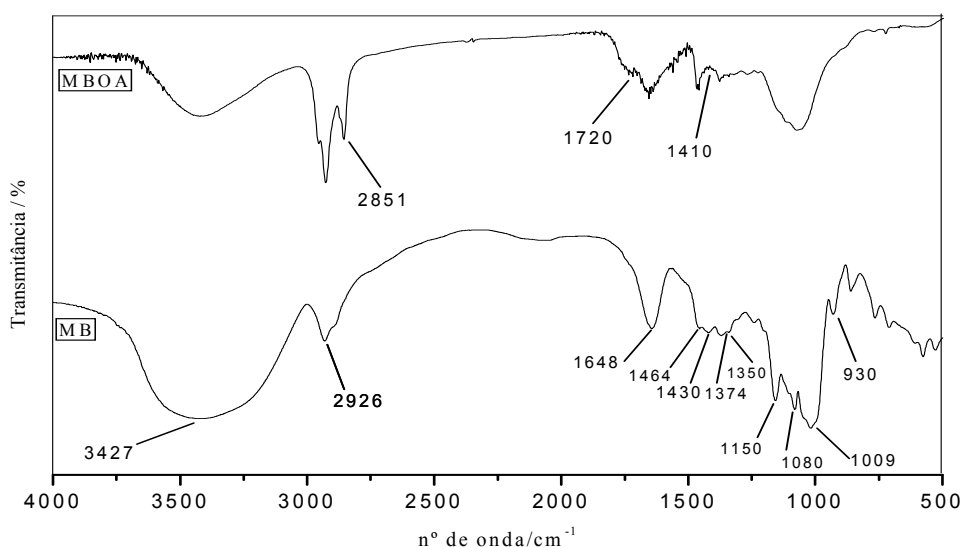


Figura 8: Espectros vibracionais na região do infravermelho do adsorvente mesocarpo de babaçu (MB) e do MBOA. Experimento em pastilha de KBr.

São apresentadas na Tabela 3 as atribuições aos principais picos assinalados para o mesocarpo do coco babaçu *in natura*.

Tabela 3: Atribuição espectral das principais bandas características no espectro de infravermelho para o mesocarpo do babaçu (MB) (SILVERSTEIN, 1998).

Nº de ondas (cm ⁻¹)	Atribuições
3427	Estiramento do grupo ν(O-H)
2926	Estiramento C-H e CH ₂
1648	Flexão H-O-H de água adsorvida
1464	Deformação do δ(CH ₂) do anel pirano
1430	Deformação do δ(C-O-H) de álcoois no plano
1430 a 1418	Deformação δ(CH ₂)
1374	Deformação δ(C-H) por vibração
1350 a 1330	Deformação δ(C-OH) no plano
1150	Vibração de estiramento ν(C- O-C);
1080 e 1009	Vibração do estiramento ν(C-O)
930 a 925	Vibrações do anel pirano

As bandas que aparecem abaixo de 930 cm⁻¹ com maior intensidade no espectro do MB são atribuídas principalmente à parte lignocelulósica do material. As bandas em 860, 769 e 710 cm⁻¹ são atribuídas à vibração de ésteres e anel aromático monosubstituído (VIEIRA *et al.*, 2009) e as de 600 a 669 cm⁻¹ são atribuídas à flexão O-H fora do plano dos aromáticos presentes na lignina (TSERKI *et al.*, 2005).

Para amostras oxidadas com metaperiodato de sódio a identificação do grupo aldeídico é um pouco difícil, uma vez que dialdeídocelulose pode existir em forma parcialmente ou completamente hidratada, como hemiacetal ou como hemialdeído, isto é, sob formas que não apresentam um pico clássico da carbonila aldeídica (VICINI *et al.*, 2004).

Dessa forma a oxidação do mesocarpo do coco babaçu com metaperiodato (MBOA) leva à presença de um aldeído alifático em que é confirmado pela presença de um duplete característico de ligações C-H em 2851 cm⁻¹ e outras absorções são devido a deformação

assimétrica no plano C-H, como mostra o pico em 1410 cm^{-1} e estiramento da carbonila em torno de 1720 cm^{-1} (SILVERSTEIN, 1998).

VICINI *et al.* em estudos realizados com o algodão, mostraram também as bandas características do estiramento da carbonila, assim como também as deformações assimétricas da ligação C-H.

Na Figura 9 encontram-se os espectros dos mesocarpos modificados com aminas etilenodiamina- MBED; dietlenotriamina- MBDT e trietilenotetramina- MBTT.

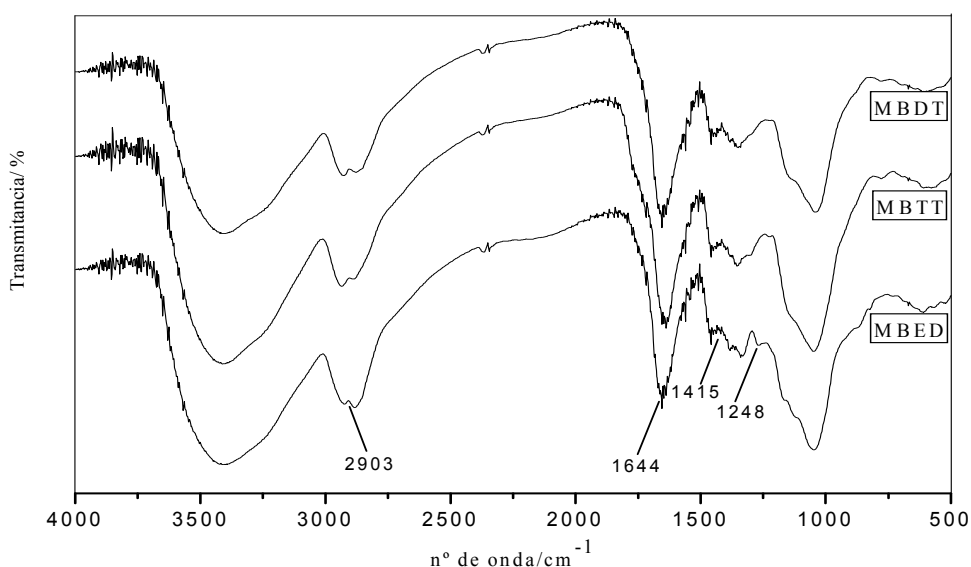


Figura 9: Espectros vibracionais na região do infravermelho do adsorvente mesocarpo de babaçu mesocarpo do babaçu modificado com metaperiodato de sódio (MBOA) e aminas etilenodiamina (MBED), dietlenotriamina (MBDT) e trietilenotetramina (MBTT). Experimento em pastilha de KBr.

Nos espectros do mesocarpo modificado com as aminas percebe-se que há uma banda em torno de 1415 cm^{-1} correspondente ao estiramento C-N, assim como também o aparecimento de um pequeno “ombro” por volta de 1248 cm^{-1} referente a ligação C-N de

aminas alifáticas (SILVERSTEIN, 1998). As intensidades das bandas em torno de 2900 cm^{-1} corresponde ao estiramento C-H de iminas.

Conforme SILVA *et al.*, (2009) o aumento da intensidade e largura da banda na região entre 1600 e 1700 cm^{-1} indica a presença de uma flexão em torno de 1640 cm^{-1} . Essa banda é atribuída a grupos iminas (C=N), comprovando a formação da base de Schiff (SUFLET *et al.*, 2000). O aparecimento dessas bandas comprovam o sucesso da modificação da superfície do mesocarpo do coco babaçu, a partir da reação das hidroxilas primárias com o agente oxidante metaperiodato e as respectivas aminas.

5.1.2 Ressonância magnética nuclear de ^{13}C

É uma valiosa técnica para a elucidação de estruturas contendo carbono, assim como na avaliação distribuição de grupos superficiais deste elemento. O espectro de ressonância magnética permite analisar o ambiente químico no qual se encontra o ^{13}C , e quando comparado aos deslocamentos químicos do material de partida, pode tornar possível a comprovação das modificações pretendidas. Como referência, fez-se a comparação dos espectros do material de partida (MB) com dos materiais modificados.

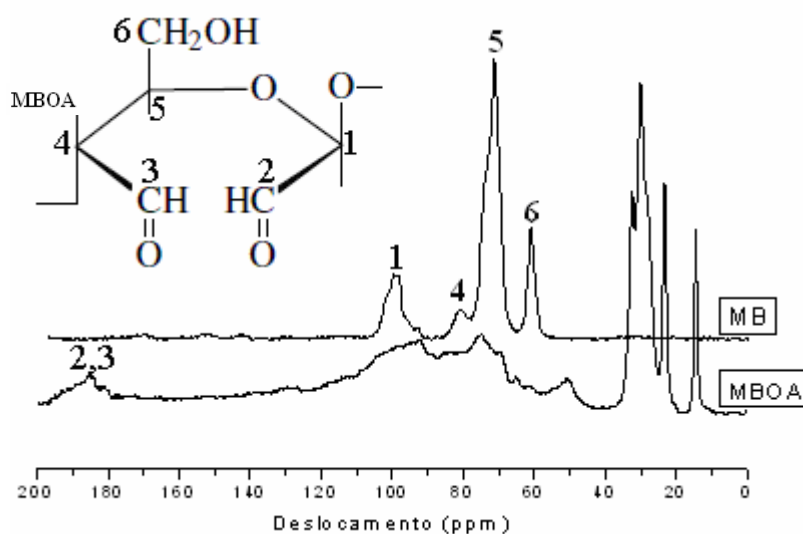


Figura 10: Espectro de RMN ^{13}C do mesocarpo do coco babaçu (MB) e do MBOA.

Pode-se observar na Figura 10 os sinais do mesocarpo *in natura* que representam os deslocamentos químicos atribuídos aos seis carbonos, correspondentes de uma unidade monomérica da celulose. Há estudos que mostram os deslocamentos desses carbonos em relação ao mesocarpo *in natura*, onde o carbono que apresenta o maior deslocamento é o carbono 1, em aproximadamente 105 ppm, seguido dos sinais em 88 e 83 ppm, atribuído a parte cristalina e a parte amorfa do carbono 4, respectivamente. O sinal alargado entre 76 e 70 ppm, atribui-se aos carbonos 2, 3 e 5, os quais se encontram em ambientes químicos semelhantes (WIBOWO *et al.*, 2006).

O carbono que possui o menor deslocamento químico é o carbono 6, os sinais relacionados às partes cristalinas e amorfas são, respectivamente, 64 ppm e o "ombro" em torno de 62 ppm (WIBOWO *et al.*, 2006). Os pequenos picos que aparecem no espectro do MB na região entre 105 e 160 ppm são específicos de carbonos aromáticos da lignina (LIU *et al.*, 2007).

Após a modificação com metaperiodato (MBOA), no espectro de RMN ^{13}C ilustrado na Figura 10 são observados além dos sinais característicos do mesocarpo *in natura*, sinais em 187,2 referentes aos carbonos 2 e 3, correspondente a presença do grupo carbonila devido ao grupo dialdeído (PRINCI *et al.*, 2005) e 30,3; 14,7 ppm que fornecem atribuições ao aparecimento do grupo CH_3 que não era esperado no produto final da modificação, proveniente do etanol, composto utilizado para retirar o excesso do metaperiodato.

Nesse processo, provavelmente o material não foi lavado o suficiente para remover todo o etanol, tanto que o grupo CH_3 aparece nesse espectro como impureza.

Nas Figuras 11, 12 e 13 são apresentados os espectros do mesocarpo modificado com as aminas.

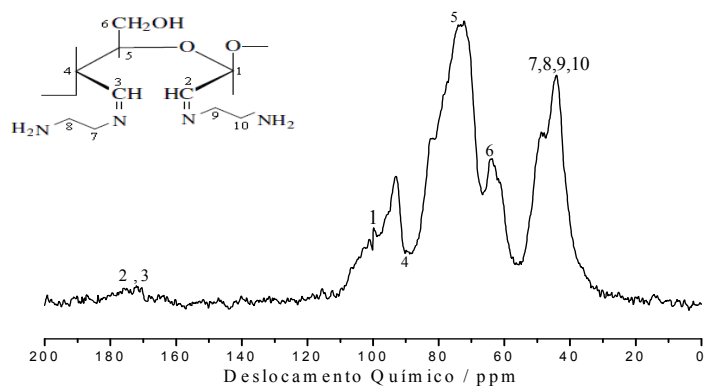


Figura 11: Espectro de RMN ^{13}C do mesocarpo modificado com etilenodiamina (MBED).

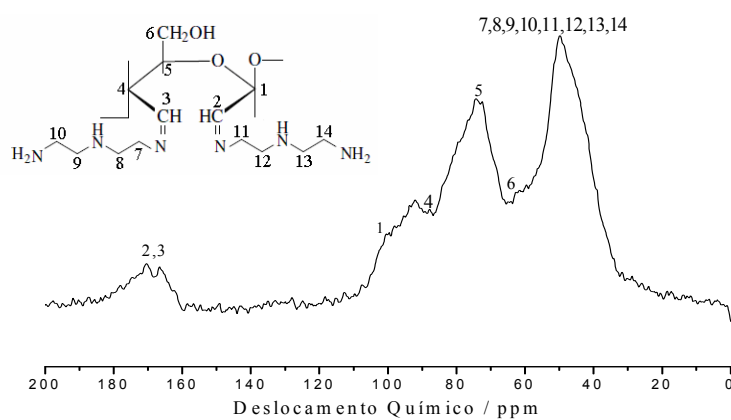


Figura 12: Espectro de RMN ^{13}C do mesocarpo modificado com dietilenotriamina (MBDT).

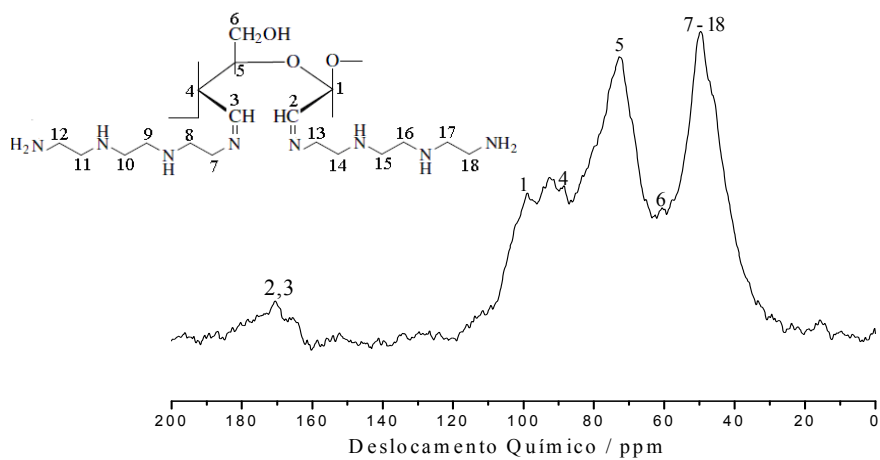


Figura 13: Espectro de RMN ^{13}C do mesocarpo modificado com trietilenotetramina (MBTT).

Nos espectros das Figuras 11, 12 e 13 observa-se que houve um aumento na largura do pico referente aos carbonos ligados ao grupo NH e NH₂ em cerca de 43,7 ppm para MBED nos carbonos 7,8, 9 e 10; 49,8 ppm para MBDT nos carbonos 7 a 14 e 49,5 ppm para MBTT nos carbonos 7 a 18 em relação ao espectro da celulose oxidada (SILVERSTEIN, 1998). É mostrado também picos em 173,1; 170,2; e 170,9 ppm para MBED, MBDT e MBTT respectivamente correspondente ao deslocamento químico referente aos carbonos 2 e 3 de todos os biopolímeros, pois ambos podem apresentar deslocamento nesta região, apesar de uma possível ressonância na estrutura da molécula. Este deslocamento refere-se ao carbono ligado ao nitrogênio que forma base de Schiff (C=N) (SILVA FILHO *et al.*, 2009).

5.1.3 Análise elementar

Esta técnica é importante porque permite quantificar, em relação ao polímero inicial, as mudanças nas proporções C:H e assim avaliar, quantitativamente, o grau de modificação.

O mesocarpo foi caracterizado por essa técnica e os valores foram comparados à estrutura monomérica da celulose. Os resultados para o mesocarpo *in natura* e modificados com metaperiodato e aminas estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Percentuais experimentais determinados para carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), obtidos através de análise elementar para cada adsorvente.

Adsorventes	% C	% H	% N	C/H
MB*	39,23	6,70	0,33	5,85
MBOA	58,93	8,57	4,47	6,87
MBED	40,19	6,57	7,78	6,11
MBDT	42,28	6,80	11,3	6,21
MBTT	46,35	7,27	16,10	6,37

(*)VIEIRA, *et al.*, 2009b.

Analisando primeiramente a relação entre C/H para o mesocarpo e o material MBOA, observa-se um aumento de 5,85 para 6,87 devido a oxidação com metaperiodato de sódio. Levando em consideração esse fator, o aumento da porcentagem de carbono dessa amostra, pode ser explicado pela lavagem dos materiais com etilenoglicol, acetona e etanol, que por sua vez tenham sido introduzidos na estrutural do material. Para o mesocarpo modificado com etilenodiamina, dietilenotriamina e trietilenotetramina, por exemplo, a relação C:H aumenta de 5,85 para 6,11; 6,21 e 6,37 respectivamente.

Conforme a estrutura esperada para todos os materiais (Figura 14) a introdução das aminas na estrutura monomérica do mesocarpo contribui para acréscimo do número de carbonos, sendo que para o material MBTT, há um aumento da relação C:H em relação aos materiais MBED e MBDT, visto que a estrutura da trietilenotetramina possui um número maior de carbonos. Assim como também há um significativo aumento no valor esperado/teórico de nitrogênio para todos os adsorventes em relação ao experimental, isso se deve ao material ser muito complexo (celulose, hemicelulose, lignina e amido), onde provavelmente nem toda a estrutura monomérica do mesocarpo *in natura* foi modificada.

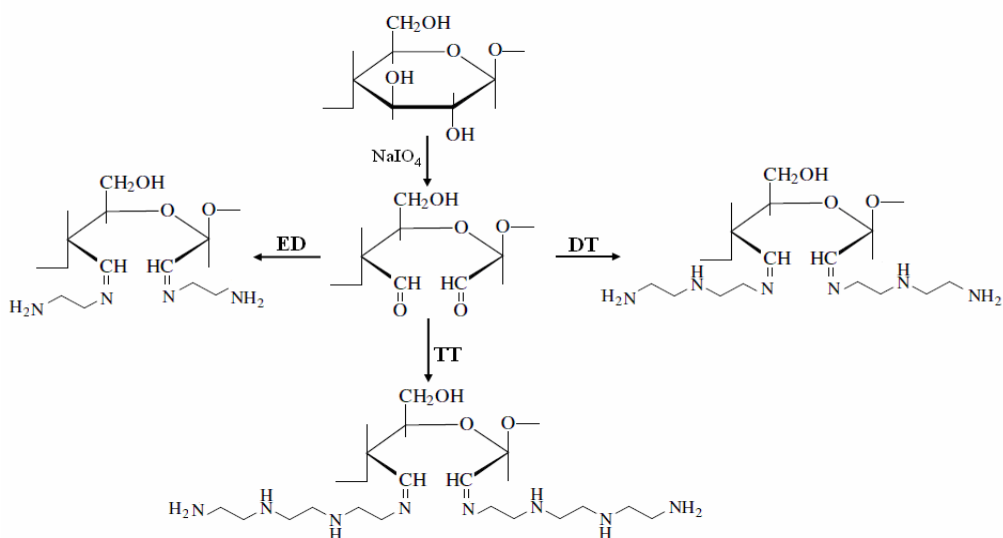


Figura 14: Estruturas esperadas para o mesocarpo modificado com metaperiodato de sódio (MBOA), etilenodiamina (MBED), dietilenotriamina (MBDT) e trietilenotetramina (MBTT).

O mesocarpo, embora possua praticamente os mesmos grupos funcionais da celulose comprovados pelas análises de infravermelho, é diferente da estrutura monomérica tomada como referência, na qual os cálculos são baseados. Há de se considerar que o mesocarpo apresenta ainda em sua estrutura, cadeias referentes à hemicelulose, portanto é grande a dificuldade em se correlacionar as porcentagens de C e H do mesocarpo *in natura* com as modificações ocorridas. Ainda assim, a partir dos valores detectados pela análise elementar, observa-se que o percentual de acréscimo e a relação C:H assemelham-se aos valores reportados na literatura para celulose oxidada (FRAS *et al.*, 2005) e modificadas com as aminas (HOU *et al.*, 2007).

5.1.4 Difratometria de raios X

A difratometria de raios X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos e amorfos, encontrando aplicações em diversos campos de conhecimento. Apesar de fins cristalográficos estarem além dos objetivos deste trabalho, alguns difratogramas foram gerados, com o intuito de observar diferenças entre o mesocarpo *in natura* e seus derivados.

Nas Figuras 15 e 16 estão representados os difratogramas de raios X do material antes e depois das modificações.

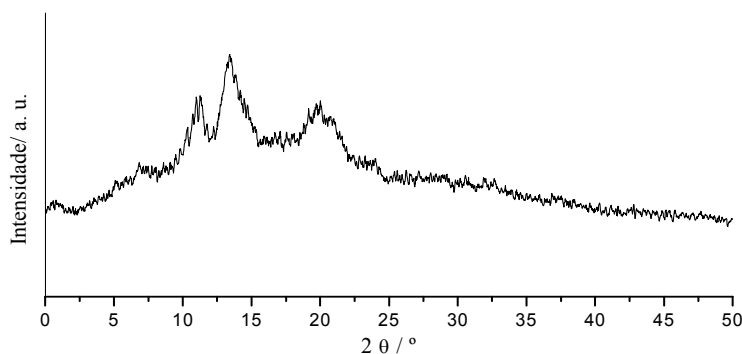


Figura 15. Difratograma de raios X do mesocarpo *in natura*.

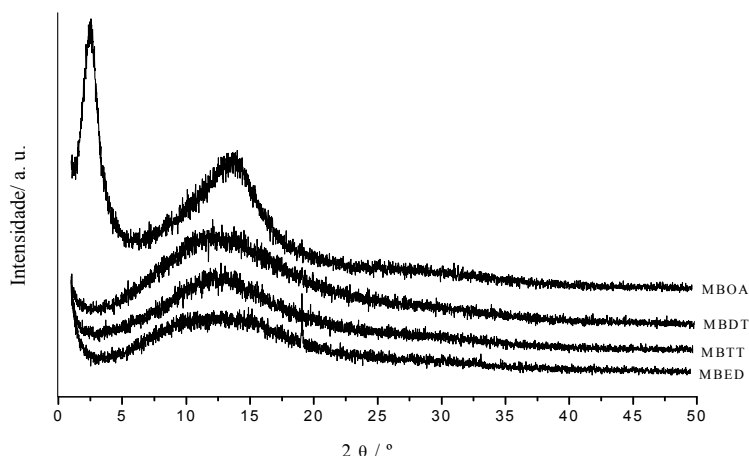


Figura 16. Difratoograma de raios X do mesocarpo modificado com metaperiodato (MBOA) e com as etilenodiamina (MBED), dietilenotriamina (MBDT) e trietilenotetramina (MBTT).

Observam-se três picos bem definidos em 2θ iguais a $15,04^\circ$, $17,08^\circ$ e $22,94^\circ$ no mesocarpo *in natura* que são atribuídos à distância interplanar característica das fases $I\alpha$ e $I\beta$ da estrutura cristalina elementar da celulose ($100_{I\alpha}$, $110_{I\beta}$ e $010_{I\beta}$ são referentes ao ângulo de $15,04^\circ$ e $17,08^\circ$; $110_{I\alpha}$ e $200_{I\beta}$ ao de $22,94^\circ$) (OTT, 1943).

Há o aparecimento de um pico largo com máximo de 2θ em $19,04^\circ$; $16,76^\circ$; $16,38^\circ$ e $16,15^\circ$ nos materiais MBOA, MBED, MBDT e MBTT respectivamente. Esses picos indicam que os materiais possuem celulose, pois em materiais ricos em lignina e hemicelulose, como a madeira, esses picos aparecem sobrepostos, como um ombro em torno de $16,0^\circ$ (TSERKI *et al.*, 2005).

Os picos apresentados dos materiais modificados também são característicos de materiais ricos em amido, a presença dos picos nos 2θ mencionados são característicos de amido do tipo A. (DAVIS, 1994; SCHLEMMER, 2007).

Percebe-se que a cristalinidade do mesocarpo é diminuída com a oxidação e a introdução das aminas, isso confere aos novos materiais características de amorfo.

A maneira de se calcular o grau de cristalinidade em cadeias celulósicas no estado sólido é a partir de comparações entre as intensidades dos picos relativos ao plano cristalográfico 002, utilizando as leis de Bragg e Scherrer. Entretanto, o grau de cristalinidade

é estudado, em geral, para espécies de celulose diferentes e não para compostos derivados de celulose.

Sendo assim, a análise dos difratogramas dos materiais modificados é somente para fins de comparação com o material *in natura*, a fim de procurar indícios que possam comprovar a modificação da superfície que, nesse caso não ficaram bem nítidos. Isso se deve a dificuldade em se cristalizar os derivados de celulose; estes compostos quando aparecem de forma cristalina geralmente suas cristalinidades referem-se à estrutura cristalina original da celulose e não a formação de um novo retículo cristalino (GARVEY *et al.*, 2005).

5.2 Ensaio de adsorção

5.2.1 Determinação do ponto de carga zero (pH_{zpc})

O pH_{zpc} é determinado graficamente através da variação de pH de soluções (cujo pH inicial é conhecido) em equilíbrio de protonação com o adsorvente. Considerando os íons H^+ e OH^- como determinantes do potencial, para sistemas com força iônica constantes, é possível determinar o ponto ou potencial em que a quantidade de carga líquida na superfície é zero, ou pH_{zpc} . Assim, o pH_{zpc} é o pH para o qual a densidade de cargas ligadas na superfície de um dado adsorvente, um sistema reversível, é igual a zero.

A determinação do ponto de carga zero de um material é um parâmetro importante a ser considerado quando se estuda fenômenos de superfície como a adsorção. Isso porque ele fornece informações úteis sobre o comportamento de cargas na superfície dos adsorventes em função do pH do meio.

Para aplicações práticas, é de fundamental importância a determinação do ponto de carga zero de um adsorvente, pois em situações em que o pH da solução for inferior ao pH_{zpc} , a carga na superfície do sólido será positiva e o material tenderá a repelir cátions e a atrair ânions. Situação contrária acontecerá quando o pH da solução for maior que o pH_{zpc} do sólido.

As Figuras 17 e 18 apresentam os gráficos de $\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{inicial}} - \text{pH}_{\text{final}}$ em função do pH_i , onde é mostrado o comportamento das cargas das superfícies nas matrizes modificadas. É observado nas Figuras 17 e 18, o equilíbrio entre as cargas presentes no meio, para as soluções cujas variações de pH após o tempo de equilíbrio foram negativas, admite-se que houve adsorção de íons H^+ , já que $\text{pH}_{\text{inicial}} < \text{pH}_{\text{final}}$. Analogamente, para a situação em que houve variação positiva de pH, isto é $\text{pH}_{\text{inicial}} > \text{pH}_{\text{final}}$, admite-se que houve adsorção de íons OH^- . Para ambos os casos, adsorção de H^+ e adsorção de OH^- , existem cargas superficiais em excesso no adsorvente de natureza positiva e negativa, respectivamente.

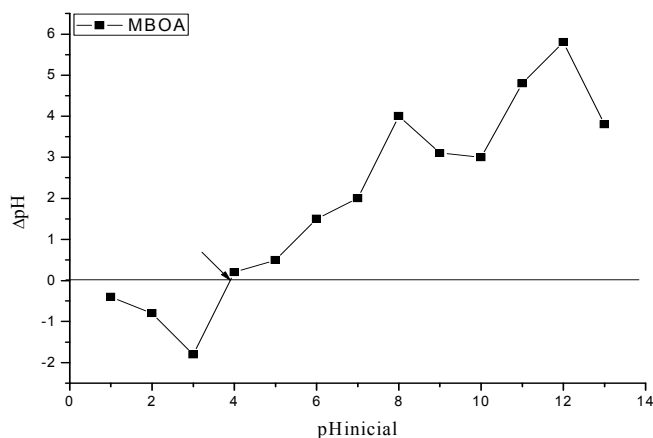


Figura 17: pH_{zpc} do mesocarpo de coco babaçu oxidado em $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

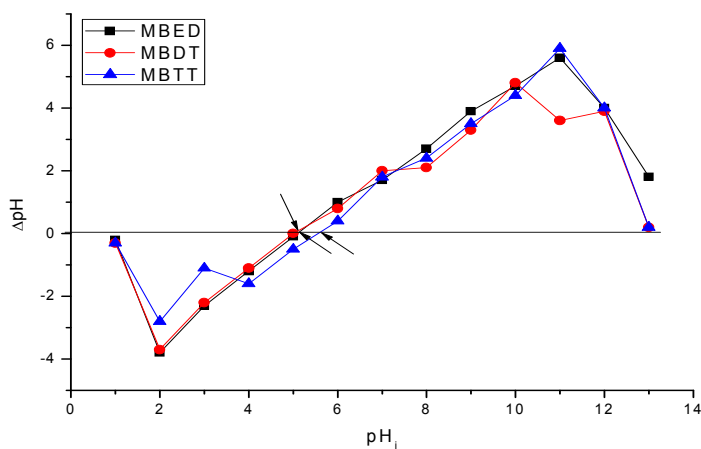


Figura 18: pH_{zpc} do mesocarpo do coco babaçu modificado com etilenodiamina, dietilenotriamina e trietilenotetramina em $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

No entanto, quando o equilíbrio hidrogeniônico da água não for perturbado, ou pela adsorção de quantidades iguais de íons H^+ e OH^- ou pela não adsorção dos mesmos, $\Delta pH = 0$, a carga líquida na superfície do sólido é zero e o pH será equivalente ao pH_{zpc} .

Os valores desses pontos para cada matriz modificada estão expostos na Tabela 5. Verifica-se que houve uma diminuição no ponto de carga zero para todos os materiais estudados em relação ao mesocarpo *in natura*. Esses valores são indicativos que a superfície sofreu alguma modificação após reação com metaperiodato e com as aminas.

Tabela 5: Valores de pH_{zpc} dos materiais modificados e do MB *in natura*.

Adsorventes	pH_{zpc}
MBOA	3,9
MBED	5,2
MBDT	5,0
MBTT	5,5
MB*	6,7

(*)VIEIRA *et al.*, 2009b.

Dessa forma a adsorção de espécies catiônicas é favorecida quando o pH da solução é maior que o pH_{zpc} do material, enquanto que a adsorção de espécies aniônicas, por sua vez, é favorecida para pH menores que o pH_{zpc} . Então é de se esperar que a adsorção de íons Cu^{2+} pelas matrizes seja favorecida em meios cujos valores de pH sejam maiores que o pH_{zpc} de cada material.

Como é verificado na Tabela 5 há estudos que mostram que o pH_{zpc} do mesocarpo *in natura* é 6,7 entretanto quando se introduz na sua superfície agentes que podem alterar sua estrutura química, como as aminas estudadas neste trabalho, atribuindo certos sítios ativos, como os grupos aminícos que atuarão de maneira diferente da matriz *in natura*, esse valor de

pH_{zpc} sofre um abatimento, que poderá ser responsável por diferenças consideráveis em suas propriedades.

5.2.2 Adsorção com o mesocarpo modificado

De acordo com VIEIRA *et al.*, 2009a mesocarpo do coco babaçu não possui afinidade para retenção de cátions, haja vista os testes de adsorção de íons cobre, que mesmo após 24 horas de contato, em diferentes condições de pH não houve variação na concentração da solução de Cu^{2+} .

Explica-se esse comportamento com base no valor do pH_{zpc} . Como foi mencionado anteriormente, espera-se que a adsorção de cátions seja favorecida quando o pH do meio for maior ao pH_{zpc} do adsorvente. Nesse caso, a adsorção de Cu^{2+} , deveria ocorrer em soluções com valores de pH acima de 6,7 o qual apresenta o inconveniente da precipitação do metal na forma de hidróxido. De acordo com o valor do produto de solubilidade do $\text{Cu}(\text{OH})_2$ $1,6 \cdot 10^{-19}$, para a faixa de concentração de íons Cu^{2+} empregada nesse estudo ($3 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), em valores de pH acima de aproximadamente 6,0; os íons Cu^{2+} possuem tendência a precipitar na forma de $\text{Cu}(\text{OH})_2$, o que não satisfaria os resultados de adsorção e que precipitados como $\text{Cu}(\text{OH})_2$ pode complexar os sítios do adsorvente.

Entretanto, como será mostrado em sequência, com o mesocarpo oxidado e posteriormente modificado com diferentes aminas, os resultados de adsorção foram positivos para os íons do metal estudado, tanto em meio aquoso como em meio hidroalcoólico 40 % v/v.

5.2.2.1 Influência do pH na adsorção

Os comportamentos das quantidades adsorvidas em função do pH estão ilustrados nas Figuras 19 e 20.

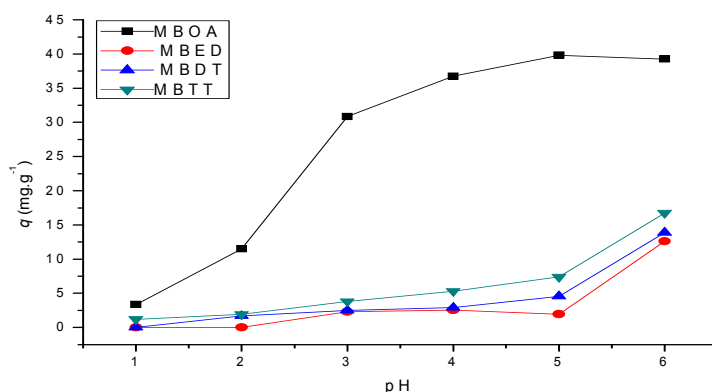


Figura 19: Influência do pH na adsorção do Cu^{2+} pelo MBOA, MBED, MBDT e MBTT em meio aquoso, $[\text{Cu}^{2+}]_i = 200 \text{ mg L}^{-1}$.

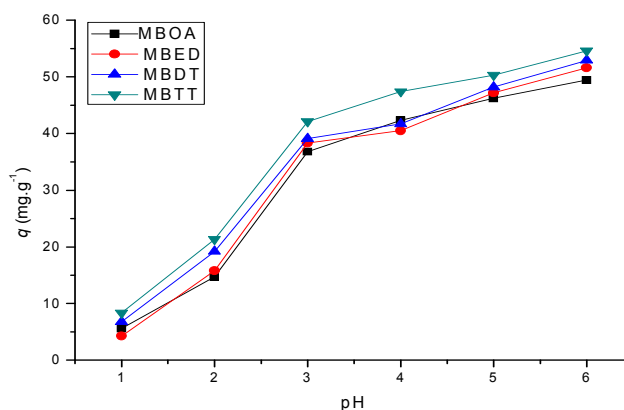


Figura 20: Influência do pH na adsorção do Cu^{2+} pelo MBOA, MBED, MBDT e MBTT em meio hidroalcoólico 40% v/v, $[\text{Cu}^{2+}]_i = 200 \text{ mg L}^{-1}$.

Nota-se claramente que há forte influência deste parâmetro nos processos de adsorção para todas as matrizes estudadas sugerindo que o equilíbrio entre as espécies iônicas presentes, assim como as respectivas interações neste sistema, são afetados pela mudança de pH do meio.

O estudo da influência do pH na adsorção de Cu^{2+} foi realizado no mesocarpo do coco babaçu modificado com metaperiodato de sódio (MBOA) e com as aminas etilenodiamina (MBED), dietilenotriamina (MBDT) e trietilenotetramina (MBTT) com variação de pH de

1,0 a 6,0. As Figuras 19 e 20 descrevem a influência dessa variação, relativos à capacidade de adsorção em função do pH em meio aquoso e hidroalcoólico 40% v/v, respectivamente. Percebe-se o acréscimo da quantidade adsorvida à medida que o pH do meio reacional é aumentado.

Como pode ser observado para o meio aquoso (Fig. 19), a capacidade de adsorção para MBOA aumenta bruscamente em função do pH em relação aos materiais modificados com as aminas. Provavelmente esse fato se deve à protonação do meio para os adsorventes modificados, como é ilustrado na Eq. 6, onde no intervalo de pH entre 1 a 3 há altas concentrações de H^+ . Em outras palavras, os grupos funcionais presentes no adsorvente encontram-se protonados, portanto a quantidade adsorvida de íons Cu^{2+} deverá ser baixa.



Este efeito da protonação já não é crítico para o meio hidroalcoólico e, portanto, todos os adsorventes apresentam o mesmo perfil em função do pH (Fig. 20). Além do mais, a capacidade de adsorção de íons Cu^{2+} é levemente maior devido à desprotonação dos grupos aminos e a ausência de muitos grupos carregados em solução o que dificultaria a migração dos íons Cu^{2+} para a superfície do adsorvente.

Estudos utilizando biossorventes como: bagaço de cana-de-açúcar modificado com etilenodiamina, trietilenotetramina (SILVA FILHO e TORRES *et al.*, 2006), mesocarpo e epicarpo do coco babaçu modificados com etilenosulfeto (SANTANA *et al.*, 2009) para adsorção de íons cobre, também mostram que a faixa de pH ótimo para melhor adsorção não ultrapassa o valor de 6,0.

Ocorre a adsorção máxima para todos os adsorventes envolvidos nos dois meios descritos, nas condições estudadas em pH 6,0; o que é de se esperar visto que o pH_{zpc} das matrizes envolvidas mostram-se com valores a partir de 5,0. Abaixo desse valor, o que ocorre

é um decréscimo contínuo da quantidade de adsorção, visto que a afinidade das matrizes adsorventes por cátions diminui à medida que o valor de pH decresce.

5.2.2.2 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção para um sistema líquido-sólido é um fator importante a ser considerado, uma vez que a mesma também determina a viabilidade da utilização do material como adsorvente.

A partir desses ensaios é que surgem parâmetros, tais como: tempo necessário para que o equilíbrio seja atingido, tempo este a ser utilizado na construção das isotermas; $t_{1/2}$, ou o tempo necessário para alcançar 50% da capacidade adsortiva do material e constante de velocidade, k .

O tempo necessário para que um sistema de adsorção atinja o equilíbrio depende de uma série de fatores, dentre eles: concentração dos adsorventes, quantidade do adsorvato, temperatura, pressão e velocidade de agitação do sistema. Serão mostrados a seguir os resultados experimentais da influência de tempo de contato para os adsorventes frente ao íon Cu^{2+} , obtidos à temperatura de 25° C, pressão e agitação constante em pH 6,0; ou seja, pH ótimo de adsorção, em meio aquoso e hidroalcoólico 40% v/v, visando a aplicação em aguardentes.

A Figura 21 mostra o comportamento da adsorção em função do tempo, para as matrizes estudadas em pH 6,0 no meio aquoso, evidenciando o tempo de equilíbrio necessário para que o mesocarpo modificado atinja a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}) para as condições empregadas.

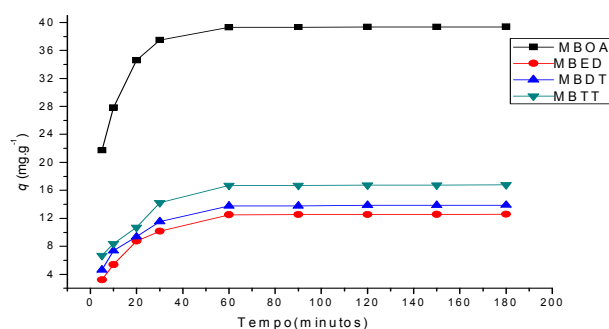


Figura 21: Efeito do tempo de contato na adsorção de Cu^{2+} em meio aquoso frente ao MBOA, MBED, MBDT e MBTT. Temperatura = 25 °C. pH 6,0. $[\text{Cu}^{2+}]_i = 200 \text{ mg L}^{-1}$.

Os resultados mostram que o equilíbrio foi atingido a partir de 60 minutos de contato entre os adsorventes, em que a quantidade adsorvida torna-se constante. Portanto para as matrizes estudadas esse tempo é suficiente para que ocorra o equilíbrio na superfície dos materiais viabilizando o uso do mesocorpo modificado como adsorvente. Observa-se também, a julgar pela inclinação inicial das curvas, que o material oxidado apresenta uma afinidade maior pelos íons Cu^{2+} que os demais adsorventes. Este fato está relacionado com as cargas na superfície dos materiais. Como o MBOA apresenta o menor valor de pH_{zpc} , em pH 6,0 a sua superfície estará com cargas mais negativas o que favorecerá o processo de adsorção.

A Figura 22 mostra a adsorção pelas matrizes em meio hidroalcoólico 40 % v/v. Como pode ser observado o tempo de equilíbrio para atingir a saturação da superfície de todas as matrizes é de 30 minutos.

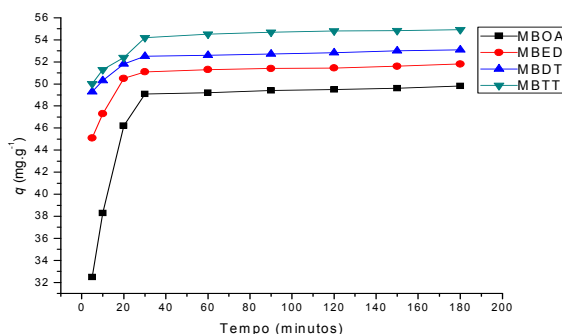


Figura 22: Efeito do tempo de contato na adsorção de Cu^{2+} em meio hidroalcoólico (40% v/v) frente ao MBOA, MBED, MBDT e MBTT. Temperatura = 25 °C. pH 6,0. $[\text{Cu}^{2+}]_i = 200 \text{ mg L}^{-1}$.

CANTANHEDE *et al.*, 2005 pesquisaram a adsorção de Cu^{2+} em meio hidroalcoólico 40% v/v por sílica e sílica-titânia, ambas modificadas com trimetóxisilil (propil) etilenodiamina e determinaram o tempo de equilíbrio de adsorção como sendo de 16 e 10 horas, respectivamente para cada matriz. Com as matrizes estudadas nesse trabalho houve uma diminuição significativa no tempo de equilíbrio de adsorção entre os adsorventes e os íons Cu^{2+} quando comparado com o trabalho citado.

O comportamento da adsorção em meio aquoso (MBOA>MBTT>MBDT>MBED), no que diz respeito a ordem de quantidade adsorvida por grama de adsorvente, não foi semelhante ao observado em meio hidroalcoólico (MBTT>MBDT>MBED>MBOA) em pH 6,0.

Além da determinação dos tempos de equilíbrio para cada matriz, fez-se ainda um estudo cinético, adequando os resultados obtidos às equações linearizadas dos modelos de pseudo primeira, pseudo segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula. Uma boa correlação dos dados cinéticos experimentais com os modelos, mostrará o mecanismo de adsorção de metal na fase sólida.

✓ **Modelo cinético de pseudo primeira ordem**

A adsorção de moléculas da fase líquida para a fase sólida pode ser considerada como um processo reversível com o equilíbrio, sendo estabilizado entre a solução de íons Cu^{2+} e a fase sólida. Assumindo a não dissociação na adsorção de íons Cu^{2+} pelas partículas das matrizes adsorventes, o fenômeno da adsorção pode ser considerado como uma difusão controlada pelo processo (SRIVASTAVA *et al.*, 2005).



Em que Cu^{2+} é o adsorvato e S os sítios ativos dos adsorventes e Cu^{2+}S é complexo ativado, resultado do processo de adsorção. k_a e k_d são as constantes de velocidade de

adsorção e dessorção, respectivamente. Usando o modelo cinético de primeira ordem, pode-se mostrar que a equação é expressa como (TSERKI, *et al.*, 2005; SRIVASTAVA *et al.*, 2005):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (\text{Equação 8})$$

Em que q_e (mg g⁻¹) é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente na condição de equilíbrio, q_t (mg g⁻¹) é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo t (min) e k_1 (min⁻¹) é a constante de velocidade de adsorção de pseudo primeira ordem.

Traçando-se o gráfico de $\log(q_e - q_t)$ em função de t , obtém-se os parâmetros da equação de pseudo primeira ordem, q_e e k_1 , através dos coeficientes lineares e angulares.

As Figuras 23 e 24 ilustram os respectivos gráficos de pseudo primeira ordem, obtidos a partir de resultados experimentais.

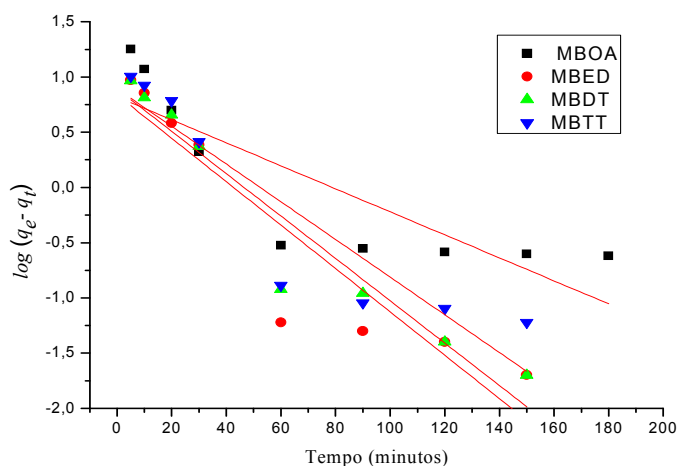


Figura 23: Linearização de acordo com a equação de pseudo primeira ordem da adsorção de Cu^{2+} em meio aquoso frente ao MBOA, MBED, MBDT MBTT. Temperatura = 25 °C. pH 6,0.

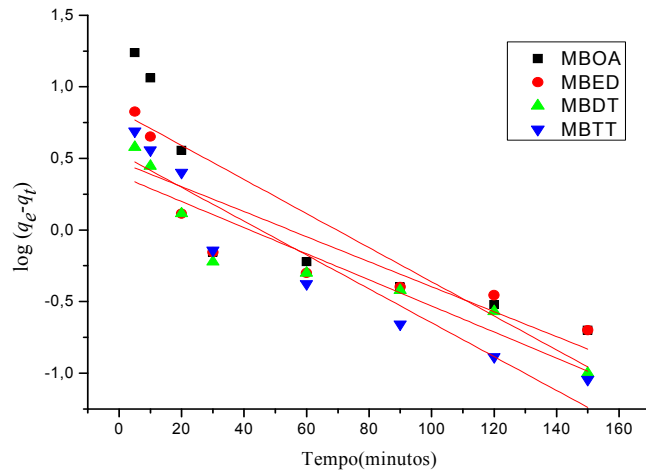


Figura 24: Linearização de acordo com a equação de pseudo primeira ordem da adsorção de Cu^{2+} em meio hidroalcoólico (40% v/v) frente ao MBOA, MBED, MBDT e MBTT. Temperatura = 25 °C.

Na Tabela 6 são apresentados os parâmetros obtidos para as quantidades adsorvidas (q_e), constantes de velocidade aparente (k) e coeficientes de regressão linear (R^2), com a adequação ao modelo cinético de pseudo primeira ordem em meio aquoso e em meio hidroalcoólico, descritos pelos respectivos gráficos.

Para ambos os sistemas o coeficiente de correlação, R^2 , mostrou-se menor que 0,99 para todas as matrizes.

Os valores de quantidade adsorvida por grama de adsorvente, obtidos experimentalmente, $q_{e,exp}$, quando comparados com os valores calculados pela equação de primeira ordem, $q_{e,cal}$, indicam enorme diferença.

Dessa forma afirma-se que o modelo de pseudo primeira ordem não é satisfatório para descrever o comportamento cinético dos sistemas de adsorção abordados.

Tabela 6: Parâmetros cinéticos obtidos com a equação de pseudo primeira ordem para a adsorção de Cu^{2+} pelas matrizes estudadas em meio aquoso e em meio hidroalcoólico (40% v/v). Tempo 0 - 180 minutos.

Meio aquoso, pH 6,0. T = 25 °C				
Adsorvente	$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	$q_{e,cal}$ (mg g ⁻¹)	k_l (min ⁻¹)	R ²
MBOA	39,36	6,62	0,024	0,6904
MBED	12,57	6,88	0,045	0,8434
MBDT	13,89	7,79	0,044	0,9141
MBTT	16,81	7,84	0,039	0,8235
Meio hidroalcoólico 40% v/v. T = 25 °C				
Adsorvente	$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	$q_{e,cal}$ (mg g ⁻¹)	k_l (min ⁻¹)	R ²
MBOA	49,80	6,74	0,027	0,7146
MBED	51,80	2,99	0,020	0,7183
MBDT	53,10	2,40	0,021	0,8568
MBTT	54,92	3,42	0,027	0,8980

✓ Modelo cinético de pseudo segunda ordem

O modelo de pseudo segunda ordem pode ser representado pela seguinte equação (HO *et al.*, 1999).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{Equação 9})$$

Onde, k_2 é a constante de velocidade de pseudo segunda ordem (g mg⁻¹ min⁻¹).

Integrando a equação 9, considerando as seguintes condições: $q_t = 0$, quando $t = 0$ e $q_t = q_t$, quando $t = t$, tem-se a seguinte equação:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{Equação 10})$$

A velocidade inicial de adsorção, h (mg g⁻¹ min⁻¹), quando $t \rightarrow 0$ pode ser definida como.

$$h = k_2 q_e^2 \quad (\text{Equação 11})$$

Traçando-se o gráfico de t/q_t em função de t , encontram-se os valores dos coeficientes lineares e angulares, os quais são usados para calcular os valores de k_2 e q_e .

Nas Figuras 25 e 26 respectivamente, são mostrados o comportamento linear de acordo com a equação de pseudo segunda ordem para o sistema de adsorção em meio aquoso e o sistema em meio hidroalcoólico. Pode-se observar que os sistemas estudados mostraram-se bastante satisfatórios em relação ao modelo cinético de pseudo segunda ordem.

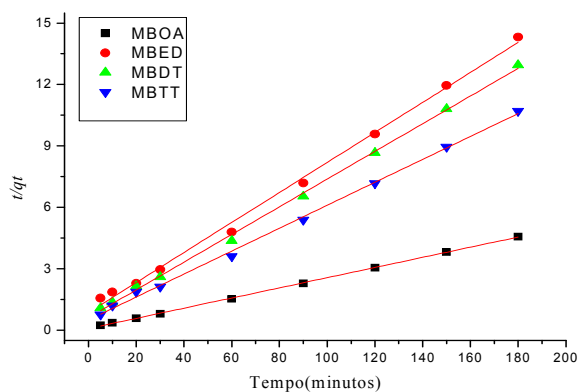


Figura 25: Linearização de acordo com a equação de pseudo segunda ordem da adsorção de Cu^{2+} em meio aquoso frente ao MBOA, MBED, MBDT e MBTT. Temperatura = 25°C . pH 6,0.

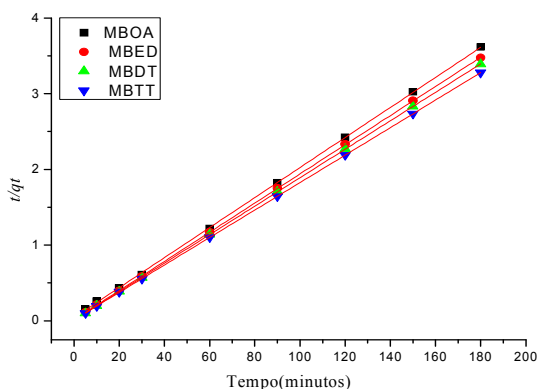


Figura 26: Linearização de acordo com a equação de pseudo segunda ordem da adsorção de Cu^{2+} em meio hidroalcoólico (40% v/v) frente ao MBOA, MBED, MBDT e MBTT. Temperatura = 25°C .

Os parâmetros obtidos através da equação de pseudo segunda ordem são vistos na Tabela 7. Os dados obtidos mostram boa correlação com os dados experimentais.

Tabela 7: Parâmetros cinéticos obtidos com a equação de pseudo segunda ordem para a adsorção de Cu^{2+} pelas matrizes estudadas em meio aquoso e em meio hidroalcoólico (40% v/v). Tempo 0 - 180 minutos.

Meio aquoso, pH 6,0. T = 25 °C					
Adsorvente	$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	$q_{e,cal}$ (mg g ⁻¹)	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	h (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
MBOA	39,36	40,27	0,008	12,73	0,9996
MBED	12,57	13,64	0,006	1,16	0,9964
MBDT	13,89	14,78	0,007	1,63	0,9983
MBTT	16,81	17,85	0,006	2,002	0,9978
Meio hidroalcoólico 40% v/v, 25 °C					
Adsorvente	$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	$q_{e,cal}$ (mg g ⁻¹)	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	h (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
MBOA	49,80	51,92	0,019	47,12	0,9999
MBED	51,80	53,19	0,034	96,80	0,9999
MBDT	53,10	55,12	0,026	79,01	0,9999
MBTT	54,92	50,40	0,009	24,37	0,9998

Os coeficientes de correlação, R², foram maiores que 0,99 para todos os adsorventes estudados. Os valores calculados de quantidade adsorvida por grama de adsorvente, $q_{e,cal}$, são comparáveis com os obtidos experimentalmente, $q_{e,exp}$. É observado também que no meio aquoso os valores da velocidade inicial de adsorção h aumentam com aumento da quantidade adsorvida para todos os materiais e no meio hidroalcoólico os materiais que possuem maior quantidade de adsorção possuem menor valor de h , nesse caso para os materiais modificados com as aminas e nota-se que os valores da velocidade inicial de adsorção para o meio aquoso são significativamente menores do que no meio hidroalcoólico. Dessa forma pode-se

considerar o modelo de pseudo segunda ordem apto para descrever o comportamento dos sistemas de adsorção aqui analisados.

No desenvolvimento do modelo de pseudo segunda ordem assume-se que os mecanismos envolvidos na remoção de metal são basicamente a complexação e troca iônica. Estas reações são influenciadas pela quantidade de metal na superfície no adsorvente e pela quantidade de metal adsorvida no equilíbrio, o que significa que a taxa da reação é diretamente proporcional ao número de sítios de ligação da superfície de adsorvente (OZER *et al.*, 2004) baseando-se na capacidade de adsorção da fase sólida (AKSU, 2001). Esse modelo estabelece o modo como a velocidade da reação depende da capacidade de adsorção no equilíbrio, mas não da concentração de adsorvato (HO, 2004).

A boa correlação do modelo de pseudo segunda ordem com os sistemas aqui investigados corrobora com os estudos de adsorção do coco babaçu modificado com anidridos orgânicos (VIEIRA, 2009a) e etilenosulfeto (SANTANA *et al.*, 2009) como adsorventes de íons cobre.

✓ **Modelo cinético de Elovich**

Um outro caminho para a investigação da cinética de adsorção/dessorção em sólidos envolve o estudo de uma expressão empírica denominada equação de Elovich (Eq.12), a qual é capaz de descrever a cinética de adsorção de um único componente em superfícies heterogêneas (DABROWSKI, 2001).

A Equação 12 é largamente utilizada para descrever a cinética de quimissorção de gases em sólidos. No entanto tem sido utilizada para descrever a adsorção de poluentes líquidos em meio aquoso (RANJANA *et al.*, 2009).

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (\text{Equação 12})$$

onde α e β são constantes.

A constante α é considerada a velocidade inicial devido $\frac{dq_t}{dt} = \alpha$ com $q_t = 0$.

Integrando-se a equação 12 obtém-se a equação 13.

$$q_t = \left(\frac{1}{\beta} \right) \ln(t + t_0) - \left(\frac{1}{\beta} \right) \ln t$$

(Equação 13)

Onde $t_0 = \frac{1}{\alpha\beta}$, quando $t > t_0$, é simplificada na Equação 14.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (\text{Equação 14})$$

O parâmetro α é a velocidade de adsorção inicial ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$) e β indica o número de sítios adequados para a adsorção em cada sistema, também é relatada como a extensão da cobertura da superfície de energia de ativação para quimissorção (g mg^{-1}).

As Figuras 27 e 28 representam o gráfico de acordo com a Equação de Elovich, para os meios aquoso e hidroalcoólico respectivamente.

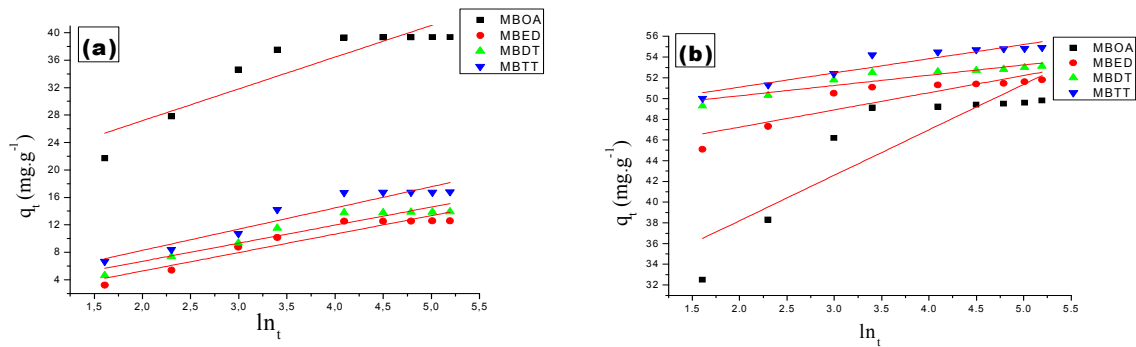


Figura 27: (a) Linearização de acordo com a equação de Elovich da adsorção de Cu^{2+} em meio aquoso frente ao MBOA, MBED, MBDT e MBTT. Temperatura = 25 °C. pH 6,0. **(b)** Linearização de acordo com a equação de Elovich da adsorção de Cu^{2+} em meio hidroalcoólico (40%v/v) frente ao MBOA, MBED, MBDT e MBTT. Temperatura = 25 °C

Como é observado na Tabela 8 o modelo de Elovich não apresentou bom ajuste e nem bom mecanismo aos dados experimentais tanto para o meio aquoso e hidroalcoólico.

Os coeficientes de correlação ficaram entre 0,7571 e 0,9145 indicando que esta equação não pode ser usada para descrever o sistema de adsorção para as matrizes estudadas.

São mostrados também na Tabela 8 os valores de α , nos quais foram significativos indicando para o meio hidroalcoólico uma velocidade inicial de adsorção alta, diferente do meio aquoso.

Tabela 8: Parâmetros cinéticos obtidos com a equação de Elovich para a adsorção de Cu^{2+} pelas matrizes estudadas em meio aquoso e em meio hidroalcoólico (40% v/v). Tempo 0–180 minutos.

Modelagem Cinética de Elovich (pH 6,0. T = 25 °C)				
Meio Aquoso				
Adsorvente	$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	β (g mg ⁻¹)	α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
MBOA	39,36	2,16.10 ⁻¹	3,76.10 ¹⁸	0,8417
MBED	12,57	3,71.10 ⁻¹	2,092	0,9028
MBDT	13,89	3,80.10 ⁻¹	6,92.10 ¹	0,9145
MBTT	16,81	3,23.10 ⁻¹	3,80.10 ¹	0,9089
Meio Hidroalcoólico				
Adsorvente	$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	β (mg g ⁻¹)	α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
MBOA	49,80	2,28.10 ⁻¹	1,18.10 ³⁰	0,7571
MBED	51,80	6,02.10 ⁻¹	1,38.10 ⁴⁴	0,7710
MBDT	53,10	1,01	1,88.10 ⁴⁸	0,8638
MBTT	54,92	7,29.10 ⁻¹	3,07.10 ⁴⁸	0,8908

✓ Modelo cinético de Difusão Intrapartícula

A difusão intrapartícula pode ser descrita pela teoria proposta por Weber e Morris em 1963 (DOGAN *et al.*, 2004), em que a acumulação é proporcional à raiz quadrada do tempo de contato e o período de adsorção.

A resistência provocada pela película de fluido que envolve a superfície do adsorvente é reduzida com o aumento do tempo de contato, logo, ocorrerá um aumento na mobilidade do soluto durante a adsorção (DOGAN *et al.*, 2004). A adsorção do soluto pelos sítios ativos do adsorvente pode ser governada pela taxa de transferência de massa na fase líquida ou pela taxa de transferência de massa intra partícula.

A equação que descreve este modelo é descrita por:

$$q_t = K_{dif} \sqrt{t} + C \quad (\text{Equação 15})$$

Em que: K_{dif} é a taxa da difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$), C é a constante da equação (mg g^{-1}). O valor de C fornece uma idéia sobre a espessura da película de fluido que envolve a superfície do sólido.

As Figuras 28 e 29 apresentam o ajuste do modelo de difusão intrapartícula aos dados experimentais da cinética de adsorção das matrizes estudadas no meio aquoso e hidroalcoólico.

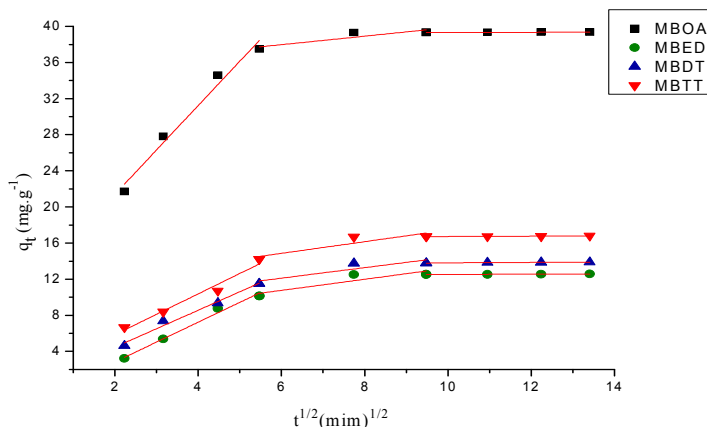


Figura 28: Modelagem da difusão intrapartícula da adsorção de Cu^{2+} em meio aquoso frente ao MBOA, MBED, MBDT e MBTT. Temperatura = 25 °C. pH 6,0.

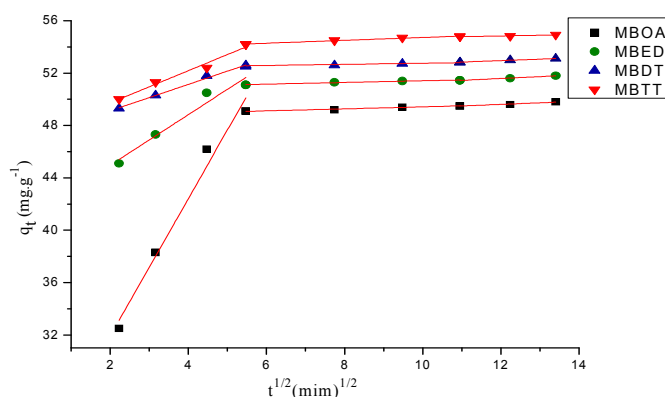


Figura 29: Modelagem da difusão intrapartícula da adsorção de Cu^{2+} em meio hidroalcoólico (40%v/v) frente ao MBOA, MBED, MBDT e MBTT. Temperatura = 25 °C.

É mostrado nas Figuras 28 e 29 que a adsorção inicia-se com a difusão do íon metálico até a superfície do adsorvente. Uma vez que o íon metálico tenha se difundindo até a superfície do adsorvente, este deverá ligar-se aos sítios sobre a superfície do sólido no qual exibem alguma afinidade com o metal.

O modelo de difusão intrapartícula evidencia que a representação gráfica de q_t versus $t^{1/2}$ dá origem a retas com uma natureza bem acentuada, que revela, numa fase inicial, um maior declive indicando uma cinética mais rápida. Dessa forma ocorre a interação entre as matrizes modificadas e o íon Cu^{2+} , ou seja, ocorre a adsorção/difusão externa. Após essa interação é verificado que ocorre a adsorção gradual em que acontece a difusão dentro da partícula, ou seja, ocorre a difusão das moléculas para o interior dos poros.

A etapa seguinte pode ser verificada através do equilíbrio de adsorção, onde a difusão dentro da partícula começa a diminuir, devido a concentrações baixas do íon Cu^{2+} na solução. Esse fator é mais acentuado no meio hidroalcoólico, onde é observado o equilíbrio mais rápido do que no meio aquoso, assim como também ocorre com mais rapidez a saturação da superfície no meio hidroalcoólico, tendo uma reta com menores declives.

As Tabelas 9 e 10 apresentam os parâmetros obtidos através do modelo de difusão intrapartícula para as matrizes estudadas em meio aquoso e hidroalcoólico.

De acordo com a Tabela 9 verifica-se que o valor da taxa de difusão intrapartícula (K_{dif}), ou seja, a transferência de massa que engloba a difusão efetiva para todos os adsorventes, diminui a cada etapa processada. Isso ocorre devido a ser atribuída à diminuição do caminho livre disponível para a difusão ou ainda pela saturação da superfície dos adsorventes. Há um aumento da constante da equação de difusão intrapartícula (C), devido ao processo de adsorção, ou seja, quanto maior o valor da constante, maior será a afinidade entre adsorvente e adsorvato.

Tabela 9: *Parâmetros cinéticos obtidos com o modelo de difusão intrapartícula para a adsorção de Cu^{2+} pelas matrizes estudadas em meio aquoso.*

Modelagem Cinética de Difusão Intrapartícula (pH 6,0. T = 25°C)				
Meio Aquoso				
Adsorvente	Etapas	K_{dif} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	C (mg g ⁻¹)	R ²
MBOA	1º etapa	4,91	11,58	0,9787
	2º etapa	0,47	35,14	0,8202
	3º etapa	0,01	39,22	0,9809
MBED	1º etapa	2,19	1,55	0,9880
	2º etapa	0,61	7,06	0,8156
	3º etapa	0,01	12,39	0,9634
MBDT	1º etapa	2,04	0,38	0,9843
	2º etapa	0,58	8,62	0,8158
	3º etapa	0,02	13,53	0,9191
MBTT	1º etapa	2,25	1,34	0,9719
	2º etapa	0,64	10,98	0,8236
	3º etapa	0,02	16,50	0,8274

Os valores de K_{dif} referentes a Tabela 10 também podem seguir o mesmo comentário para os valores da Tabela 9, ou seja tendem a diminuir a cada etapa processada. Assim como também o valor da constante (C) aumenta devido a maior afinidade no processo de adsorção.

A constante K_{dif} é independente da concentração inicial, o que remete que a difusão intrapartícula participa da cinética de adsorção do íon cobre com mesocarpo modificado, mas não é a única etapa que controla o processo de adsorção. A interação superfície adsorvato pode estar contribuindo como passo controlador, pois o valor da inclinação do gráfico q_t versus $t^{1/2}$ depende da concentração inicial do íon cobre.

Tabela 10: *Parâmetros cinéticos obtidos com o modelo de difusão intrapartícula para a adsorção de Cu^{2+} pelas matrizes estudadas em meio hidroalcoólico.*

Modelagem Cinética de Difusão Intrapartícula (pH 6,0. T = 25 °C)				
Meio Hidroalcoólico				
Adsorvente	Etapas	K_{dif} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	C (mg g ⁻¹)	R ²
MBOA	1º etapa	5,24	21,43	0,9804
	2º etapa	0,07	48,66	0,9664
	3º etapa	0,12	48,15	0,9531
MBED	1º etapa	1,92	41,10	0,9575
	2º etapa	0,06	50,77	0,9652
	3º etapa	0,14	49,88	0,9879
MBDT	1º etapa	1,00	47,10	0,9916
	2º etapa	0,04	52,32	0,8296
	3º etapa	0,11	51,63	0,9856
MBTT	1º etapa	1,23	47,26	0,9792
	2º etapa	0,10	53,62	0,9813
	3º etapa	0,05	54,20	0,9404

Com isso, apesar da difusão intrapartícula contribuir no início do processo de adsorção, globalmente a adsorção é controlada por processos químicos, de acordo com o mecanismo de pseudo segunda ordem.

5.2.2.3 Estudo de Equilíbrio

Estudo de equilíbrio para adsorção ou isotermas de adsorção são necessários, pois, mostra a relação entre a substância adsorvida por unidade de massa do adsorvente e o restante de substâncias contidas no resíduo. As isotermas de adsorção indicam como o adsorvente efetivamente adsorverá as espécies presentes e se a remoção requerida pode ser obtida, bem como apresenta uma estimativa da máxima capacidade de adsorção.

Além disso, para um bom desempenho de um sistema de adsorção para remoção de íons cobre é importante descrever os dados de equilíbrio por meio de um modelo matemático e avaliar os fatores que influenciam nessa adsorção. Dentre os principais fatores que influenciam o processo de adsorção podemos destacar o pH, temperatura e concentração da solução, além das características físico químicas do adsorvente e do adsorvato.

São mostradas nas Figuras 30 e 31 as curvas de adsorção encontradas para as matrizes, em meio aquoso e hidroalcoólico em pH 6, respectivamente, no tempo de equilíbrio.

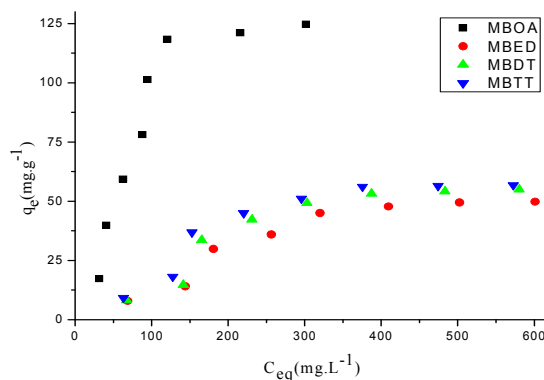


Figura 30: Curvas de adsorção de Cu^{2+} em meio aquoso frente ao MBOA, MBED, MBDT e MBTT. Temperatura = 25 °C. pH 6,0.

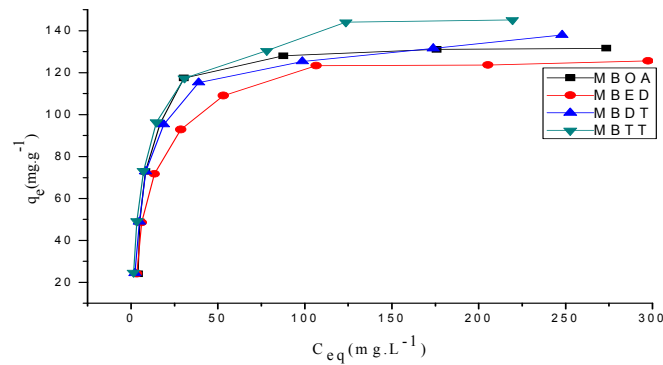


Figura 31: Curvas de adsorção de Cu^{2+} em meio hidroalcoólico (40 % v/v) frente ao MBOA, MBED, MBDT e MBTT. Temperatura = 25 °C. pH 6,0.

As curvas apresentadas acima indicam a saturação da superfície do adsorvente a partir da concentração de equilíbrio em aproximadamente 75 e 150 mg.L^{-1} de Cu^{2+} no meio hidroalcoólico e aquoso, respectivamente.

Os parâmetros de linearização segundo os modelos de Langmuir e Freundlich como é mostrado na Tabela 11, foram obtidos a partir dos dados das isotermas apresentadas nas Figuras 32-35.

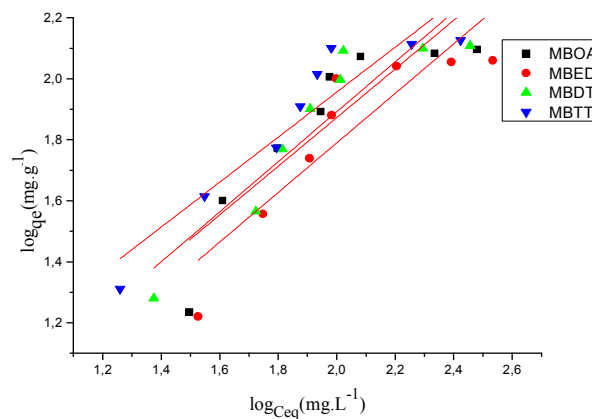


Figura 32: Ajuste de acordo com a isoterma de Freundlich do processo de adsorção de Cu^{2+} em meio aquoso frente ao MBOA, MBED, MBDT e MBTT. Temperatura = 25 °C. pH 6,0.

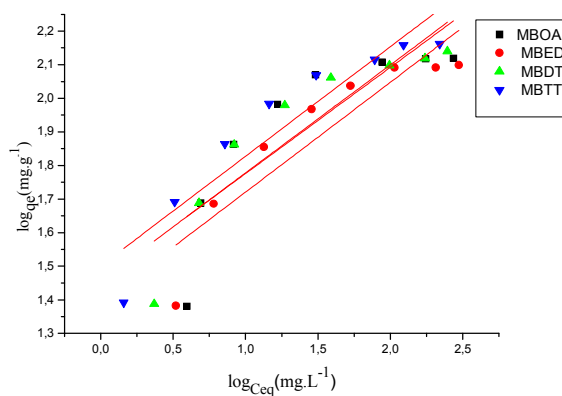


Figura 33: Ajuste de acordo com a isoterma de Freundlich do processo de adsorção de Cu^{2+} em meio hidroalcoólico frente ao MBOA, MBED, MBDT e MBTT. Temperatura = 25 °C.

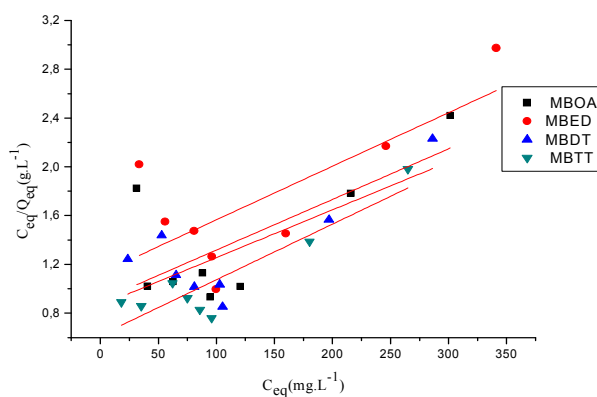


Figura 34: Ajuste de acordo com a isoterma de Langmuir do processo de adsorção de Cu^{2+} em meio aquoso frente ao MBOA, MBED, MBDT e MBTT. Temperatura = 25 °C. pH 6,0.

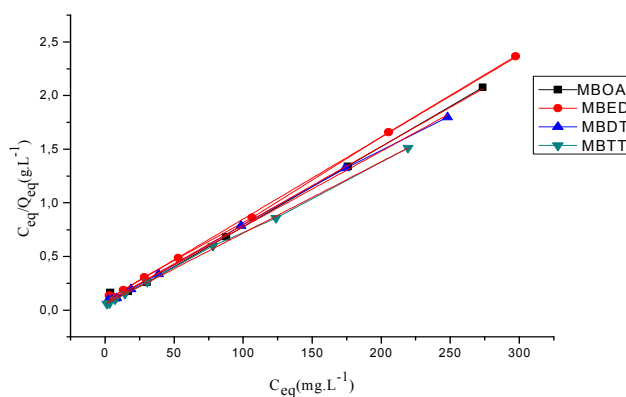


Figura 35: Ajuste de acordo com a isoterma de Langmuir do processo de adsorção de Cu^{2+} em meio hidroalcoólico frente ao MBOA, MBED, MBDT e MBTT. Temperatura = 25 °C.

Para o meio aquoso, observa-se que não houve bom ajuste a nenhum dos modelos estudados, com valor do coeficiente de correlação de 0,8598 para o MBTT, em relação ao meio hidroalcoólico onde a capacidade de adsorção foi maior para o MBOA com valor de 124,6 mg g⁻¹. Fez-se ainda o estudo de modelos não linear de acordo com a isoterma de Langmuir e Freundlich, para o meio aquoso (*vide apêndice*).

Para o meio aquoso a relação da quantidade máxima de adsorção com o pH_{zpc} é inversamente proporcional, onde o adsorvente MBOA por ter um valor de pH_{zpc} baixo (3,9), obteve uma adsorção em 124,62 mg g⁻¹, um valor significativamente alto em relação aos outros materiais.

Os valores referentes ao ajuste do modelo de Langmuir mostrados na Tabela 11, indicam aplicabilidade da isoterma de adsorção para o sistema adsorvato (Cu²⁺)/adsorvente no meio hidroalcoólico.

Esse fato se deve devido as energias de hidratação do íon cobre, pois em solução aquosa, este íon encontra-se hidratado com um número de coordenação seis. Em meio hidroalcoólico, tal solvatação é dificultada, o que diminui a solubilidade do íon e pode favorecer a adsorção.

Com isso, os valores do coeficiente de correlação para as matrizes em meio hidroalcoólico estão acima de 0,99 tendo a capacidade máxima de adsorção de 145,1 mg g⁻¹ para a matriz MBTT.

As características da isoterma de Langmuir também podem ser expressas em termos do fator de separação R_L , que é uma constante adimensional definida conforme a Equação 16.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (\text{Equação 16})$$

Em que: C_0 é a concentração inicial do soluto e K_L ($L\ mg^{-1}$) é a constante de adsorção de Langmuir.

Os valores de R_L indicam a natureza da isoterma. Se $R_L > 1$ a adsorção não é favorável; se $R_L = 1$ a adsorção é linear; se $0 < R_L < 1$ a adsorção é favorável e se $R_L = 0$ a adsorção é irreversível (MCKAY *et al.*, 1982).

Para todos os adsorventes nos meios reacionais considerados, os valores de R_L estão dentro da faixa que considera adsorção favorável ($0 < R_L < 1$). Trabalhos publicados de estudos de adsorção de Cu^{2+} com materiais como trigo, lentilha e arroz usados *in natura* (AYDIN *et al.*, 2008), assim como materiais como bagaço de cana-de-açúcar (KARNITZ *et al.*, 2007; GURGEL *et al.*, 2009), modificados com agentes específicos, revelaram tendência ao modelo de Langmuir.

Tabela 11: Parâmetros obtidos com os modelos das isotermas de Langmuir e de Freundlich.

Meio aquoso, pH 6,0. T = 25 °C.							
Adsorvente	Langmuir				Freundlich		
	R^2	q_{max} ($mg\ g^{-1}$)	K_L ($L\ mg^{-1}$)	R_L	R^2	K_f	n
MBOA	0,4293	124,6	$8,88 \cdot 10^{-3}$	0,360	0,7526	1,895	1,254
MBED	0,4673	49,7	$1,78 \cdot 10^{-2}$	0,219	0,7644	1,461	1,231
MBDT	0,5288	54,9	$2,10 \cdot 10^{-2}$	0,192	0,8210	1,789	1,220
MBTT	0,7926	56,8	$2,84 \cdot 10^{-2}$	0,149	0,8597	3,029	1,356
Meio hidroalcoólico 40% v/v. T = 25 °C.							
Adsorvente	Langmuir				Freundlich		
	R^2	q_{max} ($mg\ g^{-1}$)	K_L ($L\ mg^{-1}$)	R_L	R^2	K_f	n
MBOA	0,9978	131,6	0,115	0,041	0,6682	28,822	3,161
MBED	0,9994	125,6	0,093	0,051	0,8097	24,756	3,057
MBDT	0,9992	138,0	0,104	0,045	0,8066	28,603	3,109
MBTT	0,9993	145,1	0,130	0,037	0,8584	31,710	3,064

Os parâmetros deste modelo refletem a natureza do adsorvente e podem ser utilizados para comparar o desempenho de adsorção, permitindo então comparar a atividade dos quatro adsorventes, não só entre eles, mas também com vários outros, no que respeita à capacidade máxima de adsorção, como é mostrado na Tabela 12, que expõe dados da literatura e revelam as quantidades máximas de adsorção de alguns sólidos frente a íons Cu^{2+} .

Com relação a dados encontrados na literatura (Tabela 12), pode-se observar que os adsorventes investigados neste trabalho apresentam quantidades maiores de adsorção, quando comparados com lentilha, trigo e arroz, adsorventes utilizados para a adsorção sem modificação de superfície (AYDIN *et al.*, 2008). A modificação da superfície do mesocarpo o tornou eficaz na remoção de íons Cu^{2+} , o qual é objetivo do trabalho.

Tabela 12: *Quantidades máximas de adsorção por grama de adsorvente de diferentes tipos de adsorventes de acordo com a equação de Langmuir.*

Adsorvente	Meio reacional	$q_{\max}$ (mg g^{-1})	Referência
MBOA	Hidroalcoólico 40 % v/v, 25 °C	131,6	ESTE TRABALHO
MBTT	Hidroalcoólico 40 % v/v, 25 °C	145,1	ESTE TRABALHO
MBAS	Aquoso, pH 6, 25 °C	40,9	VIEIRA, 2009
MBAS	Hidroalcoólico 40 % v/v, 25 °C	64,0	VIEIRA, 2009
Palha de trigo	Aquoso, pH 5,0; 20 °C	39,7	HAN <i>et al.</i> , 2010
Arroz	Aquoso, pH 6,0; 20°C	1,85	AYDIN <i>et al.</i> , 2008
Lentilha	Aquoso, pH 6,0; 20°C	8,97	AYDIN <i>et al.</i> , 2008
Casca de amendoim	Aquoso, pH 5,0; 25°C	65,6	PERIASAMY <i>et al.</i> , 1996
Casca de banana	Aquoso, pH 3,0; 25 °C	6,71	ANWAR <i>et al.</i> , 2010
Casa de Pinho	Aquoso, pH 3,0; 25 °C	14,1	AL-ASHEH, <i>et al.</i> , 2000
Espiga de milho	Aquoso, pH 2,0; 25 °C	0,28	MALKOC, <i>et al.</i> , 2007
Bagaço de Uva	Aquoso, pH 5,5 - 6,0; 25°C	10,1	VILLAESCUA <i>et al.</i> , 2004

5.2.3.3 Adsorção de cobre em amostra de aguardente de cana-de-açúcar

O teste de adsorção de cobre pelas matrizes modificadas em amostra de aguardente foi conduzido também em bateladas, sob agitação pelo tempo de trinta minutos. A concentração dos adsorventes foi variada de 1 a 4 g L⁻¹.

A aguardente utilizada foi dopada com sulfato de cobre pentaidratado para uma concentração de 8 mg L⁻¹ de Cu²⁺, a fim de simular aguardentes com níveis elevados de íons Cu²⁺.

O acompanhamento da variação da concentração dos íons Cu²⁺ foi feito por espectrofotometria de absorção atômica. Para isso foi construída uma curva analítica que foi utilizada como referência para determinação das concentrações desconhecidas de acordo com a lei de Lambert-Beer (HARRIS, 1999), como é mostrado na Figura 36.

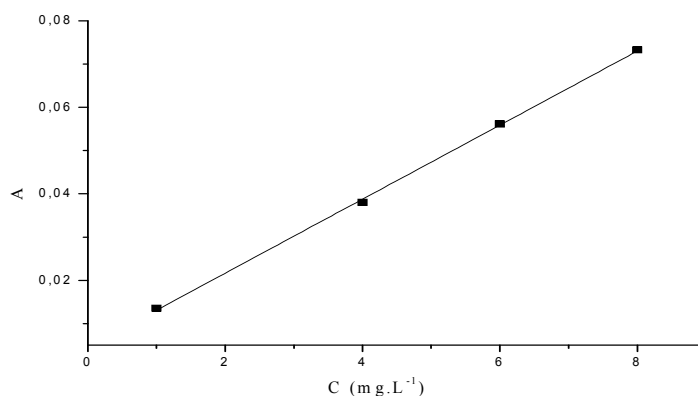


Figura 36: Curva analítica para determinação de íons Cu²⁺ em amostra de aguardente de cana-de-açúcar. $R^2 = 0,9993$. $y = 0,00856x + 0,00455$.

A Figura 37 mostra a variação da concentração final de Cu²⁺ em função da dosagem de cada adsorvente utilizado. Ressaltando que o limite de íons Cu²⁺ permitido pela legislação brasileira é de 5,0 mg L⁻¹ (NASCIMENTO *et al.*, 1999) e observa-se que, com a utilização de apenas 1,0 g L⁻¹ de adsorvente, para todas as matrizes a concentração final de íons Cu²⁺ ficou abaixo do limite permite por essa legislação, 3,7 mg L⁻¹ para o MBOA, 2,8 mg L⁻¹ para o

MBED, $1,1 \text{ mg L}^{-1}$ para o MBDT e $0,42 \text{ mg L}^{-1}$ para o MBTT. Porém, quando se trata da legislação de outros países do hemisfério Norte, cujo limite de cobre permitido nos destilados alcoólicos é de $2,0 \text{ mg L}^{-1}$, para a dosagem de adsorvente utilizada nesse trabalho o MBOA e o MBED não foram capazes de reter Cu^{2+} suficiente para deixar a concentração abaixo do limite. Entretanto, à medida que a dosagem dos adsorventes é aumentada, a retenção de Cu^{2+} aumenta progressivamente e com apenas $1,0 \text{ g L}^{-1}$ de MBOA e MBED a concentração desse íon cai consideravelmente, deixando assim a aguardente de cana-de-açúcar dentro dos padrões exigidos pelas legislações.

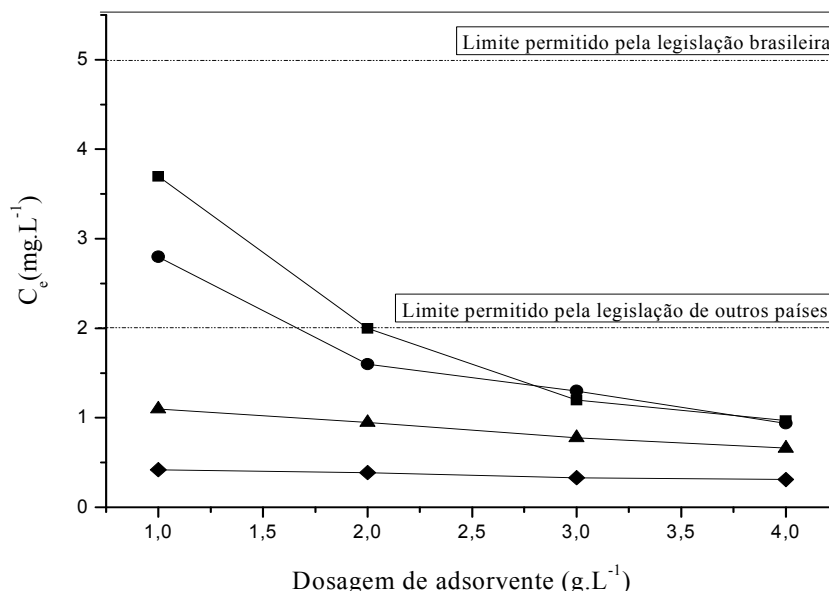


Figura 37: Estudo da adsorção de Cu^{2+} em amostra de aguardente de cana-de-açúcar frente ao MBOA (■), MBED (●), MBDT (▲) e MBTT (◆). Temperatura = 25°C .

Como se verifica, os adsorventes aqui empregados possuem eficiência consideravelmente maior, quando comparados com estudos encontrados na literatura, como é o caso do estudo de LIMA *et al.*, 2006 que ao verificarem a remoção de cobre em aguardentes por carvão ativo concluíram que seria necessária uma concentração do adsorvente de 12 g L^{-1} e com o tempo de agitação acima de 60 minutos para a obtenção de uma cachaça com teores de cobre abaixo do limite permitido pelas leis brasileiras.

Embora os adsorventes tenham apresentado um bom rendimento na aplicação para a remoção de Cu^{2+} em amostra de aguardente de cana-de-açúcar, a indicação desses sólidos para a aplicação comercial requer ainda que se estabeleçam as alterações nos perfis orgânico e inorgânico das aguardentes, estudos de viabilidade econômica, bem como condições ideais de fluxo.



Capítulo VI

CONCLUSÃO

6. CONCLUSÃO

Com este estudo, pode-se observar a importância de usar materiais alternativos que podem ser encontrados no ambiente natural, para a produção de adsorventes, com baixo custo, e boa capacidade e potencial na remoção de íons metálicos.

Dessa forma a modificação da superfície do mesocarpo do coco babaçu oxidado e posteriormente modificado com etilenodiamina, dietilenotriamina e trietilenotetramina foi obtida com sucesso dando origem a novos materiais aqui denominados de MBOA, MBED, MBDT e MBTT, respectivamente. Esses novos materiais foram submetidos a experimentos de caracterização e aplicação como adsorventes de íons Cu^{2+} que nos levaram às seguintes conclusões:

- ✓ O sucesso das modificações foi evidenciado pelas caracterizações, através das análises de infravermelho, RMN ^{13}C , difração de raios X e análise elementar, em que a utilização conjunta dessas técnicas permitiu a determinação das possíveis estruturas dos materiais.
- ✓ Os novos sítios ativos introduzidos na superfície do mesocarpo foram responsáveis pelo abaixamento do ponto de carga zero do mesocarpo *in natura* e em consequência, atribuiu-lhe capacidade de retenção de adsorção dos íons Cu^{2+} , com máxima retenção em pH 6,0.
- ✓ Nas condições estudadas o tempo necessário para atingir o equilíbrio de adsorção entre os adsorventes e o metal Cu^{2+} , foi de 60 minutos para todos os adsorventes em meio aquoso, e 30 minutos para todos os adsorventes no meio hidroalcoólico (40 % v/v).
- ✓ O estudo do mecanismo cinético indica que as reações obedecem ao modelo cinético de pseudo segunda ordem, apesar do modelo cinético de difusão intrapartícula controlar o início no processo de adsorção. O modelo cinético proposto por Elovich

não se ajustou adequadamente aos dados experimentais cinéticos de adsorção do íon Cu^{2+} para nenhuma das amostras estudadas.

- ✓ As isotermas de adsorção para o meio hidroalcoólico, seguem melhor o modelo de Langmuir obtendo coeficientes de correlação maiores que 0,99 com capacidade máxima de adsorção em meio aquoso de 124,6; 49,7; 54,9 e 56,8 mg g^{-1} para o MBOA, MBED, MBDT e MBTT respectivamente. Em meio hidroalcoólico as quantidades são 131,6; 125,6; 138,0 e 145,15 mg g^{-1} para o MBOA, MBED, MBDT e MBTT respectivamente, enquanto para o meio aquoso nenhum dos dois modelos propostos foram satisfatórios para os adsorventes em estudo.
- ✓ Em ambos os meios estudados para o material oxidado e os materiais modificados com as aminas, o MBTT apresentou maior capacidade de adsorção seguido do MBDT e depois o MBED; esse comportamento pode ser justificado pela imobilização de grupos aminas na superfície do material, ou seja, pela maior quantidade de grupos básicos introduzidos no material.
- ✓ No ensaio de capacidade de adsorção na aguardente de cana-de-açúcar, todos os adsorventes foram capazes de reduzir a concentração de Cu^{2+} das amostras contaminadas suficientemente para que ficassem dentro dos padrões exigidos pela legislação brasileira, com apenas 1,0 g L^{-1} de dosagem de adsorvente em 30 minutos de contato.



Capítulo VII

REFERÊNCIAS

7. REFERÊNCIAS

AHLUWALIA SS, GOYAL, D. Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater, **Bioresource Technology**. v.98, p.2243-2257, 2007.

AIROLDI, C. FARIAS, R.F. Uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais. **Química Nova**, v.23, 2000.

AKSU, Z., Equilibrium and kinetic modelling of cadmium(II) biosorption by *C. vulgaris* in a batch system: effect of temperature, **Separation and Purification Technology**, v.21, p.285-294, 2001.

AL-ASHEH, S.F; BANAT, R. AL-OMARI, Z. DUVNJAK. **Chemosphere**. p.659, 2000.

ALKORTA, I; HERNÁNDEZ, B; AMEZAGA, I; ALBIZU, I; GARBISU, C. Recent findings on the phytoremediation of soils contaminated with environmentally toxic heavy metals and metalloids such as zinc, cadmium, lead, and arsenic. **Rev. Environ. Sci. Biotechnol.** v. 2, p.71–90, 2004.

ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soil**. John Wiley and Sons, Inc. NJ, 1990.

ANWAR, J; SHAFIQUE, U; ZAMAN W; SALMAN, M; DAR, A. Removal of Pb (II) and Cd (II) from water by adsorption on peels of banana. **Bioresource Technology**. v.101, p.1752-1755, 2010.

ATKINS, P. W. **Physical Chemistry**. Oxford University Press, 4ª. Ed., New York, 1994.

ATKINS, P.W., SHRIVER, D.F. “**Química Inorgânica**”. Trad. Maria Aparecida B. Gomes, 3ª Ed., Porto Alegre, Editora Bookman, 2003.

AYDIN, H.; BULUT, Y.; YERLIKAYA, Ç. Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents. **Journal of Environmental Management**, v. 87, p.37–45, 2008.

BABEL, S; KURNIAWAN, T.A. **Journal of Hazardous Materials**. B97, 219.2003.

BAILEY, S.E.; OLIN, T.J.; BRICKA, M. and ADRIAN, D. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. **Water Research**, v.33, p.2469 2479, 1999.

BALISTRERI, L. S., MURRAY, J. W. The surface chemistry of goethite (α – FeOOH) in major ion seawater, **American Journal of Science**, v. 281, p.788-806, 1981.

BERNARDES, A. M., NÍQUEL, C. L. V., SCHIANETZ, K. **Manual de Orientações Básicas para a Minimização de Efluentes e Resíduos na Indústria Galvânica**. SENAI, Porto Alegre-RS. 63p.2000.

BEZERRA, C.W.B. Caracterização química da aguardente de cana-de-açúcar: determinação de álcoois, ésteres e dos íons Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+} . **Dissertação de Mestrado**. Universidade de São Paulo/São Carlos. 1995.

BISHOP, L. Pollution prevention: fundamentals and practice. **Tsinghua University Press**. Beijing. v.2, p.153-165. 2002.

BLACKWELL, K; SINGLETON, I; TOBIN, J. Metal Cation Uptake by Yeast - A Review, **Applied Microbiology and Biotechnology**. v. 4, p.579-584. 1995.

BRASIL - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). Instrução Normativa N° 13, de 29 de Junho de 2005. Regulamento Técnico para fixação dos padrões de identidade e qualidade para aguardente de cana e para cachaça. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 30 de jun. de 2005, Seção 1, n. 124, p. 3-5.

CAMY, S; MONTANARI, S; RATTAZ, A; VIGNON, M; CONDORET, J. Oxidation of cellulose in pressurized carbon dioxide. **Journal of Supercritical Fluids**. v. 51, p.188–196, 2009.

CANTANHEDE, L.B.; LIMA, J.B.; LOPES, G.S.; FARIAS, R.F.; BEZERRA C.W.B. Uso de sílica e sílica-titânia organofuncionalizada para a remoção de Cu (II) em aguardentes. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v. 25, p.500-505, 2005 .

CARDOSO, D.R.; LIMA NETO, B.S.; FRANCO, D.W.; NASCIMENTO, R.F. Influência do material do destilador na composição química das aguardentes de cana. Parte II. **Química Nova**, v. 26, p.165-169, 2003.

CARVALHO, T. Biomateriais á base de quitosana de camarão e bactérias para remoção de metais traços e petróleo. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal do Ceará. 2006.

CASQUEIRA, R.G.; TOREM, M. L. **Flotação Aplicada à remoção de metais pesados**. Série tecnologia Ambiental, Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 78p, 2003.

CASTRO, G. R., ALCANTARA, I.L; ROLDAN, P.S; BOZANO, D.F; PADILHA, P.M; FLORENTINO, A.O; ROCHA, J.C. **Materials . Resources**. v.7, p.329, 2004.

CASTILLA, M. C. **Eliminacion de Contaminantes Organicos de las aguas mediante adsorcion en materiales de carbon**, Departamento de Quimica Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, Espanha, 2004.

COSTA, C. A. Sorção de Íons Cobre, Níquel e Zinco com o Rejeito do Beneficiamento de Carvões e Outros Materiais Alternativos. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul / Porto Alegre-RS. 1998.

COSTA, C.A.; SCHNEIDER, I.A.H.; RÚBIO, J. Remoção de metais por subproduto de carvão. **Saneamento ambiental**. n.59, p.50-56, 1999.

DALLAGO, R; SMANIOTTO, M. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**. v.28, p.433-437. 2005.

DAVIS, E. A. Wheat starch. **Cereal Foods World**, v. 39, p.65-89, 1994.

DE LEON, A.T.; NUNES, D.G.; RÚBIO, J. **Remoção de íons de metais pesados com bentonitas modificadas**. Anais do XVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e

Metalurgia Extrativa, v.3, p.464-470. 2001.

DERISIO, J.C. **Introdução ao controle de poluição ambiental**. 3ªed. São Paulo: Signus Editora, 2007.

DIAS, N.M.P.; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.C. e CAMARGO, O.A. **Isotermas de adsorção de cádmio em solos ácidos**. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v.5, p.229-234.2000.

DOCZEKALSKA, B.; BARTKOWIAK, M.; ZAKRZEWSKI, R. Modification of sawdust from pine and beechwood with the succinic anhydride. **Holz Roh Werkst.** v. 65, p.187-191, 2007.

DOĞAN M., ALKAN M., TURKYILMAZ A., OZDEMIR Y. Kinetics and mechanism of removal methylene blue by adsorption onto perlite. **Journal of Hazardous Materials**, v. B109, p.141-148, 2004.

FARIA, J.B. A influência do cobre na qualidade das aguardentes de cana (*Saccharum officinarum*, L.). **Tese de Doutorado**. Universidade de São Paulo/São Paulo, 1989.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

FRAS, L.; JOHANSSON, L.S.; STENIUS, P.; LAINE, J.; STANA-KLEINSCHKEK; RIBITSCH, V. Analysis of the oxidation of cellulose fibres by titration and XPS. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng.** p.101–108. 2006.

FREUNDLICH, H.M.F. **Zeitschrift fur Physikalische Chemie**. v.57a, p.385-470. 1906.

GARVEY, C. J.; PARKER, I. H.; SIMON, G. P. On the interpretation of X-ray diffraction powder patterns in terms of the nanostructure of cellulose I fibres. **Macromolecular Chemistry Physics**, v. 206, p.1568–1575, 2005.

GHODBANE, I.; NOURI, L.; HAMDAOUI, O.; CHIHA, M. Kinetic and equilibrium study for the sorption of cadmium(II) ions from aqueous phase by eucalyptus bark. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, p. 148–158, 2008.

GURGEL, V.; GIL, L. 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**, 2009.

GURNANI, V.; A. K., VENKATARAMI, B, **Anal. Bioanal. Chem.** v. 377, p. 1079, 2003.

HAN, R.; ZHANG, L.; SONG, C.; ZHANG, M.; ZHU, H.; ZHANG, L. Characterization of modified wheat straw, kinetic and equilibrium study about copper ion and methylene blue adsorption in batch mode. **Carbohydrate Polymers**. v.79, p.140-1149, 2010.

HARRIS, D. C. **Química Analítica**. 5ªed. W. H. Freeman and Company, New York, 1999.
HO, Y.S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, p.451–465, 1999.

HO, Y. S., Pseudo-isotherms using a second order kinetic expression constant, **Adsorption-Journal of the International Adsorption Society**. v. 10, p.151-158, 2004.

HOU, L; JIANG, F; WANG, S. Synthesis and characteristics of macroporous epoxy resin-triethylenetetramine polymer modified by sodium chloroacetate for copper chelation in aqueous solution. **Annali di Chimica**. v. 97, p.995–1003, 2007.

JAL, P.K; PATEL, S; MISHRA, B.K. **Talanta**. v. 62, p.1005. 2004.

Jl, G.L., LI, H.Y. “Electrostatic adsorption of cations”. In: YU, T.R. Chemistry of variable charge soils. **New York: Oxford University Press**. p.64-111, 1997.

JIMENEZ, S. R., DAL BOSCO, M. S., CARVALHO, A. W. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita: influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química Nova**, v. 27, p.734, 2004.

JIN, F; CAO, J; KISHIDA, H; MORIYA, T; ENOMOTO, H. Impact of phenolic compounds on hydrothermal oxidation of cellulose. **Fangming Carbohydrate Research**. v.342, p.1129–1132, 2007.

KARNITZ JR, 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**. v. 98, p.1291–1297, 2007.

KIEKENS, L. Behaviour of metals in soils. Berglund, S., Davis, R.D; L’Hermite, P.L. Utilization of sewage sludge on lands: rates of application and long-term effects on metals. **D. Reidel Publishing Company**. 1984.

KIM, U.J., KUGA , S., WADA, M., OKANO, T., KONDO, T. **Biomacromolecules**. v.1, p.488, 2000a.

KIM, U.J., KUGA, S. Reactive interaction of aromatic amines with dialdehyde cellulose gel: **Cellulose** 7. p. 287–297, 2000b.

KIM, U.-J., KUGA, S. Ion-exchange chromatography by dicarboxyl cellulose gel. **Journal of Chromatography A**. v. 919, p.29–37, 2001.

KWEON, D.K.; CHOI, J.K.; KIM, E.K.; LIM, S.T. Adsorption of divalent metal ions by succinylated and oxidized corn starches. **Carbohydrate Polymers**. v. 46, p. 171-177, 2001.

LANGMUIR, I. **Journal of Am Chemical Society**. v.40, p. 1361-1403. 1918.

LAWS, E.A.. Aquatic Pollution: An Introductory Text. 2^a ed. New York, **Interscience**. p.611, 1993.

LEE, J. D. **Química Inorgânica Não Tão Concisa**. 4^aed. São Paulo, Edgard Blucher, 452 p, 1997.

LEE, J. D. **Química Inorgânica Não Tão Concisa**. 5^a ed. São Paulo, Edgard Blucher, 527 p, 2000.

LEHMANN, M; ZOUBOULIS, A; MATIS, K. Modelling the sorption of metals from aqueous solutions on goethite fixed-beds, **Environmental Pollution**. v. 2, p.121-128. 2001.

LIMA, A.J. B.; CARDOSO, M.G.; GUERREIRO, M.C.; PIMENTEL, F.A. Emprego do carvão ativo para a remoção de cobre em cachaça. **Química Nova**, v. 29, p. 247-250, 2006.

LIMA, I.S; AIROLDI, C. **Thermochimica Acta**. v.421, p. 33, 2004.

LIMA NETO, B.S., FRANCO, D.W. A aguardente e controle químico de sua qualidade. **Engarrafador Moderno**, v. 4, p. 5–8, 1994.

LIMA, U.A. **Estudos dos principais fatores que afetam os componentes do coeficiente não álcool das aguardentes de cana**. Cátedra em Tecnologia do Açúcar e do Alcool. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo/Piracicaba, 141 p, 1964.

LIU, C.F.; SUN, R.C; QIN, M-H.; ZHANG, A.P.; REN, J.L; XU, F.; YE, J.; WU, S.B. Chemical modification of ultrasound-pretreated sugarcane bagasse with maleic anhydride. **Industrial Crops and Products**, v. 26, p. 212–219, 2007.

LOWELL, S; SHIELDS, J.E. **Powder surface area and porosity**. London: Chapman & Hall, 1998.

LUCENA, V.G. O problema do cobre nas aguardentes. **Brasil Açucareiro**, v. 6, p. 14-18, 1959.

MAEKAWA, E., KOSHIJIMA, T. Properties of 2,3-dicarboxy cellulose combined with various metallic ions. **Journal of Applied Polymer Science**. v.29, p.2289–2297, 1984.

MAEKAWA, E., KOSHIJIMA. Preparation and characterisation of hydroxamic acid derivatives and its metal complexes derived from cellulose. **Journal of Applied Polymer Science**. v.40, p.1601–1613, 1990.

MAIA, A.B. Componentes secundários da aguardente. **STAB**. v. 12, p. 29–34, 1999.

McCABE, W. L., SMITH, J. C., HARRIOT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. McGraw Hill International Ed., 6^a ed., 2001.

MCKAY, G; BLAIR, H; GARDNER, J.R. Adsorption of dyes on chitin. Equilibrium studies. **Journal of Applied Polymer Science**, v.27, p.3043-3057, 1982.

MORITA, T., ASSUPCAO, R. M. V., **Manual de Soluções, Reagentes e Solventes**. Editora Edgar Blucher LTDA. pp 9-11; 77-78. São Paulo, 1968.

NASCIMENTO, R. F; BEZERRA, C. W; FURUYA, S. M. B; SHULTZ, M. S; POLASTRO, L. R; LIMA, B. S; FRANCO, D.W; **J. Food Compos. Anal.** 12, 17. 1999.

NASCIMENTO, R.F.; CARDOSO, D.R.; LIMA NETO, B.S.; FRANCO, D.W. Influência do material do alambique na composição química das aguardentes de cana-de-açúcar. **Química Nova**, v. 21, p. 735-739, 1998.

NOVAES, F.V., OLIVEIRA, E.R., STUPIELLO, J.T. **Curso de extensão em tecnologia de aguardente de cana: apontamentos**. Piracicaba: ESALQ. 104 p, 1974.

NAVARRO, R. R; SUMI, K; FUJII, N; MATSAMURA, M. **Water Research**. 30, 1996.

OTT, E. High polymers e cellulose and cellulose derivatives. New York: **Interscience Publishers Inc**. 1943.

OZER, A., OZER, D. E EKIZ, H. I., The equilibrium and kinetic modelling of the biosorption of copper(II) ions on *Cladophora crispata*, **Adsorption-Journal of the International Adsorption Society** . v.10, p.317-326, 2004.

PACHECO, C. E. M. **Projeto piloto de prevenção à poluição em indústrias de bijuterias no município de Limeira: casos de sucesso**. CETESB, São Paulo. 32 p.2002.

PADILHA, P. M; ROCHA, J. C; MOREIRA, J. C; CAMPOS, J. T. S; FEDERICI, C.C. **Talanta**. v.45, p.317, 1997.

PEREIRA, W.S; FREIRE, R.S. Ferro Zero: uma Nova Abordagem para o Tratamento de Águas Contaminadas com Compostos Orgânicos Poluentes. **Química Nova**. v. 28, p.130-136, 2005.

PERIASAMY, K., NAMASIVAYAM, C. Removal of copper (II) by adsorption onto peanut hull carbon from water and copper plating industry wastewater. **Chemosphere**. v.32, p.769–789, 1996.

PERWAK, J., BYSSHE, S., GOYER, M. **An exposure and risk assessment for copper**. Washington, DC: EPA. EPA-440/4-81-015. 1980.

PEIXOTO, C.R.M; KUBOTA, L.T; GUSHIKEM; Y., **Analytical Process**. v.32, p.503, 1995.

PRINCI, E; VICINI, S; PROIETTI, N; CAPITANI, D. Grafting polymerization on cellulose based textiles: A ¹³C solid state NMR characterization. **European Polymer Journal**. v.41, p.1196-1203. 2005.

QUINTELAS, C. **Tese de doutorado**. Implementação e desenvolvimento de sistemas para a fixação de metais pesados. Universidade do Minho, 2007.

RANJANA, D., TALAT, M., HASANA S. H. Biosorption of arsenic from aqueous solution using agricultural residue ‘rice polish’. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 1050-1059, 2009.

RAO, M.; PARWATE, A.V.; BHOLE, A.G. Removal of Cr⁶⁺ and Ni²⁺ from aqueous solution using bagasse and fly ash . **Waste Management**, v. 22, p. 821-830, 2002.

REDDAD Z., GERENTE C., ANDRES Y., LECLOIREC P. Adsorption of several metal ions onto a low cost biosorbent. Kinetic and equilibrium studies. **Environment Science Technology**. v.36, p. 2067, 2002.

REED, B.E.; LIN, W.; MATSUMOTO, M.R. and JENSEN, J.N. Physicochemical process. **Water Environment Research**, v.69, p. 444-462, 1997.

RUTHVEN, D.M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. John Wiley & Sons Inc. New York, 1984.

SALGADO, P. E. T. **Fundamentos de toxicologia**; Oga, S, 2^a ed., Atheneu: São Paulo, 2003.

SALES, J.A.A., AIROLDI, C., **Thermochimica Acta**. v.77, p.427, 2005.

SANCHÉZ, L.H. **Avaliação de impacto ambiental: conceitos e métodos**. São Paulo: Oficina de Textos, 2006.

SANTANA, S.A.; VIEIRA, A.P; SILVA FILHO, E.C; MELO, J.C.P; AIROLDI, C. Immobilization of ethylenesulfide on babassu coconut epicarp and mesocarp for divalent cation sorption, **Journal of Hazardous Materials**. v. 174, p.714-719, 2009.

SCHLEMMER, D. Preparação, caracterização e degradação de blendas de poliestireno e amido termoplástico usando glicerol e óleo de Buriri (*Mauritis flexuosa*) como plastificante. **Dissertação de mestrado**. Universidade de Brasília/Brasília.2007.

SCHNEIDER, I.A.H. Biossorção de metais pesados com biomassa de macrófitos aquáticos. **Tese de Doutorado**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul/Porto Alegre, 1995.

SIBAN, M.; KLASNJA, M.; SKRBI, B. Adsorption of copper ions from water by modified agricultural by-products. **Desalination**, v. 229, p. 170–180, 2008.

SILVA, E. A. Estudo da Remoção dos Íons Cromo(III) e Cobre(II) em Colunas de Leito Fixo pela Alga Marinha Sargassum sp. **Tese de Doutorado**. Universidade Estadual de Campinas/ Campinas-SP, 2001.

SILVA FILHO, E. C.; MELO, J. C. P.; AIROLDI, C. Preparation of ethylenediamine-anchored cellulose and determination of thermochemical data for the interaction between cations and basic centers at the solid/liquid interface. **Carbohydrate Research**, v. 341, p. 2842–2850, 2006.

SILVA FILHO, E. C.; MELO, J. C. P.; FONSECA, M; AIROLDI Cation removal using cellulose chemically modified by a Schiff base procedure applying green principles. **Journal of Colloid and Interface Science**. v.340, p.8–15, 2009.

SILVERSTEIN, R.M; WEBSTER, F.X. **Spectrometric identification of organic compounds**. 6^a ed. New York; 1998.

SRIVASTAVA, V.C.; MALL, I.D.; MISHRA, I.M. Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA. **Journal of Hazardous Materials**, v. 134, p. 257-267, 2005.

SPINELLI, V.A.; FÁVERE,V.T.; LARANJEIRA, M. C. M. Preparation and

characterization of quaternary chitosan salt: adsorption equilibrium of chromium(VI) ion. **Reactive & Functional Polymers**, v. 61, p.347-352, 2004.

SOUZA, L.G.; LIMA, L.A.; MISCHAN, M.M. Ocorrência de cobre nas aguardentes. **Brasileiro Açucareiro**, v. 89, p.17-20, 1977.

SUFLET, D. M; CHITANU, G. C; POPA, V. I., **Reactive Functional Polymers**. v.66, p.1240, 2000.

SUN, C., QU, R., SUN, X., JI, C., WANG, C. Synthesis and separation properties for Cu(II)–Ni(II) of macroporous crosslinked polystyrene-supported triethylenetetramine resin using Cu(II) as template. **Journal of Applied Polymer Science**. v.103, p.963–967, 2007.

SUZART, C. A. G.; DIAS, J. C. T. **Desenvolvimento tecnológico de aguardente de soro de queijo**. Bahia: Campus Juvino Oliveira, 2007.

TANG, X., ZHANG, X., GUO, C., ZHOU, A. Adsorption of Pb²⁺ on chitosan crosslinked with triethylene-tetramine. **Chemical Engineering and Technology**. v.30, p.955–961, 2007.

TORRES, J. D., FARIA, E. A., & PRADO, A. G. S. Thermodynamic studies of the interaction at the solid/liquid interface between metal ions and cellulose modified with ethylenediamine. **Journal of Hazardous Materials**. v.129, p.239–243, 2006.

TSERKI, V.; MATZINOS, P.; KOKKOU, S.; PANAYIOTOU, C. Novel biodegradable composites based on treated lignocellulosic waste flour as filler. Part I. Surface chemical modification and characterization of waste flour. **Composites: Part A**, v. 36, p. 965-974, 2005.

TSEZOS, M; REMOUDAKI, E; ANGELATOU, V.A. Systematic study on equilibrium and kinetics of biosorptive accumulation - the case of Ag and Ni. **International Biodeterioration & Biodegradation**. v.1-3, p.129-153.1995.

VARMA, A.J; KULKARNI, M.P. Oxidation of cellulose under controlled conditions **Polymer Degradation and Stability**. v.77, p.25–27, 2002.

VICINI, S., PRINCI, E., GIORGIO, L; FRANCESCHI, E; PEDEMONTE, E; OLDAK, D; JACZMAREK, H; SIONKOWSKA, A. **Thermochimica Acta**. v.418, p.123, 2004.

VIEIRA, A.P. Mesocarpo do côco babaçu modificado com anidridos orgânicos como removedores de íons cobre em meio aquoso e em aguardentes de cana de açúcar. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal do Maranhão/São Luís-MA, 2009a.

VIEIRA, A.P.; SANTANA, S.A.A.; BEZERRA, C.W.B.; SILVA, H.A.S.; CHAVES, J.A.P.; MELO, J.C.P.; SILVA FILHO, E. C.; AIROLDI, C. Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 1272-1278, 2009b.

VOLESKY, B. Biosorption of Heavy Metals. Boston: **CRC Press**. Inc., p.396, 1990.

VOLESKY, B. Detoxification of metal-bearing effluents: Biosorption for the next century.

Hydrometallurgy. v.3, p.203-216, 2001.

VILLAESCUSA, I; FIOL, N; MARTINEZ, M; MIRALLES, N; POCH, J; SERAROLS, J. Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalk wastes. **Water Research**. v.38, p.992–1002, 2004.

WANG, J. Microbial cell-surface display and the application in bioremediation of contaminated environment, **Chin Biotechnology**. v.2, p.112-117, 2002.

WIBOWO, A.C., DESAI, S.M., MOHANTY, A.K., DRZAL, L.T., MISRA, M., A solvent free graft copolymerization of maleic anhydride onto cellulose acetate butyrate bioplastic by reactive extrusion. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 291, p. 90-95, 2006.

XU, J., RENFREW, A. H. M., PHILIPS, D. A. S. **Color. Technology**. v.122, p.37, 2006.

YOSHIMURA, T.; MATSUO, K.; FUJIOKA, R. Novel biodegradable superabsorbent hydrogels derived from cotton cellulose and succinic anhydride: synthesis and characterization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 99, p. 3251–3256, 2006.

YU, T.R. Chemistry of variable charge soils. **New York, Oxford**, p.505, 1997.

ZHANG, J; JIANG, N; DANG, Z; ELDER, T. RAGAUSKAS, A. Oxidation and sulfonation of celluloses. **Cellulose** **8**. v.15, p.489–496, 2008.

APÊNDICE

Resultados obtidos através das modelos não lineares para isotermas de Freundlich e Langmuir.

A. Meio Aquoso:

1- MBOA

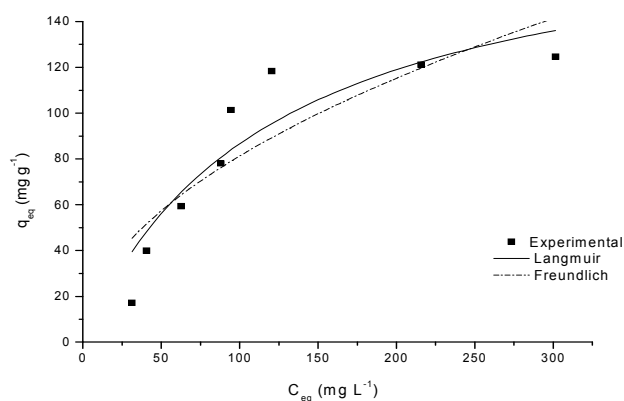


Figura A.1: Ajuste não linear de acordo com a isoterma de Langmuir e Freundlich no processo de adsorção de Cu^{2+} em meio aquoso frente ao MBOA. Temperatura = 25 °C. pH 6,0.

2- MBED

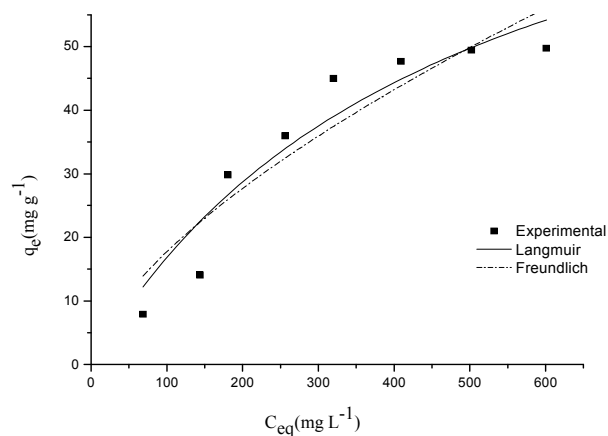


Figura A.2: Ajuste não linear de acordo com a isoterma de Langmuir e Freundlich no processo de adsorção de Cu^{2+} em meio aquoso frente ao MBED. Temperatura = 25 °C. pH 6,0.

3- MBDT

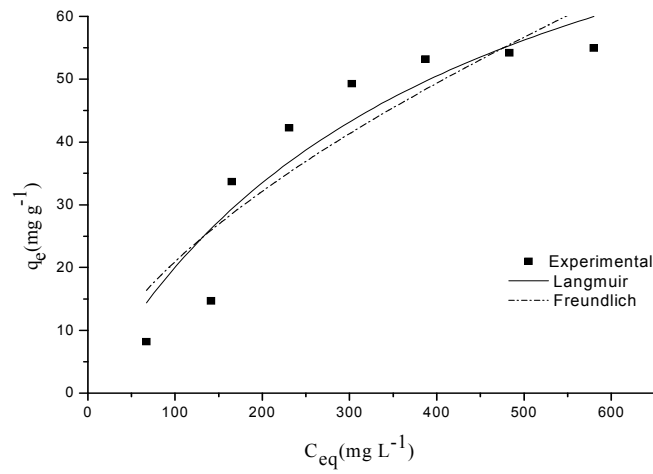


Figura A.3: Ajuste não linear de acordo com a isoterma de Langmuir e Freundlich no processo de adsorção de Cu^{2+} em meio aquoso frente ao MBDT. Temperatura = 25 °C. pH 6,0.

4- MBTT

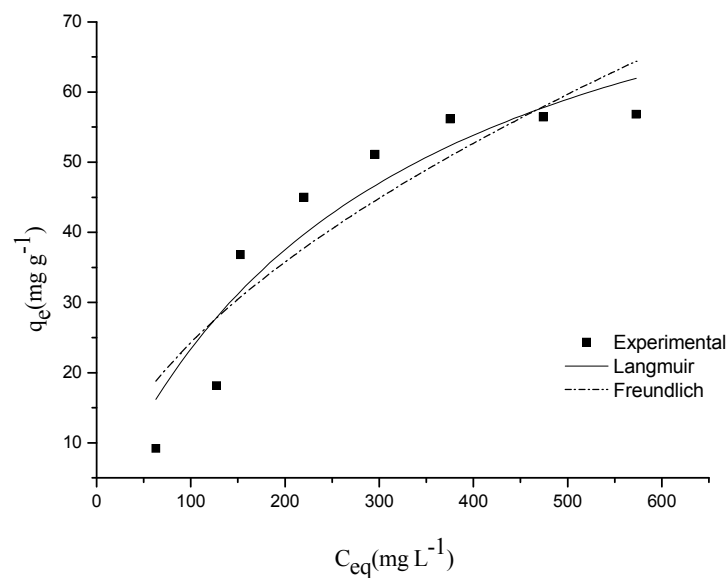


Figura A.4: Ajuste não linear de acordo com a isoterma de Langmuir e Freundlich no processo de adsorção de Cu^{2+} em meio aquoso frente ao MBTT. Temperatura = 25 °C. pH 6,0.

Tabela A.1: Parâmetros obtidos com os modelos das isotermas de Langmuir e de Freundlich.

Meio aquoso, pH 6,0. T = 25 °C.						
Adsorvente	Langmuir			Freundlich		
	R^2	q_{max} (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R^2	K_F	n
MBOA	0,8639	189,87	8,39. 10 ⁻³	0,7755	1,986	8,004
MBED	0,9115	97,29	2,09. 10 ⁻³	0,8698	0,926	1,155
MBDT	0,8772	102,73	2,42. 10 ⁻³	0,8289	1,209	1,615
MBTT	0,8899	95,28	3,25. 10 ⁻³	0,8296	1,853	1,789