

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA
CURSO LICENCIATURA EM QUÍMICA

THAYS RAPHAELA GONÇALVES

**ADSORÇÃO DE Cu II EM LIGNINA E CELULOSE OBTIDOS A
PARTIR DE RESÍDUOS AGRÍCOLAS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CAMPO MOURÃO

2015

THAYS RAPHAELA GONÇALVES

**ADSORÇÃO DE Cu II EM LIGNINA E CELULOSE OBTIDOS A
PARTIR DE RESÍDUOS AGRÍCOLAS**

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) apresentado ao Departamento Acadêmico de Química do Campus Campo Mourão da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), como requisito para a obtenção do título de Licenciado em Química.

Orientador: Prof. Dr. Nelson Consolin Filho

CAMPO MOURÃO

2015

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por ter me permitido alcançar esta vitória

À minha família, a minha mãe Marly de Souza Gonçalves ao meu pai Waldecy Pereira Gonçalves, por toda ternura, carinho, incentivo, compreensão que recebi de vocês durante toda as etapas de minha vida, obrigada por fazerem parte dessa conquista, que também os pertence, a vocês todo meu amor e respeito. A minha irmã Rhayanna Priscila Gonçalves que amo infinitamente, minha melhor amiga, obrigada por sua amizade, companheirismo e ajuda durante todos os anos de nossas vidas, esta vitória também é sua. Aos meus amigos e minha família que sempre me apoiaram durante toda a graduação, especialmente ao Patrick Pereira por todo auxílio, paciência e companheirismo no decorrer do curso, essa vitória também é de vocês

Gostaria de agradecer ao Professor Dr. Nelson Consolin Filho, pelos anos de trabalho juntos, durante a Iniciação Científica e o Trabalho de Conclusão de Curso, pela oportunidade de desenvolvimento destes trabalhos. Agradeço por sempre estar presente, por toda sua dedicação, paciência, serenidade e orientação, por acreditar em mim e por todo o aprendizado que me proporcionou.

Aos demais professores da Coordenação de Licenciatura em Química que participaram dessa jornada junto a mim, vocês foram os responsáveis pelo meu desenvolvimento científico, pessoal e profissional.

Ao Departamento de Química da Universidade Estadual de Maringá (DQI – UEM), especialmente ao Professor Dr. Vitor de Cinque Almeida pela colaboração com a análise por Espectrofotometria de Absorção Atômica.

A professora Dra. Morgana Suszek Gonçalves do Departamento de Engenharia Ambiental pela ajuda no modelo cinético de Lagergren.

Agradecimentos a Fundação Araucária (Edital CP 09/2015) Programa Paranaense de Pesquisas em Saneamento Ambiental e ao CNPq pela bolsa concedida.

Aos meus queridos amigos Letícia Caroline Dubinski de Farias e Leonardo Valderrama, por todo o companheirismo e amizade durante esses anos, por estarem presentes nos momentos mais difíceis e alegres, obrigada pelas memórias, pelos risos, horas intermináveis de estudo compartilhados e pela amizade incondicional. Desejo a vocês todo o sucesso e felicidade possíveis, que possamos cultivar toda essa cumplicidade durante muitos anos, a jornada com vocês foi mais divertida, muito obrigada.

Aos meus amigos Andressa, Hellen, Géssica, Larissa e Danilo, agradeço pela amizade, apoio e parceria.

RESUMO

GONÇALVES, Thays R. ADSORÇÃO DE Cu II EM LIGNINA E CELULOSE OBTIDA A PARTIR DE RESÍDUOS AGRÍCOLAS. 2015. 63 f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Coordenação de Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2015.

A utilização de metais pesados, em processos agroindustriais, tem gerado impactos ambientais negativos e deste modo tem chamado atenção para este problema, uma vez que os metais pesados são tóxicos e podem contaminar solos, subsolos, lençóis aquáticos, podendo também contaminar a cadeia alimentar. A adsorção é um processo no qual uma substância (adsorvato) é aderida física ou quimicamente à superfície do componente adsorvente, podendo ser uma alternativa para a retirada de metais pesados de corpo hídricos e efluentes contaminados. Dentro deste contexto, este estudo tem como objetivo a adsorção de Cobre II (Cu^{2+}) a partir de lignina um polímero natural obtido através dos resíduos agrícolas, como a palha de milho. O estudo foi dividido em duas partes: a obtenção e caracterização da adsorvente lignina fórmica reticulada (LFRT), e o estudo da cinética de adsorção entre o adsorvente (LFRT) e o adsorvato (metal pesado). Foi utilizada a metodologia proposta por Browning (1967) para extração de lignina de materiais lignocelulósicos, onde esta foi isolada por meio da polpação com ácido fórmico (CH_2O_2) a 80% de concentração, obtendo a lignina fórmica (LFOR). Já a LFOR foi reticulada com ácido clorídrico (HCl) a 37%, dando origem ao polímero adsorvente utilizado neste estudo, a lignina fórmica reticulada (LFRT). A LFRT passou por espectroscopia de Ultravioleta (UV-vis) para teste de solubilidade, e foi caracterizada por espectroscopia de infravermelho (IV). Foram feitos testes adsorptivos com diferentes tempos de contato entre adsorvente e a solução de 10 mgL^{-1} de Cobre II, sendo a concentração final da solução medida por espectrofotometria de absorção atômica (EAA), e dessa forma, tornando possível analisar a saturação do sistema adsorptivo, cinética de adsorção e a eficiência o sistema. O teste de solubilidade do polímero por meio da absorbância da luz ultravioleta, no comprimento de onda de 280 nanômetros (nm), comprovou que a LFRT é menos solúvel se comparada com a LFOR. Esta baixa solubilidade foi verificada na caracterização do polímero com a espectroscopia de infravermelho, onde foi possível perceber a adição de grupos metila ($-\text{CH}_3$) na reação de reticulação da lignina. Os resultados obtidos após análise do estudo cinético, demonstraram que a interação da adsorção, neste caso, é um processo químico, obtido através da equação de pseudo-segunda ordem de Ho. Sobre a eficiência de adsorção do sistema obteve-se uma eficácia de 72,36% de remoção do metal em solução pelo adsorvente LFRT, no entanto, o adsorvente Palha de Milho apresentou uma maior eficiência em relação a remoção do metal pesado alcançando a média de 88,26%. Todavia o estudo pode ser caracterizado como efetivo quando se compara com a portaria 2.914/2011 do Ministério da Saúde sobre potabilidade da água, sendo este parâmetro alcançado.

Palavras-Chave: Adsorção, Metais Pesados, Cobre II, LFRT, Palha de Milho.

ABSTRACT

GONÇALVES, Thays R. ADSORPTION OF Cu II IN LIGNIN AND CELLULOSE OBTAINED FROM AGRICULTURAL WASTE. 2015. 63 f. Monograph (Work Completion of Course) - Coordination of Chemistry, Federal Technological University of Paraná. Campo Mourão, 2015.

The use of heavy metals in agroindustrial process, it has generated environmental negatives impacts and this way calling attention to this problem, once the heavy metals are toxics and can contaminate soil, underground, water tables, contaminate the food chain as well. Adsorption is a process in which a substance (adsorbate) is physically or chemically attached to the surface of the adsorbent component and currently this process may be an alternative method to remove toxic metals from water bodies and contaminated effluents. Inside this context, this study aims the adsorption of copper II (Cu II) from lignin a modified natural polymer obtained from agricultural waste, in this case, from corn stover. The study was divided into two parts: the first corresponding to the obtaining and characterization of crosslinked adsorbent lignin Formica (LFRT) and adsorbate (heavy metal), and the second part consists in the adsorption between heavy metal and LFRT. It was used the methodology proposed by Browning (1967) to extract lignin from lignocellulosic material, where it was isolated by pulping with formic acid (CH_2O_2) at 80% concentration, obtaining lignin Formica (LFOR). LFOR already been crosslinked with hydrochloric acid (HCl) 37% to give the polymer adsorbent used in this study crosslinked lignin Formica (LFT). The LFRT passed by ultraviolet spectroscopy (UV-vis) for the solubility test, and was characterized by infrared spectroscopy (IR). Adsorption tests were performed with different times of contact between adsorbent and the solution of 10 mg L^{-1} copper II, and the final concentration of the solution was measured by atomic absorption spectrophotometry (AAS), this way becoming possible to analyze the saturation of the adsorptive system and the adsorption efficiency. The solubility test of the polymer through the absorbance of ultraviolet light at a wavelength of 280 nanometers (nm) showed that the LFRT is less soluble compared to the LFOR. This low solubility was observed in the polymer characterization by infrared spectroscopy, where it was possible to see the addition of methyl groups ($-\text{CH}_3$) on the crosslinking reaction of lignin. The results obtained after analyzes of kinetic study shows off that the interaction of adsorption, in this case, is a chemically process, given by the Ho's equation of pseudo-second order. About the efficacy of adsorption system, there was obtained a removal of 72,36% of the metal in solution by the LFRT adsorbent, on the other hand, the corn stover adsorbent shows increased efficiency with respect to removal of heavy metal reaching an average of 88,26%. However, this study can be characterized as effective when compared to the 2.914/2011 order of the Ministry of Health about water potability, this parameter being achieve.

Keywords: Adsorption. Heavy Metals. Copper II, LFRT, Corn Stover

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ilustração da adsorção de moléculas de hidrogênio em átomos de hidrogênio presentes na superfície do metal.....	15
Figura 2 – Estrutura parcial da molécula de celulose formada por ligações de β -D-glicose.....	17
Figura 3 – Componentes da hemicelulose.....	17
Figura 4 – Principais componentes da lignina.....	18
Figura 5 – Principais componentes da lignina.....	19

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Espectro de absorvância da luz ultravioleta para o pH 4,5.....	34
Gráfico 2 – Espectro de absorvância da luz ultravioleta para o pH 5,8.....	34
Gráfico 3 – Espectro de Infravermelho da Lignina Fórmica (LFOR) e da Lignina Fórmica Reticulada (LFRT).....	36
Gráfico 4 – Adsorção de Cobre II nos adsorventes LFRT e Palha de Milho em relação a porcentagem adsorvida.....	40
Gráfico 5 – Adsorção de Cobre II nos adsorventes LFRT e Palha de Milho em relação a concentração final das soluções.....	41
Gráfico 6 – Adsorção de Cobre II nos adsorventes LFRT e Palha de Milho em relação a quantidade adsorvida.....	41
Gráfico 7 – Reação de pseudo-segunda ordem para LFRT.....	43
Gráfico 8 – Reação de pseudo-segunda ordem para Palha de Milho.....	43
Gráfico 9 – Reação de pseudo-primeira ordem para LFRT.....	45
Gráfico 10 – Reação de pseudo-primeira ordem para Palha de Milho.....	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química parcial de resíduos agrícolas - 2004.....	16
Tabela 2 - Concentração máxima de alguns metais pesados para o lançamento de efluentes e para potabilidade da água – conforme a legislação vigente de 2014.....	21
Tabela 3. Massa em gramas (g) e porcentagem (%) da amostra de palha de milho antes e após as extrações.....	33
Tabela 4 - Resultados de absorvâncias da solução em contato com as amostras de lignina ($\lambda = 280$ nm).....	35
Tabela 5. Atribuição de Espectro de Bandas para Lignina e Biomassa em Solução.....	37
Tabela 6 – Adsorção de Cu^{+2} no polímero LFRT em diferentes tempos de contato entre os componentes.....	39
Tabela 7 – Adsorção de Cu^{+2} na Palha de Milho em diferentes tempos de contato entre os componentes.....	39
Tabela 8. Resultados obtidos do estudo cinético do Cu^{2+}	42
Tabela 9. Parâmetros obtidos da cinética de adsorção de Cu^{2+} , de acordo com o modelo de pseudo-segunda ordem.....	43
Tabela 10. Parâmetros obtidos da cinética de adsorção de Cu^{2+} , de acordo com o modelo de pseudo-segunda ordem.....	44
Tabela 11. Parâmetros obtidos da cinética de adsorção de Cu^{2+} , de acordo com o modelo de pseudo-primeira ordem.....	45
Tabela 12. Parâmetros obtidos da cinética de adsorção de Cu^{2+} , de acordo com o modelo de pseudo-primeira ordem.....	46

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

UV-vis – Espectroscopia de na região do ultravioleta-visível

IV – Espectroscopia na região do infravermelho

EAA – Espectrofotometria de Absorção Atômica

LFRT – Lignina fórmica reticulada

LFOR – Lignina fórmica

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

Cu²⁺ - Cobre II

GS – Componente siringila

G – Componente guaiacila

HGS – Componente hidroxifenila-guaiacila-siringila

QA – Quantidade adsorvida de metal pesado adsorvido por grama de material (gg⁻¹)

Cu – Cobre

Pb – Chumbo

Cd – Cádmio

Mg – Magnésio

Fe – Ferro

Mn – Manganês

Hg – Mercúrio

Cr – Cromo

Ni – Níquel

Zn – Zinco

KBr – Brometo de Potássio

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	REVISÃO DE LITERTURA	13
2.2	RESÍDUOS AGRÍCOLAS COMO ADSORVENTES DE BAIXO CUSTO.....	15
2.2.1	Composição Química Dos Materiais Lignocelulósicos	16
2.2.2	Celulose.....	16
2.2.3	Hemicelulose.....	17
2.2.4	Lignina	18
2.3	METAIS PESADOS	20
2.3.1	Cobre (Cu^{2+}).....	21
2.4	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL E DO INFRAVERMELHO DE LIGNINAS.....	22
2.5	ESTUDO CINÉTICO DE ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS	23
3	OBJETIVOS	28
3.1	OBJETIVO GERAL	28
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	28
4	METODOLOGIA	29
4.1	PREPARO PARA OBTENÇÃO DO ADSORVENTE LIGNINA FÓRMICA RETICULADA (LFRT)	30
4.1.1	Pré-tratamento da Amostra.....	30
4.1.2	Extração da Lignina por Polpação com Ácido Fórmico	30
4.1.3	Obtenção da Lignina Fórmica (LFOR)	30
4.1.4	Reação de Reticulação da Lignina Fórmica (LFOR) e Obtenção da Lignina Fórmica Reticulada (LFRT)	31
4.2	PREPARO DA SOLUÇÃO DE SULFATO DE COBRE II (CuSO_4)	31
4.3	ESTUDO DE ADSORÇÃO ENTRE O ADSORVENTE E O ADSORVATO.....	31
4.4	ANÁLISE DOS RESULTADOS.....	32
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
5.1	ANÁLISE DO RENDIMENTO DA LIGNINA FÓRMICA RETICUALADA (LFRT)	33
5.2.	ANÁLISE DA SOLUBILIDADE DA LFOR E DA LFRT EM ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA/VISÍVEL.....	34
5.3	CARACTERIZAÇÃO DA LIGNINA FÓRMICA (LFOR) E DA LIGNINA FÓRMICA RETICULADA (LFRT) POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	35
5.4	ANÁLISE DA ADSORÇÃO ENTRE OS ADSORVENTES (LFRT E PALHA DE MILHO) E ADSORVATO (COBRE II).....	38
6	CONCLUSÕES	48
	REFERÊNCIAS	50
	ANEXO	63

1 INTRODUÇÃO

Nos dias atuais a preocupação com o meio ambiente vem ganhando destaque no cenário mundial e quando relacionado com a ciência abre-se então as portas à Química Verde, que vem sendo implementada no país, e possui uma proposta de sustentabilidade para âmbito científico da Química.

A Química Verde possui uma abordagem diferente, e tem como objetivo fundamental a síntese de produtos químicos que não sejam perigosos para a saúde humana e ao meio ambiente (SCHUG et al., 2013). Visto desta maneira, a Química Verde, busca minimizar o uso de produtos químicos que possam gerar resíduos indesejados.

Para Araújo e Filho (2010), a degradação dos ambientes aquáticos e do solo, ocorre devido ao grande aumento industrial, desde a década de 90 e deve receber certa atenção, especialmente ao aspecto de lançamento de efluentes sobre os recursos hídricos e solos urbanos, podendo destacar os setores industriais e agrícolas, dentre fontes potencialmente poluidoras. Os efluentes gerados dos processos destes setores possuem altos níveis de metais pesados que acabam poluindo os corpos hídricos.

Segundo Aguiar et al. (2002), descargas de efluentes não tratados em rios ou lagos é o meio mais comum de contaminação por metais pesados. Sendo necessário o estabelecimento de regras para lançamentos de efluentes. Em 1986 o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabeleceu valores máximos permitidos de metais pesados que podem estar contidos nos efluentes.

A falta de tratamento destes efluentes deve ser um alerta para a sociedade, uma vez que, devido à sua alta solubilidade em ambientes aquáticos, os metais pesados podendo vir a ser absorvidos por organismos vivos e ao entrar em contato com os alimentos, e assim grandes concentrações de metais pesados podem acumular-se no corpo humano. A ingestão destes metais além da concentração permitida causando graves problemas a saúde (BABEL; KURNIAWAN, 2004).

Geralmente, as técnicas utilizadas para remoção de metais pesados incluem, precipitação, permuta iônica, adsorção, filtração, eletrodeposição, osmose reversa (RAO et al., 2000). De qualquer modo, a maioria destes métodos não levam a uma despoluição satisfatória, quando se considera o custo de operação (MARCHETTI et al., 2000). Métodos de precipitação são particularmente confiáveis, no entanto requer grandes tanques de sedimentação para

precipitação de volumes de lamas alcalinas e um tratamento subsequente é necessário. Permuta iônica tem a vantagem de recuperação do íon metálico, mas é um processo caro e sofisticado. Adsorção de interface sólido-líquido é um método importante para o controle da extensão da poluição por íons de metais pesados. O uso de carvão ativado e resinas de permuta iônica, não é adequado para países em desenvolvimento uma vez que exige alto capital para os custos da operação (RAJI e ANIRUDHAN, 1997). Levando a pesquisadores a buscar adsorventes alternativos, eficientes e baratos.

Em vista disso, este projeto de pesquisa tem como intuito propor um novo método para a retirada de metais tais como: Cu, Pb, Cr, Fe, Ni, Zn, entre outros de efluentes por meio de um processo chamado de adsorção química, sendo este um método alternativo para a remoção de metais tóxicos de efluentes dos setores agroindustriais. Nesse processo, o material sobre o qual ocorre a adsorção é chamado de adsorvente e a substância que será adsorvida é chamada de adsorvato (PORPINO, 2009).

Segundo Ofomaja e Ho:

Determinados resíduos agrícolas podem possuir o potencial como adsorventes de baixo custo, dada a sua abundância, reduzido valor comercial e considerado o fator de criarem problema de deposição. Os grupos funcionais normalmente associados aos resíduos agrícolas incluem álcoois, aldeídos, cetonas, grupos carboxílicos, fenólicos e outros. Estes grupos apresentam a capacidade de sequestrar/acumular metais pesados por substituições de íons de hidrogênio por íons metálicos em solução ou por doação de um par de elétrons de maneira a formar complexos com os íons metálicos presentes em solução (OFAMAJA E HO, 2006).

2 REVISÃO DE LITERTURA

O avanço tecnológico traz diversos problemas ambientais, tais como a contaminação de ecossistemas por metais pesados que provém de indústrias e atividades agrícolas. Essa poluição pode ocorrer tanto em ambientes aquáticos quanto em terrestres, deste modo há um grande incentivo às novas tecnologias para que possam diminuir os impactos ambientais gerados por este problema.

A poluição de um meio aquático causa alterações nas características físicas (turbidez, cor, temperatura, viscosidade, tensão superficial), química (carência química de oxigênio, pH, acidez, alcalinidade, oxigênio dissolvido, nível de toxicidade, nutrientes) e biológicas, que comprometem a qualidade da água (BARROS et al., 2007). Segundo Castro de Dantas et al., (1996) alguns metais (Cu, Pb, Cr, Fe, Ni, Zn, entre outros) são conhecidos por serem agentes tóxicos e cancerígenos além disso podem ser classificados como uma ameaça à saúde da fauna e flora.

Conforme Aguiar et al. (2002), devido à alta solubilidade e toxicidade dos metais pesados e por não possuírem compatibilidade com os tratamentos biológicos, as águas residuárias que possuem a presença de metais pesados não devem ser descartadas na rede pública de esgoto doméstico. Entre as principais fontes poluidoras estão: as indústrias, mineradoras e lavouras.

Os métodos convencionais para a remoção de metais de águas incluem: redução, precipitação, troca iônica, redução eletroquímica, e osmose reversa. A maioria destes métodos envolve um grande custo de capital com despesas recorrentes, o que não pode ser aplicado em uma indústria de pequena escala (ANNADURAI; JUANG; LEE; 2002). Como método alternativo aos convencionais encontra-se a biossorção que é um processo pelo qual certos tipos de microrganismos, vivos ou mortos, podem sequestrar ou concentrar metais pesados a partir de soluções aquosas (NAJA e VOLESKY, 2006).

Segundo Prado Acosta et al. os mecanismos de biossorção são:

Os mecanismos de biossorção podem envolver absorção intracelular, armazenamento ativo via sistemas de transporte, ligação à superfície ou alguns mecanismos indefinidos. As características químicas e biológicas destes processos de retenção são importantes para o entendimento do papel dos íons metálicos nas funções celulares básicas e também para a determinação da forma mais eficaz de aplicação destes processos na desintoxicação de efluentes industriais poluídos com metais pesados com recurso a biomassa (PRADO ACOSTA, 2005).

As principais vantagens destes processos incluem baixos custos de operação, minimização do volume de químicos e/ou lamas a depositar e a alta eficiência na desintoxicação de efluentes diluídos (TUNALI et al., 2006).

2.1 ADSORÇÃO

A adsorção foi primeiramente observada por Scheele em 1773 para gases e em seguida para soluções por Lowitz em 1785 (KRAEMER *apud* WEBER 1972), e segundo Petroni (2004), é conhecido como um processo físico-químico e biológico da natureza, a sorção em sólidos é amplamente utilizada para a purificação de águas e efluentes, o principal adsorvente utilizado atualmente é o carvão ativado.

A adsorção pode ser classificada como o acúmulo de uma substância a um sólido ou uma interface de duas fases, como líquido-líquido, gás-líquido, líquido-sólido. A fase sólida é conhecida como adsorvato e a fase líquida como adsorvente.

A absorção é o processo em que as moléculas ou átomos das fases interpenetram entre a de outra fase, formando assim uma solução.

O termo sorção refere-se aos dois processos de adsorção e absorção, podemos classificá-la como uma expressão utilizada para definir um processo, no qual ocorre um processo exotérmico de carácter físico (fissorção) ou químico (quimissorção), na qual os componentes do adsorvato são transferidos de uma fase na interface de outra fase (BORBA, 2006).

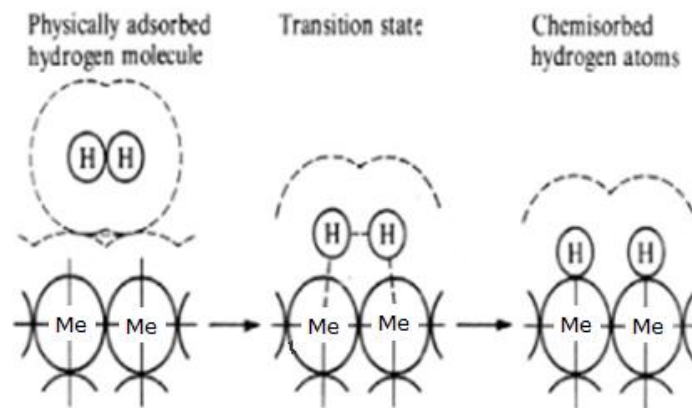


Figura 1. Ilustração da adsorção de moléculas de hidrogênio em átomos de hidrogênio presentes na superfície do metal.

Fonte: Adaptado de G.C. Bond, *Heterogeneous catalysis: Principles and application* (1974).

2.2 RESÍDUOS AGRÍCOLAS COMO ADSORVENTES DE BAIXO CUSTO

O uso de adsorvente de baixo custo vem sendo investigado e substituído por método de alto custo. Materiais naturais ou resíduos de produtos de certas indústrias, com alta capacidade de reter metais pesados podem ser obtidos, empregados e eliminados com pouco custo (YASEMIN e ZEKI, 2006). Metais pesados são geralmente descartados pelas indústrias, tais como instalações de metalização, operações de minas e curtumes, isto pode levar a uma contaminação da água limpa e do meio ambiente marinho (LOW e LEE, 2000; BAILEY et al., 1999). Metais pesados não são biodegradáveis e podem levar acumulação em organismos vivos, causando doenças e desordens (BAILEY et al., 1999).

Já se sabe que alguns metais pesados são prejudiciais à saúde, como antimônio, cromo, cobre, chumbo, manganês, mercúrio, cádmio, etc. estes metais são significativamente tóxicos a seres humanos e ambientes ecológicos (DORIS et al., 2000).

O recente interesse na investigação de métodos inconvecionais e de materiais de baixo custo tem surgido, visando a eliminação de íons de metais pesados em águas residuárias (GLOAGUEN e MORVAN, 1997). No geral, um adsorvente pode ser classificado como de “baixo custo” se requer, pouco processamento, é naturalmente abundante, ou é um subproduto ou resíduo material de indústrias (BAILEY et. al. 1999). Alguns destes adsorventes de “baixo custo” reportados incluem, casca, lignina, quitina, quitosana, musgo de turfa, lã e algodão modificados (RAO et. al., 2000).

A adsorção destes metais pesados por estes materiais pode estar atribuída a suas proteínas, carboidratos e compostos fenólicos que possuem grupos: carboxila, hidroxila, sulfato, fosfato e amino, que podem vincular-se a íons metálicos.

2.2.1 Composição Química Dos Materiais Lignocelulósicos

Para Santos (2012), as palhas dos vegetais cultivados, que são gerados dos subprodutos da agricultura, possuem em sua composição basicamente matérias lignocelulósicos secos, que os caracterizam como uma das maiores fontes de carboidratos do mundo e apresentam em sua composição química 10-25% de lignina, 30-35% de celulose, 20-35% de hemicelulose pequenas quantidades de extrativos e cinzas. No entanto devido a espécie vegetal analisada sua composição pode variar.

A Tabela 1 demonstra a composição química parcial dos principais resíduos lignocelulósicos produzidos no Brasil.

Tabela 1 - Composição química parcial de resíduos agrícolas - 2004.

Material lignocelulósico	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)
Palha de milho	37,6	34,5	12,6
Bagaço de cana	40,2	26,4	25,2
Palha de arroz	43,5	22,0	17,2
Palha de trigo	33,8	31,8	20,1
Palha de cana	40-44	30-32	22-25
Casca de aveia	30,5	28,6	23,1
<i>Eucalyptus grandis</i>	40,2	15,7	26,9

Fonte: TAMANINI; HAULY (2004).

2.2.2 Celulose

A celulose, principal componente da matéria seca da biomassa lignocelulósica, é caracterizada como um polissacarídeo macromolecular de alto grau de polimerização, constituído por repetições de um único tipo de unidade de β -D-glicose, unidas por ligações β -1,4 carbono-carbono e ligações de hidrogênio intra e intermoleculares (Figura 1). Estas ligações conferem à celulose um arranjo fibroso, com regiões amorfas e cristalinas, além de resistência

à hidrólise, reservando um grande desafio para pesquisas com materiais lignocelulósicos em aplicações tecnológicas (ARANTES; SADDLER, 2010).

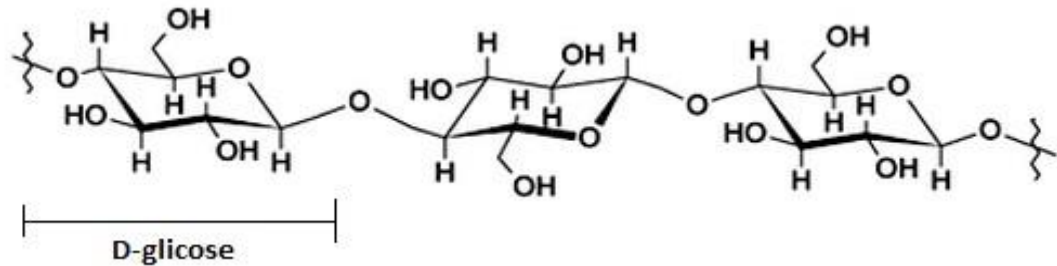


Figura 2 – Estrutura parcial da molécula de celulose formada por ligações de β -D-glicose.
Fonte: Adaptado de MORAIS; NASCIMENTO; MELO (2005).

2.2.3 Hemicelulose

A hemicelulose é utilizada coletivamente para denominar um grupo distinto de polissacarídeos constituídos por açúcares pentoses (xilose e arabinose) e/ou hexoses (glucose, manose, galactose), ácidos urônicos e grupos acetila (FENGEL; WEGENER 1989). Para Kootstra et al. (2009), a presença de diferentes unidades monoméricas associada à variedade de ligações e ramificações desse componente contribui para a complexidade da estrutura hemicelulósica e suas diferentes conformações.

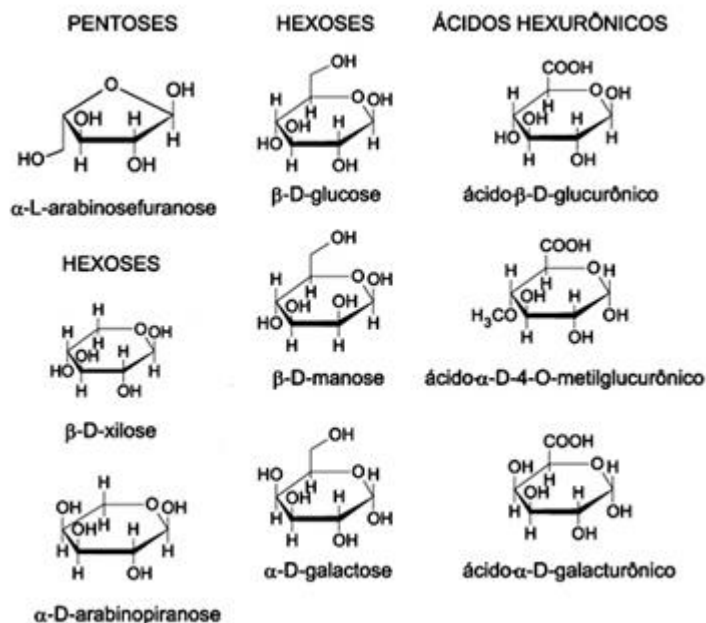


Figura 3 – Componentes da hemicelulose.
Fonte: MORAIS; NASCIMENTO; MELO (2005).

2.2.4 Lignina

Lignina é um dos constituintes da parede celular da maioria das plantas, é o segundo polímero natural em abundância do mundo, sendo ultrapassado somente pela celulose. Dentre os polímeros encontrados na parede celular das plantas, a lignina é a única que não é composta por monômeros de carboidratos (açúcar).

A lignina é singular na medida em que é a única fonte de biomassa de funcionalidade aromática. Sendo composta por três diferentes monômeros fenil propano, mostrado na Figura 3, dependendo da espécie, o álcool coniferílico ocorre em todas as espécies sendo o monômero dominante nas madeiras mais macias. Espécies de madeira mais dura contém 40% de álcool sinapílico, enquanto gramíneas e culturas agrícolas podem também conter unidades de álcool *p*-cumarílico.



Figura 4 – Principais componentes da lignina.
Fonte: Adaptado de GURGEL (2007).

A Figura 4 ilustra vários tipos de acoplamento que podem ocorrer entre as unidades básicas que constituem a lignina, dando origem a ligações como β -O-4 e α -O-4 (50, 65%), β -1 (9,15%), β -5 (6-15%), 5-5 (2,9%) e β - β (2,5%) (ADLER, 1977). Mais recentemente, estruturas do tipo dibenzodioxocinas, que compreendem um acoplamento múltiplo entre 3 fragmentos fenil-propano via ligações 5-5, β -O-4 e α -O-4, têm sido descritas como formadoras de partes expressivas da estrutura desta macromolécula (RALPH et al., 2004).

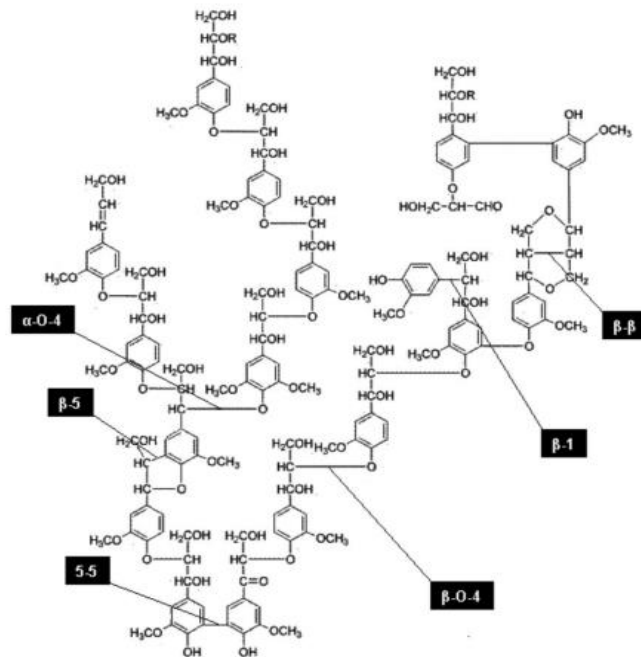


Figura 5 – Principais componentes da lignina.
 Fonte: Adaptado de RALPH (2004).

Devido à presença de diferentes unidades precursoras e a possibilidade de combinações possíveis entre estas unidades, a estrutura da macromolécula de lignina se apresenta de forma muito mais complexa que as estruturas da celulose e hemicelulose (LIN; DENCE, 1992).

Segundo Petroni 2004, a interação do metal com os grupos funcionais do adsorvente ocorre preferencialmente nos sítios que possuem a capacidade de formação de complexos mais fortemente ligados, sendo assim formam ligações coordenadas e estruturas quelantes (anéis). A medida que os sítios mais fortes vão ficando saturados ocorre a formação de ligações mais fracas.

Para Piló-Veloso, Nascimento e Moraes (1993), o que confere a rigidez e as forças de compressão à lignina são suas características físicas e químicas, deste modo, a molécula possui uma estrutura resistente ao impacto, compressão e quebra. Existem diversos métodos para extração e isolamento da lignina, no entanto nenhum permite a obtenção na forma em que se encontram no vegetal, devido as interferências causadas durante a extração e isolamento *in situ*. Deste modo, um método eficaz de isolamento da lignina deve ser capaz de retirar os extrativos presentes no material lignocelulósico, mas não de modo drástico, para evitar alterações no caráter químico do polímero.

2.3 METAIS PESADOS

O termo “metal pesado” refere-se aos elementos metálicos cuja massa específica é igual ou superior a $6,0 \text{ g/cm}^3$. Os metais pesados mais comuns são o cádmio ($8,65 \text{ g/cm}^3$), o cromo ($7,14 \text{ g/cm}^3$), o cobre ($8,95 \text{ g/cm}^3$), o chumbo ($11,34 \text{ g/cm}^3$), o mercúrio ($13,53 \text{ g/cm}^3$), o níquel ($8,91 \text{ g/cm}^3$) e o zinco ($7,14 \text{ g/cm}^3$) (BARRERA et al., 2006). Esta definição de metal pesado não reúne o consenso de toda a comunidade científica pois são encontradas na literatura outras definições baseadas em parâmetros tais como peso atômico, número atômico, toxicidade, entre outros (DUFFUS, 2001).

A forma e a concentração com que a espécie metálica se apresenta no meio ambiente de forma geral, também é um aspecto importante a se considerar. Estes elementos podem estar presentes em um corpo d'água em diferentes formas físico-química, dependendo da interação que promovem com outras espécies dissolvidas no meio (MANAHAN, 1997).

Mas é interessante destacar que, metais pesados dissolvidos em solução na forma de íons livres, são mais facilmente adsorvidos dos efluentes contaminados do que sob a forma de complexos, que precipitam mais facilmente, tornando a adsorção menos eficiente (BORBA, 2006).

Para Silva:

Ainda, alguns metais pesados são benéficos em pequenas concentrações para os microorganismos, plantas e animais. Contudo, acima de determinadas concentrações, devem ser vistos como elementos tóxicos e perigosos especialmente por serem elementos não degradáveis, podendo ser introduzidos na cadeia alimentar contaminando toda a cadeia trófica e provocando a bioacumulação. Por isso, há necessidade de se remover o excesso destes elementos presentes no meio ambiente (SILVA, 2010).

Os níveis de concentração dos metais pesados encontrados no meio ambiente podem variar, de acordo com o local de coleta. As concentrações máximas para os padrões de potabilidade e lançamento de efluentes de alguns metais pesados, conforme a Resolução n° 430 de 2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) e Portaria n° 2.914 de 2011 do Ministério da Saúde, estão representadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Concentração máxima de alguns metais pesados para o lançamento de efluentes e para potabilidade da água – conforme a legislação vigente de 2014.

Metal	Símbolo	Concentração para lançamento de efluente (mgL⁻¹)	Concentração para potabilidade da água (mgL⁻¹)
Cromo Trivalente	Cr ⁺³	0,5	0,05
Cobre Dissolvido	Cu	1,0	2,0
Chumbo Total	Pb	0,5	0,01
Mercúrio Total	Hg	0,01	0,001
Ferro Dissolvido	Fe	15,0	0,3
Manganês	Mn	1,0	0,1
Cádmio Total	Cd	0,2	0,005

Fonte: BRASIL (2005); BRASIL (2004)

Sendo assim, tanto em corpos hídricos naturais quanto em águas residuárias deve-se compreender a especiação química do metal pesado, apresentando influência direta nas propriedades físico-químicas, na disponibilidade biológica e na toxicidade do elemento metálico (BUENO; CARVALHO, 2007).

2.3.1 Cobre (Cu²⁺)

O cobre apresenta cor vermelha característica, sendo um metal muito duro tenaz e ao mesmo tempo de extrema maleabilidade, podendo reduzir-se a lâminas tênues e a fios de extrema finura. É um bom condutor de calor e de eletricidade (MOURA, 2001).

Ainda para Moura:

O cobre está bastante distribuído por toda a terra, sendo particularmente comum encontrá-lo combinado com ferro, carbono e oxigênio. São conhecidas mais de uma centena e meia de minerais de cobre, sendo que os minerais com maior interesse comercial são a calcocita (Cu₂S), que possui 79,8% de cobre e a calcopirita (CuFeS₂) com 34,5% (MOURA, 2001).

Em processos de formação do sangue e utilização do ferro, o cobre é um elemento essencial, com um requerimento humano diário de 0,03 mg/kg para adultos (ALLOWAY, 1990). De acordo com Silva (2010) o cobre para os seres humanos pode ser considerado o menos tóxico e em algumas situações de exposição como não tóxico, fato que pode ser

explicado devido ao caráter ácido intermediário do metal. O cobre pode alojar-se no cérebro, estômago, fígado e urina em casos de toxicidade aguda. Sendo os sintomas nestes casos de úlcera gástrica, necroses no fígado e problemas renais.

Para os peixes, o cobre é o elemento mais tóxico depois do mercúrio, sendo que para os de água salgada esta toxicidade é amenizada à alta capacidade de complexação deste meio (MOURA, 2001).

2.4 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL E DO INFRAVERMELHO DE LIGNINAS.

A espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-vis), com comprimento de onda de 400 a 100 nanômetros (nm), mede a absorbância da luz ultravioleta de determinada substância. É um método amplamente utilizado para a análise quantitativa e qualitativa de lignina em solução, pois devido a sua natureza aromática a lignina absorve fortemente a luz ultravioleta (MARABEZI, 2009). Além de ser uma técnica com um custo relativamente baixo e possuir um grande número de aplicações.

Um espectro típico que as ligninas apresentam é um pico máximo de adsorção em torno de 280 nm com um ombro na região de 230 nm, e um segundo máximo na faixa entre 200 e 215 nm. Para ligninas obtidas a partir de madeira mole (softwood), o máximo de adsorção ultravioleta está em 280 nm e para ligninas obtidas de madeira dura (hardwood) o pico de absorbância encontra-se na faixa de 275 a 277 nm (FENGEL; WEGENER, 1984).

Para Marabezi (2009) estes máximos de adsorção podem sofrer alterações dependendo do tipo de lignina, das modificações químicas ocorridas durante os processos de extração e do solvente utilizado nas medidas fotométricas.

Já a espectroscopia na região do infravermelho (IV), com número de onda na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , mede a absorbância no infravermelho da amostra estudada e vem sendo utilizada como uma técnica eficaz para a análise qualitativa de compostos orgânicos. Este método apresenta uma grande relevância na determinação da pureza e quantificação de substâncias, assim como no controle de reações e processos de separação de substâncias orgânicas (RIBEIRO; SOUZA, 2007).

Para a análise de ligninas, a espectroscopia de infravermelho desde 1950 tem se apresentado um método analítico largamente utilizado para a caracterização química da mesma. Esta técnica também pode ser empregada como uma ferramenta para compreender a estrutura do composto estudado, fornecendo informações sobre grupos químicos removidos, alterados ou adicionados a molécula durante os processos químicos (MARABEZI, 2009).

De acordo com Lopes e Fascio (2004) a utilização desses métodos analíticos trazem vantagens como a redução no tempo de análise, diminuição substancial nas quantidades de amostra, ampliação da capacidade de identificar ou caracterizar estruturas complexas e a possibilidade de acoplamento com métodos modernos de separação.

2.5 ESTUDO CINÉTICO DE ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS

O estudo cinético é de suma importância para predizer a velocidade de remoção dos metais pesados em solução, de acordo com Ho & McKay (1999), geralmente utiliza modelos cinéticos simples como equações de primeira e segunda ordem para representar sistemas de adsorção que possuem adsorventes com pouca homogeneidade na superfície é incorreto, em vista que o transporte e a reação química e essas interfases de um sólido são experimentalmente indissociáveis. Deste modo, serão utilizadas os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, para que se verifique a melhor correlação de dados experimentais.

2.5.1. Reação de Pseudo-Primeira Ordem – Lagergren

A cinética de adsorção depende da interação adsorvato-adsorvente e da condição do sistema. Há dois elementos vitais para a avaliação de um processo de adsorção que são o mecanismo e a taxa de reação. A taxa de adsorção do soluto determina o tempo requerido para que a reação de adsorção seja completa e então poder ser especificado pela análise cinética. Numerosas tentativas foram feitas para formular uma expressão geral que descrevesse a cinética de adsorção na superfície sólida de um sistema de adsorção líquido-sólido. Em 1898, Lagergren apresentou a equação de primeira ordem para o sistema de adsorção do Ácido Malánico em carvão (LAGERGREN, 1898). A Equação Cinética de Lagergren pode ter sido a primeira a descrever sistemas de adsorção líquido-sólido baseado na capacidade do sólido.

Para haver uma distinção na equação baseado na concentração do soluto e capacidade de adsorção do sólido, a equação de primeira ordem de Lagergren tem sido chamado de pseudo-primeira ordem (HO & MACKAY, 1998a, 1998b, 1998c, 1998d). Durante as últimas três décadas, a equação cinética tem sido utilizada para analisar adsorção de poluentes, como metais, tintas e organismos de soluções aquosas.

A equação cinética de Lagergren tem sido amplamente utilizada para a adsorção de um adsorvato em uma solução aquosa. A grande maioria dos sistemas de adsorção que foram relatados em artigos são de poluentes em fase aquosa como por exemplo, íons metálicos e compostos orgânicos contaminantes.

Em sua maioria o adsorvente utilizado foi carvão ativado (ONGANER & TEMUR, 1998; KADIRVELU & NAMISAVAYAM, 2000; DAI, 1994), materiais de compostos orgânicos biológicos (YAMUNA & NAMASIVAYAM, 1993; KANDAH, 2001), subprodutos agrícolas (NAMASIVAYAM et al., 2001), casca de coco (MANJU et al., 1998) e casca de laranja (NAMASIVAYAM et al., 1996).

Em 1898 o artigo original de Lagergren expressa a equação de pseudo-primeira ordem para adsorção de um sistema líquido-sólido e pode ser resumida em:

$$\frac{dx}{dt} = k (X - x)$$

X e x (mg g^{-1}) são as capacidades de adsorção no equilíbrio e no tempo t , respectivamente. k (min^{-1}) é a constante da taxa da adsorção de pseudo-primeira ordem.

*A equação (1) foi integrada com as condições limites de $t = 0$ para $t = t$ e $x = 0$ para $x = x$:

$$\ln\left(\frac{X}{X-x}\right) = kt$$

E

$$x = X (1 - e^{-kt}) \tag{2}$$

A equação (2) foi rearranjada para a forma linear:

$$\log(X - x) = \log(X) - \frac{k}{2.303} t \tag{3}$$

A forma popular mais usada é:

$$\log(q_m - q_t) = \log(q_m) - \frac{k}{2.303} t$$

Q_t é o valor de Q_e no tempo t ;

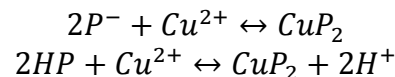
k_1 é a constante de velocidade de pseudo primeira-ordem (min^{-1}).

A representação gráfica de $\log(Q_e - Q_t)$ em função de t é uma reta com interseção igual à $\log Q_e$ e inclinação igual $-k_1/2.303$.

2.5.2. Reação de Pseudo-Segunda Ordem – Ho

A expressão cinética de segunda ordem para sistemas de adsorção de íons metálicos bivalentes usando esfagno (musgo) foi apresentado por Ho (Ho, 1995). Ao mesmo tempo Ho havia apresentado a definição para a taxa de adsorção inicial da equação de pseudo-segunda ordem. Afim de distinguir a equação cinética baseado na capacidade adsorvativa do sólido da concentração da solução. A expressão de taxa de segunda-ordem de Ho passou a ser nomeada de pseudo-segunda ordem (Ho, 1998^a, 1998b, 1998c, 1998d). A aplicação mais recente da equação de pseudo-segunda ordem em estudos cinéticos de competição de adsorção de metais pesados por esfagno foi realizado por Ho et al. (Ho, 1996). A equação de pseudo-segunda ordem tem sido amplamente usada na aplicação de estudos de sorção de íons metálicos, tintas, herbicidas, óleos e substâncias orgânicas de soluções aquosas.

A adsorção de íons de metal em solução ocorre preferencialmente pelos grupos funcionais como foi citado no item 1.2.4, a reação entre o Cu^{2+} e os grupos funcionais pode ser representada de duas formas (COLEMAN et al. *Apud* HO & MCKAY, 2000):



Onde P^- e HP são sítios de adsorção na superfície do adsorvato.

Em busca da representação do comportamento de adsorção de metais bivalentes, Ho & Mackay (2000) assumiram a hipótese de que este processo pode ser descrito por uma cinética de pseudo-segunda ordem, em que a adsorção química é o processo limitante, já que envolve as forças de valência por meio do compartilhamento dos elétrons, uma vez que existem as forças covalentes entre o adsorvente e o adsorvato (HO & MCKAY, 2000).

A lei cinética de pseudo-segunda ordem pode ser relacionada com a quantidade de íons metálicos na superfície do adsorvato e a quantidade de íons adsorvido no equilíbrio. Para

Petroni (2004) a quantidade de íons adsorvidos no equilíbrio q_e é função, dependente de: temperatura, concentração inicial de metais e a natureza de interação adsorvente vs. adsorvato.

As expressões de velocidade de pseudo-segunda ordem utilizada para as reações de adsorção estão apresentadas abaixo e pode ser descrita por (HO & MCKAY, 2000):

$$\frac{d(P)_t}{dt} = k[(P)_e - (P)_t]^2 \quad (5)$$

Ou

$$\frac{d(HP)_t}{dt} = k[(HP)_e - (HP)_t]^2 \quad (6)$$

Nas equações, $(P)_t$ e $(HP)_t$ correspondem ao número de sítios ocupados no tempo t e $(P)_e$ e $(HP)_e$ o número de sítios ainda disponível no equilíbrio.

As equações cinéticas da velocidade podem ser reescritas como:

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2 \quad (7)$$

Sendo k a constante de velocidade em $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, q_e a concentração de metal adsorvido no equilíbrio em $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ e q_t como a concentração do metal adsorvido no tempo t em $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

Separando as variáveis:

$$\frac{dq}{(q_e - q_t)^2} = k dt \quad (8)$$

Integrando para os limites $t = 0$ a $t = t$ e $q_t = 0$ a $q_t = q_t$, obtém-se:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + kt \quad (9)$$

A equação pode ser expressa em função de q_t na forma:

$$q_t = \frac{t}{1/kq_e^2 + t/q_e} \quad (10)$$

Da linearização da equação (10), se tem:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (11)$$

Da equação (11) é definida a velocidade inicial de adsorção h , descrita por:

$$h = kq_e^2 \quad (12)$$

Substituindo na equação (12), obtêm-se:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} t \quad (13)$$

As constantes q_e , h e k podem ser obtidas através do gráfico t/q_t em função de t .

A adsorção é um processo físico-químico no qual a massa transfere o soluto (adsorvato) para a fase fluída da superfície do adsorvente (SILVA et al., 2004). O estudo cinético da adsorção que é utilizado por ele nos dá a informação sobre o mecanismo, que é importante para a eficiência do processo (JAIN et al. 2003).

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi realizar um estudo sobre a adsorção do metal pesado Cobre II (Cu^{2+}) em polímero natural modificado (Lignina Fórmica Reticulada), proveniente da palha de milho.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obtenção do adsorvente (Lignina Fórmica e Lignina Fórmica Reticulada) por meio de matérias lignocelulósicos – palha de milho.
- Analisar a solubilidade por espectroscopia UV/vis e caracterizar por espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier a Lignina Fórmica e Lignina Fórmica Reticulada.
- Analisar a adsorção entre o adsorvente e o adsorvato por Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA).
- Estudo dos modelos cinéticos e Pseudo-Primeira Ordem de Lagergren e Pseudo-Segunda Ordem de Ho.

4 METODOLOGIA

Para a obtenção e preparação do adsorvente foi adotada a metodologia proposta por Browning (1967), referente à extração da lignina a partir de materiais lignocelulósicos. Como produto final obteve-se a lignina fórmica reticulada (LFRT) obtida a partir de resíduos agrícolas, que seguiu a proposta metodológica de Consolin-Filho (2003).

i. Aparelhagem

- Moinho de facas tipo Willey da marca De Leo;
- Aparelho de extração tipo Soxhlet;
- Equipamento para filtração: funil de placa sintetizada de porosidade 40-60 μm , kitassato e fonte de vácuo Vacuum Modelo VE 215;
- Estufa de Secagem SOLAB Modelo SL-100;
- Espectrofotômetro UV-Vis PG Instruments Modelo T80+;
- Espectrofotômetro de Absorção Atômica Shimadzu Modelo AA-7000;
- Espectroscopia no Infravermelho IV Shimadzu Modelo Affinity One;
- Centrífuga Hettich Modelo EBA 21;
- Evaporador Rotativo Fisatom Modelo 801;
- Chapa de aquecimento DiagTech Modelo DT3120H.

ii. Solventes e Reagentes

- Hexano P. A. Próquimios Ltda.;
- Etanol 99% Dinâmica Ltda.;
- Ácido Fórmico 80% Dinâmica Ltda.;
- Ácido Clorídrico 37% Próquimios Ltda.;
- Água destilada;
- Formaldeído 40% Próquimios Ltda.

4.1 PREPARO PARA OBTENÇÃO DO ADSORVENTE LIGNINA FÓRMICA RETICULADA (LFRT)

4.1.1 Pré-tratamento da Amostra

Como pré-tratamento da amostra, foi moído 30 g do resíduo agrícola em um moinho de facas em peneiras de tamanho 100 mesh (furo por polegada). Para que a amostra tivesse aproximadamente 0,147 mm de diâmetro. Para a extração dos componentes presentes na amostra, foi realizada uma extração seguindo uma série elutropica na ordem dos solventes: hexano, (12 horas), álcool etílico 95% (24 horas) e água (80 horas). Todo este processo foi feito em um extrator do tipo Soxhlet. Para que se dê continuidade ao processo a amostra foi então transferida para um dessecador assim ocorreu a evaporação total dos solventes que ainda estivessem presentes na amostra.

4.1.2 Extração da Lignina por Polpação com Ácido Fórmico

Em um balão de fundo redondo, foi adicionado 10 g do resíduo agrícola (proveniente do pré-tratamento descrito acima), então acrescentado 115 mL de ácido fórmico 80 %, e como ativador da reação foi utilizado ácido clorídrico (HCl) 1,00 %. Deixou-se a mistura em processamento por um período de 3 horas para que a reação alcançasse o tempo de refluxo, obtendo ao fim deste processo um licor.

4.1.3 Obtenção da Lignina Fórmica (LFOR)

O filtrado obtido a partir do procedimento descrito anteriormente, foi colocado no rotaevaporador, por 50 minutos até a obtenção de um líquido viscoso. A lignina fórmica (LFOR) é insolúvel em água, portanto o produto obtido foi colocado em um béquer contendo água o que levou a sua precipitação.

A lignina precipitada foi colocada em uma centrífuga a 5000 rotações, em seguida, lavou-se com 1,0 L de água destilada e deionizada até o pH neutro. O material obtido foi seco em estufa a 60°C.

4.1.4 Reação de Reticulação da Lignina Fórmica (LFOR) e Obtenção da Lignina Fórmica Reticulada (LFRT)

Após a obtenção da lignina fórmica, a LFOR dissolveu-se em uma solução reagente de 10,0 mL de formaldeído 40% com 5,0 mL de ácido clorídrico 37%, e manteve-se sob refluxo durante 30 minutos em balão de fundo chato com agitação e aquecimento até o ponto de ebulição da mistura. Para a obtenção da lignina fórmica reticulada (LFRT) foi necessário a filtração da mistura em um filtro de vidro sinterizado de porosidade 40-60 µm. Por fim, secou-se a LFRT em estufa à 60°C, por 24 horas.

4.2 PREPARO DA SOLUÇÃO DE SULFATO DE COBRE II (CuSO₄)

Para a obtenção da solução de Cobre II (Cu²⁺), pesou-se 1,0 g do sal de Sulfato de Cobre II (CuSO₄) e adicionado em 1 L de água, resultando em uma solução estoque de 1g L⁻¹. Desta solução, retirou-se uma alíquota de 10,0 mL que foi dissolvida novamente em 1,0 L de água destilada, que resultou em uma solução final de 10,0 mg L⁻¹ de Cu²⁺.

4.3 ESTUDO DE ADSORÇÃO ENTRE O ADSORVENTE E O ADSORVATO

O estudo de adsorção do Cobre II pela LFRT foi realizado mantendo a massa inicial do adsorvente, concentração inicial dos íons Cu²⁺ e pH 6,5 da solução constantes variando apenas o tempo de contato entre os materiais e a solução, para determinar o tempo de saturação da adsorção entre o metal pesado e o adsorvente. Os testes adsortivos foram realizados utilizando a LFRT e a Palha de Milho, a fim de comparar a eficiência da adsorção entre a lignina fórmica reticulada e a palha.

Os testes ocorreram em recipientes plásticos esterilizados no qual continha 25 mL da solução aquosa de Cu^{2+} (10 mg L^{-1}), em pH aquoso de aproximadamente 6,5, a quantidade que utilizada de adsorvente (LFRT e palha de milho) foi 0,05 g (50 mg), o contato entre o adsorvente e o adsorvato manteve-se constante e a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C).

O estudo adsortivo foi feito em intervalos de tempo específicos: 05, 10, 15, 30, 60, 120, 240 e 480 minutos. Então os conteúdos contidos nos recipientes plásticos foram filtrados, a fim de separar o adsorvente da solução de metal pesado.

4.4 ANÁLISE DOS RESULTADOS

Primeiramente foi realizada uma análise da caracterização da Lignina Fórmica Reticulada, para que se confirmasse o aumento do impedimento estérico da molécula após a sua reticulação. Então foi feita uma comparação entre a LFOR e a LFRT, através da técnica de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (IV). A análise da solubilidade foi realizada pela técnica de Espectroscopia de Ultravioleta-Visível (UV/Vis). Já as análises dos resultados da concentração final do metal pesado após o estudo adsortivo foi realizado utilizando a técnica de Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA), que demonstrou a eficiência do estudo. O Estudo Cinético, utilizando as equações de Pseudo-Primeira Ordem de Lagergren e a Pseudo-Segunda Ordem de Ho, no qual os processos experimentais foram modelados matematicamente por meio de equações diferenciais, obtendo-se uma função que possa representar explicitamente a variação da concentração das espécies com o passar do tempo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 ANÁLISE DO RENDIMENTO DA LIGNINA FÓRMICA RETICUALADA (LFRT)

A remoção dos extrativos da amostra de palha de milho foi realizada utilizando-se a série elutroica (seguiu-se uma ordem de polaridade) usou-se os seguintes solventes para a extração respectivamente: hexano, álcool etílico e água, com este processo já era esperado a perda de uma pequena quantidade de massa da amostra.

Tabela 3. Massa em gramas (g) e porcentagem (%) da amostra de palha de milho antes e após as extrações.

Amostra de Palha de Milho	Massa da Amostra (g)	Porcentagem (%) de Extrativos Removidos na Amostra
Amostra inicial, antes da extração	30,00	0
Após a extração com Hexano (C₆H₁₄)	28,3503	5,49
Após a extração com Álcool Etílico (C₂H₆O)	25,7597	14,13
Após a extração com Água (H₂O)	20,9552	30,15

Fonte: Autoria Própria.

O processo de remoção dos extrativos do material adsorvente é uma etapa importante quando se pretende realizar uma adsorção em solução aquosa, principalmente pela extração da hemicelulose que é o constituinte mais solúvel dos materiais lignocelulósicos, e caso não seja devidamente retirada ela pode solubilizar-se no meio aquoso e interagir com os íons do metal pesado complexando-os, e desta forma, comprometendo o resultado final da adsorção.

5.2. ANÁLISE DA SOLUBILIDADE DA LFOR E DA LFRT EM ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA/VISÍVEL.

Para a medida de absorbância da solução na região do UV-Vis foi utilizado as amostras de lignina fórmica e lignina fórmica reticulada em solução aquosa de ácido clorídrico ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) nos pHs de 4,5 e 5,8, demonstrados nos Gráficos 1 e 2:

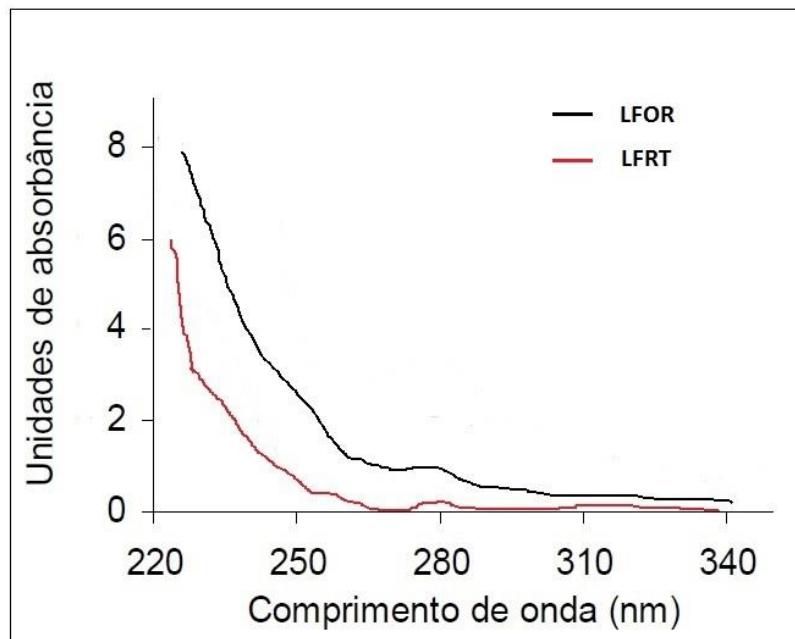


Gráfico 1. Espectro de absorvância da luz ultravioleta para o pH 4,5.

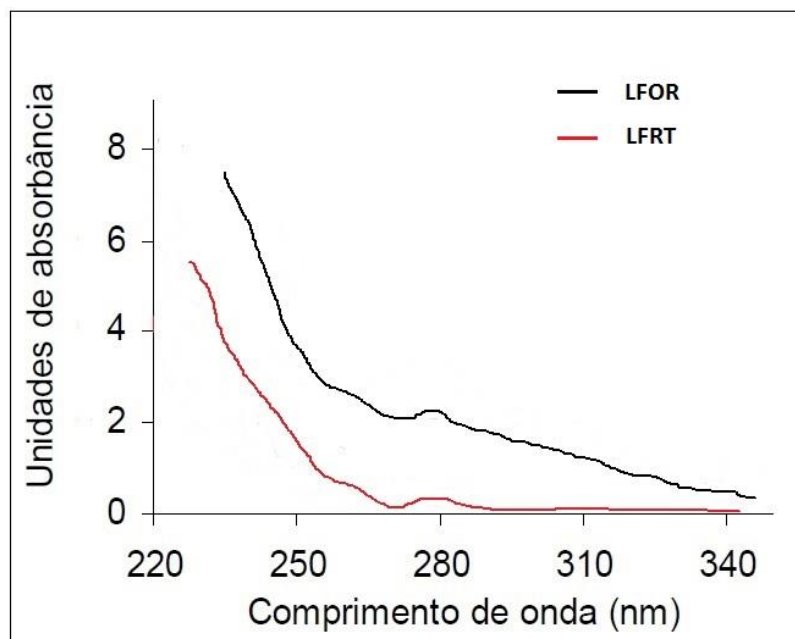


Gráfico 2. Espectro de absorvância da luz ultravioleta para o pH 5,8.

Por apresentar uma natureza aromática, a lignina absorve fortemente na região do ultravioleta, sendo os espectros de diferentes preparações geralmente muito semelhantes. Um espectro típico para ligninas apresenta picos de absorção em torno de 280 nanômetros, devido à presença de grupos fenólicos não condensados na estrutura da molécula, havendo também um segundo máximo ocorrendo na faixa entre 200 e 215 nm (FENGEL e WEGENER, 1984).

A Tabela 4 representa os valores de absorbância da luz ultravioleta, no comprimento de onda 280 nanômetros (nm), no pHs testados para LFRT e LFOR.

Tabela 4 - Resultados de absorbâncias da solução em contato com as amostras de lignina ($\lambda = 280$ nm).

	Absorbâncias pH=4,5		Absorbância pH=5,8	
	Lignina Fórmica (LFOR)	Lignina Fórmica Reticulada (LFRT)	Lignina Fórmica (LFOR)	Lignina Fórmica Reticulada (LFRT)
Absorbância $\lambda = 280$ nm	1,619	0,055	2,092	0,059

Fonte: Autoria própria.

A partir da análise dos espectros e dos valores da tabela observou-se que a lignina fórmica reticulada (LFRT) apresentou uma menor absorbância da luz ultravioleta, no comprimento de onda de 280 nm, se comparado com a LFOR, o que indica que esta amostra foi menos solúvel nos meios estudados.

Podemos determinar que a pequena solubilidade da LFRT pode estar relacionada à incorporação de hidroxilas (OH) na molécula de lignina após a reação de reticulação. Para Fengel e Wegener (1984) a inserção de grupos metílicos aos anéis aromáticos da lignina, provoca um impedimento estérico sobre a água.

Os valores obtidos neste caso observaram que houve o aumento da solubilidade e absorção da luz ultravioleta com o aumento do pH, e deste modo pode-se constar que a LFOR é mais solúvel que a LFRT, assim comprovando a reticulação da molécula com o tratamento físico, o que é suma importância já que o estudo adsortivo foi realizado em meio aquoso.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DA LIGNINA FÓRMICA (LFOR) E DA LIGNINA FÓRMICA RETICULADA (LFRT) POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

As amostras de lignina fórmica (LFOR) e de lignina fórmica reticulada (LFRT) foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho, gerando espectros de absorbância

do IV por número de onda no intervalo 4000 a 400 cm^{-1} para que a mudança na estrutura fosse comprovada. As pastilhas com as amostras (LFOR e LFRT) foram preparadas na porcentagem de 1% em relação a quantidade de KBr.

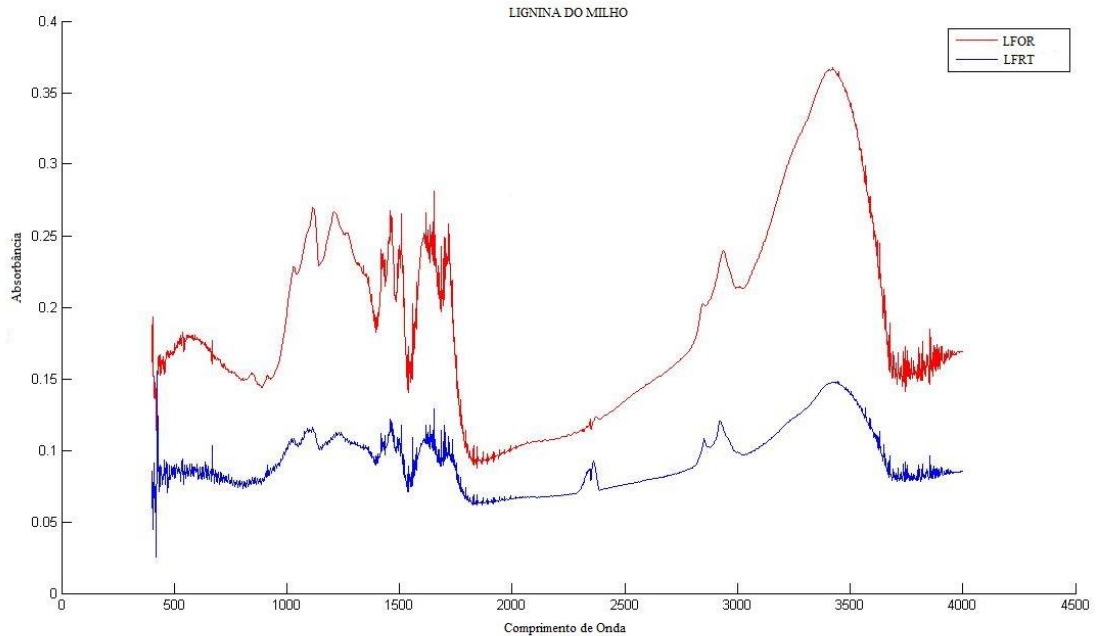


Gráfico 3. Espectro de Infravermelho da Lignina Fórmica (LFOR) e da Lignina Fórmica Reticulada (LFRT).

A interpretação dos espectros de infravermelho é, num primeiro momento, realizada pelo perfil do espectro e presença de bandas características de grupos funcionais como o C=O (1800 a 1650 cm^{-1}), OH (3500 a 3200 cm^{-1}), banda larga para OH de ácidos (3400 a 2700 cm^{-1}), C–O (1300 a 1000 cm^{-1}), N–H (3400 a 3200 cm^{-1}), C–H alifáticos saturados (3000 a 2800 cm^{-1}), =C–H insaturados (3100 a 3000 cm^{-1}), entre outras (HAACK, 2010). Após este início se consultou a tabela de Atribuição de Espectros de Bandas para Lignina e Biomassa em Solução.

Tabela 5. Atribuição de Espectro de Bandas para Lignina e Biomassa em Solução (Faix 1991; Holomb et al. 2008; Kiefer et al. 2008; Popescu et al. 2007; Schultz e Glasser, 1986; Tejado et al. 2007)

Picos Observados (cm ⁻¹)	Atribuição ao Pico
1707-1691	Alongamento de grupos aldeído/cetona e carbonil não conjugada
1615-1600	C=C alongamento do anel aromático da lignina
1567	C=O alongamento (somente de compostos iônicos)
1515-1511	C=C alongamento do anel aromático da lignina
1460-1459	C-H flexão de metil e grupos metileno
1425-1423	C-H deformação na lignina
1327-1323	C=O alongamento da unidade de siringílico
1267	C-O alongamento da unidade guaiacílico
1219-1211	C-C, C-O e C=O alongamento da unidade de guaiacílico
1167	C-O alongamento do grupo éster
1123-1110	Deformação C-H aromático de unidade de siringílico
1031-1015	C-O alongamento de álcoois primários
983	CH=CH flexão
911	C-H flexão de unidade de siringílico, anel aromático
899	C-H vibração de deformação de celulose
835-815	C-H flexão de unidade de siringílico
755	Flexão assimétrica de grupo HCCH

Dentre as absorções mais frequentes em ligninas, os números de ondas na faixa de 1600 cm⁻¹, 1500 cm⁻¹ e 1460 cm⁻¹, sendo atribuídas, respectivamente, as bandas estiramentos C-H e C=O, as bandas vibracionais do anel aromático e a deformação C-H assimétrica, são as principais bandas utilizadas para comparação entre ligninas. Estas bandas também são frequentemente utilizadas para classificar ligninas em função do padrão siringila (GS) atribuído a 1600 cm⁻¹, hidroxifenila-guaiacila-siringila (HGS) atribuído a 1510 cm⁻¹ e guaiacila (G) atribuído a 1460 cm⁻¹ (LIN; DENCE, 1992).

Com isso, observando os espectros obtidos pode-se verificar que as bandas em 1600 cm⁻¹ apresentaram maiores valores de absorbância que a banda em 1510 cm⁻¹, indicando que a LFRT possui maior quantidade de unidades siringila que a LFOR. Para Marabezi (2009) essas intensidades de absorção podem ser influenciadas pela presença de grupos C=O, íons carboxilato e carboidratos, pois esses compostos tendem a elevar a intensidade das bandas de 1600 cm⁻¹.

Uma outra comprovação da introdução de novas bandas à molécula de LFRT são os picos referentes ao estiramento O–H ($3460\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$) e ao estiramento CH de grupos metila e/ou metileno simétrico e assimétrico ($3000\text{-}2842\text{ cm}^{-1}$), que, segundo Fengel e Wegener (1984) indicam a incorporação de grupos de hidroxilas (–OH) ligados a carbonos saturados, ou álcoois, na reação de reticulação da lignina fórmica.

Os grupos funcionais adicionados nos tratamentos químicos são os responsáveis pela adsorção do Cobre II na superfície da LFRT, por meio de forças eletrostáticas, uma vez que estes grupamentos possuem elétrons livres e, portanto, grande capacidade de adsorção.

5.4 ANÁLISE DA ADSORÇÃO ENTRE OS ADSORVENTES (LFRT E PALHA DE MILHO) E ADSORVATO (COBRE II).

O estudo de adsorção dos íons metálicos em solução aquosa pelos adsorventes lignina fórmica reticulada (LFRT) e palha de milho foi realizada por meio de experimento de contato individuais em tempos determinados. Os parâmetros de pH e de temperatura foram mantidos padrões. A interpretação do estudo foi conduzida por meio da aproximação cinética do processo. A determinação de Cu nas soluções submetidas ao contato com os adsorventes foi realizada por espectrometria de absorção atômica com chama (EAA) (ANEXO A). Para a realização das análises das soluções foram construídas curvas de calibração nas faixas de concentração adequadas com os limites de detecção (LD) para o cobre de Cu ($\text{LD} = 0,06\text{ mgL}^{-1}$).

Os resultados dos tempos de adsorção testados entre a solução de Cu II com a lignina fórmica reticulada e a palha de milho, estão descritos nas Tabela 6 e 7, respectivamente.

Tabela 6 – Adsorção de Cu^{+2} no polímero LFRT em diferentes tempos de contato entre os componentes.

<i>Amostras</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Concentração Final (mgL^{-1})</i>	<i>Concentração Adsorvida (mgL^{-1})</i>	<i>Porcentagem Adsorvida (%)</i>	<i>Quantidade Adsorvida – QA (gg^{-1})</i>
LFRT	5	2,707	7,293	72,93	0,146
LFRT	10	2,879	7,121	71,21	0,142
LFRT	15	2,692	7,308	73,08	0,145
LFRT	30	2,866	7,134	71,34	0,143
LFRT	60	2,994	7,006	70,06	0,140
LFRT	120	2,817	7,183	71,83	0,144
LFRT	240	2,692	7,308	73,08	0,145
LFRT	480	2,459	7,541	75,41	0,150

Fonte: Autoria Própria.

Tabela 7 – Adsorção de Cu^{+2} na Palha de Milho em diferentes tempos de contato entre os componentes.

<i>Amostras</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Concentração Final (mgL^{-1})</i>	<i>Concentração Adsorvida (mgL^{-1})</i>	<i>Porcentagem Adsorvida (%)</i>	<i>Quantidade Adsorvida – QA (gg^{-1})</i>
P. Milho	5	0,723	9,277	92,77	0,185
P. Milho	10	0,983	9,017	90,17	0,180
P. Milho	15	1,074	8,926	89,26	0,178
P. Milho	30	1,367	8,633	86,33	0,173
P. Milho	60	1,267	8,733	87,33	0,174
P. Milho	120	1,170	8,83	88,3	0,177
P. Milho	240	1,504	8,496	84,96	0,169
P. Milho	480	1,303	8,697	86,97	0,174

Fonte: Autoria Própria.

A partir da análise feita das Tabelas 6 e 7, pode-se observar que a Palha de Milho apresentou valores superiores em relação a adsorção com a LFRT. Ainda a partir destes resultados foi possível evidenciar que a adsorção ocorre rapidamente nos primeiros cinco minutos de contato entre o adsorvente e o adsorvato, e deste modo há um equilíbrio no sistema de adsorção. Nos primeiros minutos a Palha de Milho apresentou a porcentagem de 88,26% do metal presente em solução e revelando uma vantagem sobre a LFRT que apresentou a porcentagem de 72,36 % (Gráfico 4).

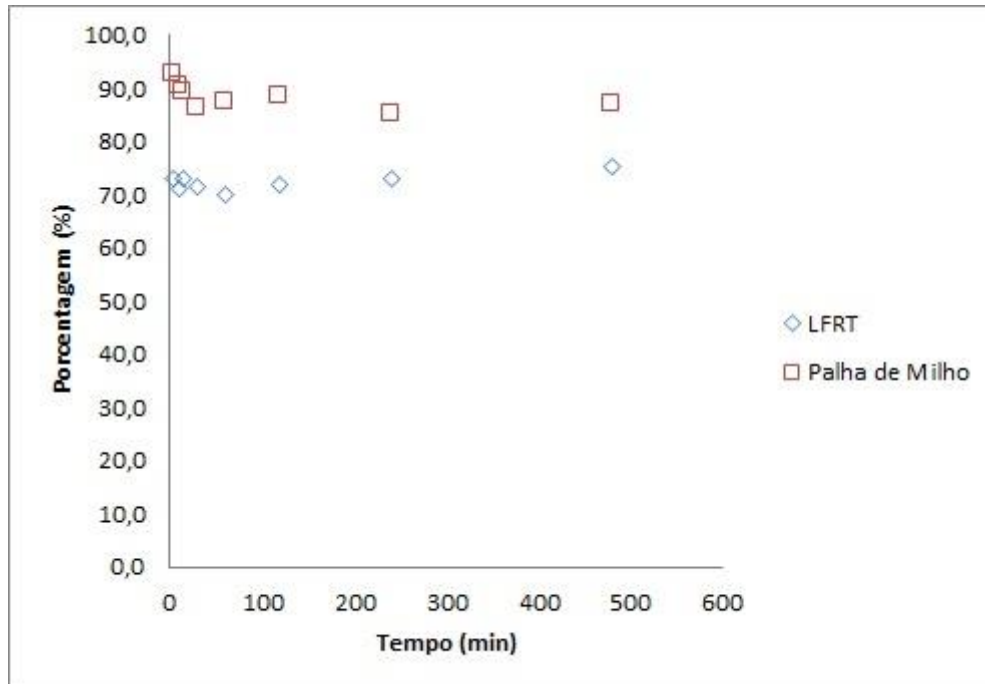


Gráfico 4 - Adsorção de Cobre II nos adsorventes LFRT e Palha de Milho em relação a porcentagem adsorvida.

A queda na concentração final de Cu^{2+} na LFRT se dá após 60 minutos de contato com a solução havendo uma diferença de $0,287 \text{ mgL}^{-1}$ em relação a adsorção após 5 minutos. Já no caso da Palha de Milho há um decaimento da adsorção passado 30 minutos, evidenciando a diferença de $0,564 \text{ mgL}^{-1}$, ou seja, a Palha de Milho demonstrou uma maior velocidade de adsorção e com maior eficácia do nos primeiros minutos (Gráfico 5).

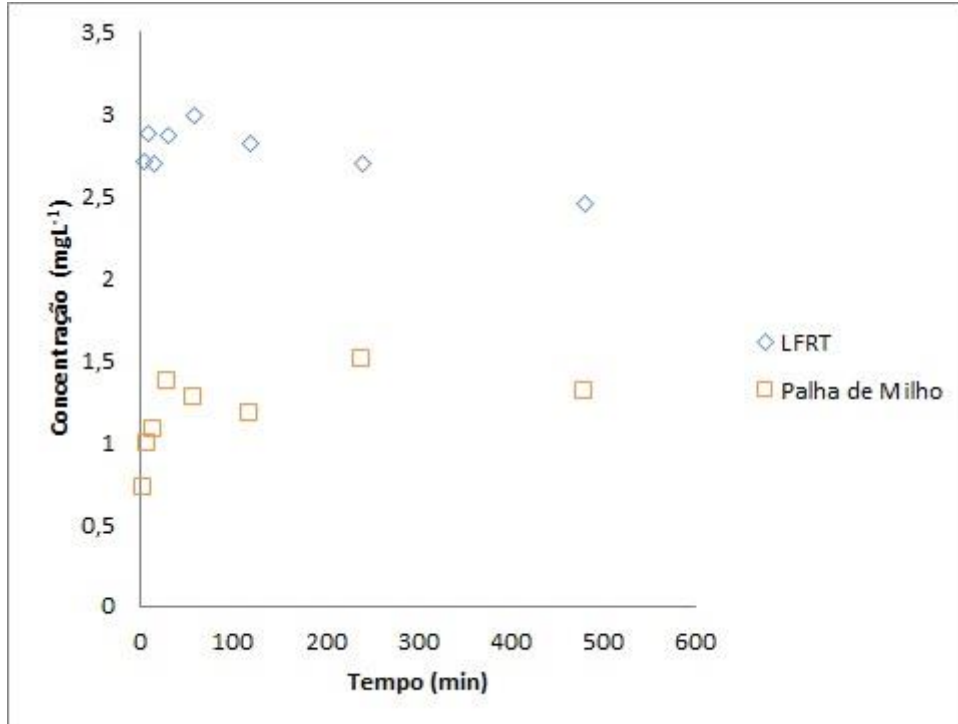


Gráfico 5 - Adsorção de Cobre II nos adsorventes LFRT e Palha de Milho em relação a concentração final das soluções.

Em relação a quantidade adsorvida (QA), expressa em gramas de metal adsorvido por gramas de material adsorvente, a Palha de Milho também demonstrou uma vantagem sobre a LFRT, com a primeira apresentando uma média de $0,176 \text{ gg}^{-1}$ de metal adsorvido enquanto a LFRT teve uma média de $0,144 \text{ gg}^{-1}$ (Gráfico 6).

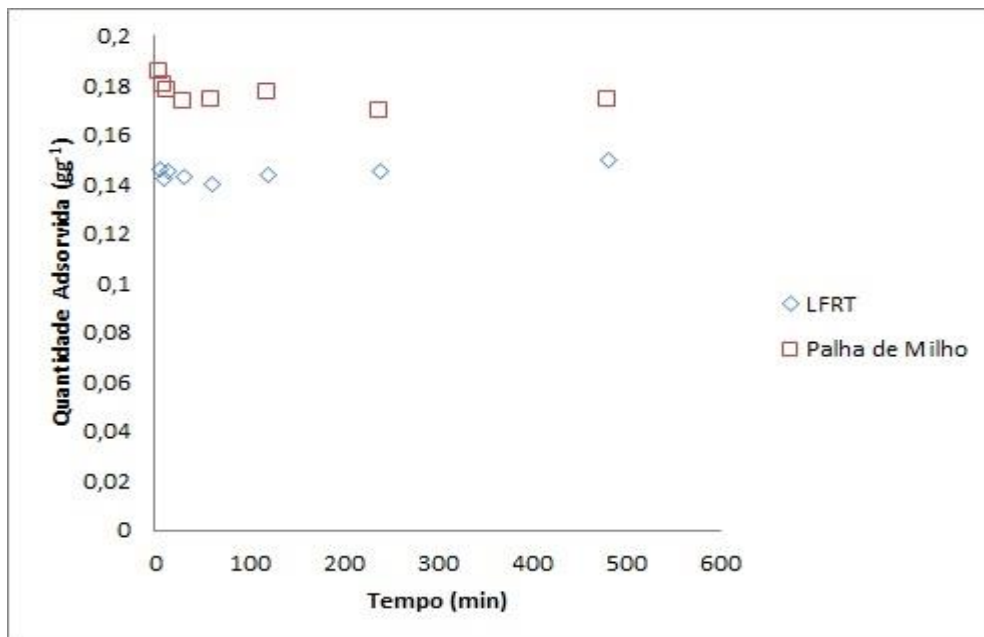


Gráfico 6 - Adsorção de Cobre II nos dos adsorventes LFRT e Palha de Milho em relação a quantidade adsorvida.

Através do estudo cinético são obtidas informações importantes, como a ordem de reação e os mecanismos limitante de remoção do poluente no processo (FAUST & ALY, 1987; HO & MCKAY, 1999). Neste trabalho, os resultados obtidos nos experimentos cinéticos de adsorção do metal pesado Cu^{2+} pela lignina fórmica reticulada (LFRT) e Palha de Milho foram interpretadas seguindo o modelo de pseudo-segunda ordem apresentado no item 2.4.2.

Na Tabela 8 segue os resultados obtidos nos experimentos de estudo cinético do Cu^{+2} em diferentes tempos, a concentração final das soluções, será apresentada, sendo o cálculo feito a partir da diferença dos metais adsorvidos à superfície dos adsorventes, a partir destes dados os valores de C_0 e q_t foi possível calcular:

Tabela 8. Resultados obtidos do estudo cinético do Cu^{2+}

LIGNINA FÓRMICA RETICULADA			PALHA DE MILHO	
C_0 (mgL^{-1})	10,0		C_0 (mgL^{-1})	10,0
t (min)	C (mgL^{-1})	q_t (mgg^{-1})	C (mgL^{-1})	q_t (mgg^{-1})
0	10,0	0	10,0	0
5	2,707	3,65	0,723	4,64
10	2,879	3,56	0,983	4,51
15	2,692	3,64	1,074	4,45
30	2,866	3,57	1,367	4,32
60	2,994	3,50	1,267	4,37
120	2,817	3,58	1,170	4,41
240	2,692	3,64	1,504	4,25
480	2,459	3,77	0,723	4,35

Fonte: Autoria Própria.

Com base nos resultados da Tabela 8, gráficos de q_t e t/q_t em função de t foram construídos, mostrando a cinética de adsorção do Cu^{+2} em diferentes tempos com a concentração constante. Os dados que foram obtidos através dos experimentos estão dispostos em pontos no gráfico e a partir da linha cheia foi possível calcular a partir dos gráficos valores da velocidade (k), concentração do metal adsorvido (q_e) e o coeficiente de correlação (r^2)

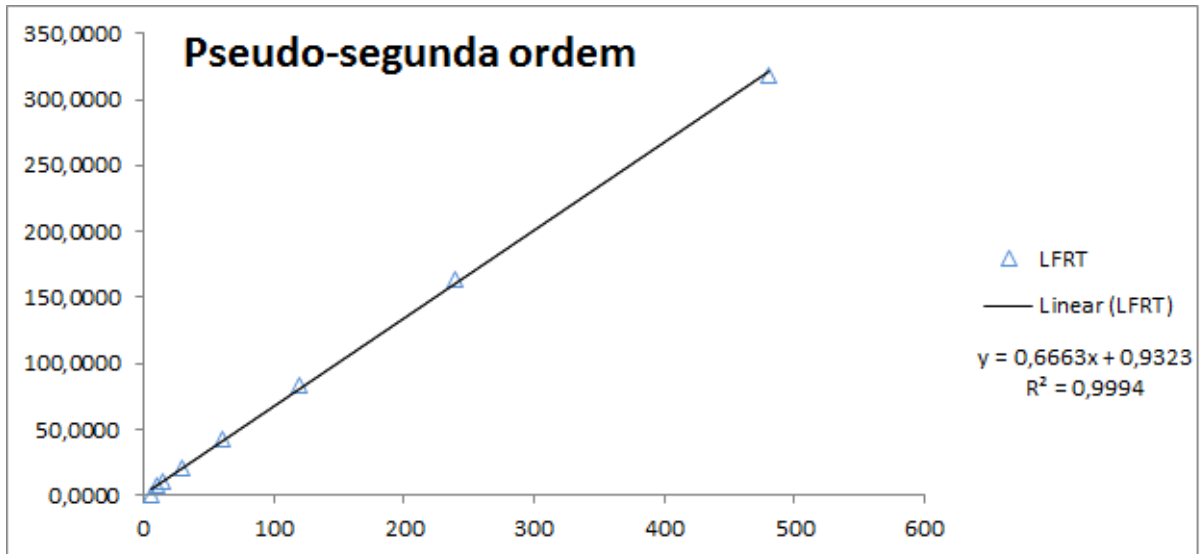


Gráfico 7 – Reação de pseudo-segunda ordem para LFRT.

Tabela 9. Parâmetros obtidos da cinética de adsorção de Cu^{2+} , de acordo com o modelo de pseudo-segunda ordem.

qe (exp.)	Pseudo-segunda-ordem		
	qe(calc.)	k2	r ²
	1,016777	0,271112	0,9897
	8,556	1,526	0,9994

Fonte: Autoria Própria.



Gráfico 8 – Reação de pseudo-segunda ordem para Palha de Milho.

Tabela 10. Parâmetros obtidos da cinética de adsorção de Cu^{2+} , de acordo com o modelo de pseudo-segunda ordem.

qe (exp.)	Pseudo-segunda-ordem		
	qe(calc.)	k2	r ²
	1,016777	0,271112	0,9897
	4,112	1,333	0,9997

Fonte: Autoria Própria.

Com o passar do tempo podemos observar um aumento de q_t no adsorvente LFRT, demonstrando que os metais foram adsorvidos sobre a sua superfície, sendo também observado com o auxílio do gráfico, essa relação de adsorção dos metais com o aumento do tempo já se era esperada (Tabela 8).

Os valores calculados de r^2 maior que 0,99 indicam uma boa correlação dos dados experimentais de acordo com o modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Deste modo, baseando-se nas hipóteses do modelo formulado, podemos afirmar que o mecanismo limitante do processo de adsorção dos metais em solução é a adsorção química, assim envolvendo as forças de valência, por meio do compartilhamento e troca de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente (HO & MCKAY, 2000).

Mesmo com a maioria dos estudos de adsorção demonstrarem que a equação de pseudo-segunda ordem se ajusta melhor à cinética de adsorção de metais bivalentes (HO et al, 1996, 2000, 2001; HO & MCKAY, 1999, 2000, 2002). Os resultados obtidos nas Tabelas 6 e 7 foram regulados para a equação de pseudo-primeira ordem (item 2.4.1). Verificou-se uma baixa correlação com os dados experimentais, devido aos baixos valores de coeficientes; sendo apresentada abaixo como caráter comparativo e ilustrativo da adsorção de Cu^{2+} pela equação de pseudo-primeira ordem de Lagergren. A construção do gráfico foi feita em $\log (q_e - q_t)$ em função de t .

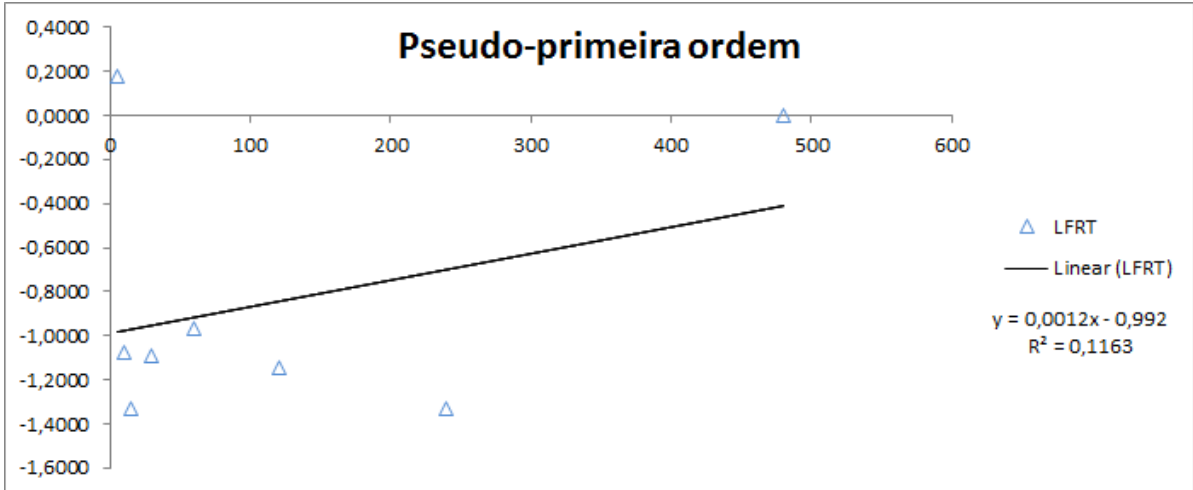


Gráfico 9 – Reação de pseudo-primeira ordem para LFRT.

Tabela 11. Parâmetros obtidos da cinética de adsorção de Cu^{2+} , de acordo com o modelo de pseudo-primeira ordem.

qe (exp.)	Pseudo-primeira-ordem		
	qe (calc.)	k1	r ²
	0,673597	0,057575	0,9014
	9,8174	0,002763	0,113

Fonte: Autoria Própria.

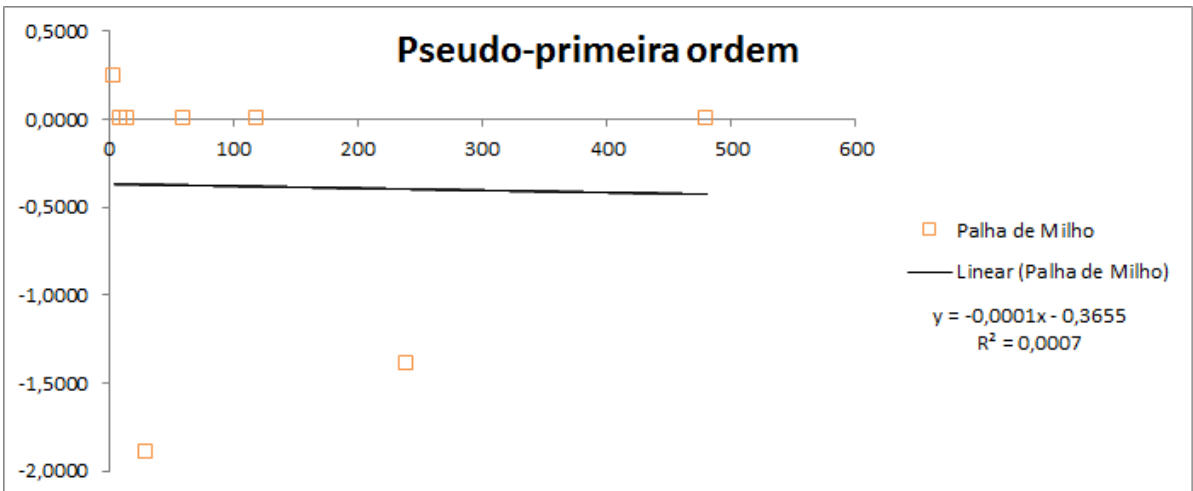


Gráfico 10 – Reação de pseudo-primeira ordem para Palha de Milho.

Tabela 12. Parâmetros obtidos da cinética de adsorção de Cu^{2+} , de acordo com o modelo de pseudo-primeira ordem.

q _e (exp.)	Pseudo-primeira-ordem		
	q _e (calc.)	k1	r ²
	0,673597	0,057575	0,9014
	2,3200	0,002303	0,0007

Fonte: Autoria Própria.

Pode-se notar que os valores dos coeficientes de correlação (r^2) tanto da LFRT e da palha de milho não se ajustam de acordo com a equação de pseudo-primeira ordem, demonstrando um comportamento que não se encaixa nos parâmetros dessa equação, a adsorção que ocorre neste sistema é química, havendo uma forte ligação entre os íons metálicos e as superfícies dos adsorventes. Na equação de pseudo-primeira ordem a interação dos metais ocorrem nos sítios de adsorção mais fracos, tipo ligações de Van der Waals.

Em um estudo de modificação da celulose e do bagaço de cana para a adsorção de Cobre (Cu), Cálcio (Ca), Chumbo (Pb), Cádmiio (Cd) e Magnésio (Mg), Junior (2007) encontrou um tempo necessário para a saturação da adsorção dos metais pesados nos adsorventes estudados inferior a 10 minutos, exceto para a adsorção de Pb^{+2} cujo o tempo para a saturação foi de 20 minutos

A alta capacidade de adsorção observada nos minutos iniciais, além de se apresentar vantajoso para o processo como um todo é considerado como um indicador de que a adsorção do metal pesado pelo adsorvente seja um processo controlado mais por reações químicas do que por um processo de difusão (LOUKIDOU et al, 2004). Deste modo podemos relacionar que a velocidade de reação se dá pela afinidade entre adsorvente e adsorvato.

A equação de pseudo-segunda ordem não nos fornece somente que o processo se dá pela adsorção química, podemos observar o perfil de desempenho de remoção do sistema partindo de sua concentração inicial, nos levando assim a análise da eficácia do adsorvente em contato com o metal em questão. Neste estudo realizado esperava-se um ótimo desempenho de remoção, uma vez que a estrutura da lignina (Figura 4) possui uma alta disponibilidade de elétrons para que haja a formação da ligação covalente este o sítio reativo e o átomo do metal, no entanto, foi alcançada uma média de remoção entre as faixas de tempos de 72,36%, sendo considerada pouco quando fazemos uma análise comparativa da Palha de Milho que passou

somente pela extração da hemicelulose a partir do pré-tratamento químico descrito no item 4.1.1, alcançou uma média de remoção de 88,26%.

Segundo Schaffhauser (2014), utilizando o mesmo adsorvente LFRT, apresentou-se um resultado de média de remoção de Pb^{2+} de 98,87% na redução da concentração inicial do metal pesado. Essa diferença de 15,9% entre a LFRT e a Palha de Milho na adsorção do Cu^{2+} se deve pela afinidade do metal com a superfície do adsorvente, já que essa afinidade resulta de ligações de coordenação formadas entre o íon metálico quelato (centro de adsorção) e certos resíduos, os quais doam elétrons para o íon metálico, ou seja atuam como base de Lewis (PORATH, 1988; WONG et al., 1991; CHAGA, 2001). Apesar da adsorção do polímero LFRT não ter sido a esperada, ela ainda atendeu as demandas da Portaria 2.914/2011 do Ministério da Saúde para a potabilidade da água, que delibera por lei como o máximo de 2 mg L^{-1} revelando deste modo certa eficiência do estudo.

6 CONCLUSÕES

Com a finalização do estudo e a obtenção dos resultados, podemos concluir que a utilização da lignina fórmica reticulada (LFRT) como adsorvente alternativo de baixo custo é viável, vale ressaltar a disponibilidade de matéria-prima para a aquisição do adsorvente. Podemos destacar que a metodologia de obtenção da lignina fórmica (LFOR) citada em literaturas é condizente, a prática de utilizar ácido minerais para a extração de componentes celulósicos, a reação apresentou bom rendimento.

O estudo adsorptivo do metal pesado Cu^{2+} foi desenvolvido em meio aquoso, o que seria necessário a obtenção de um adsorvente que fosse insolúvel em água, e como a lignina possui alguns grupos polares, a reação de reticulação da molécula foi realizada, para que houvesse o aumento do impedimento estérico dessa molécula, e para a comprovação da solubilidade as ligninas fórmica e reticulada foram analisadas pelo espectrofotômetro UV/vis, sendo feita a absorbância da luz ultravioleta, no comprimento de onda característico para ligninas (280 nm), deste modo com a análise foi possível a comprovação do sucesso da reação, sendo que a LFRT apresentou menor solubilidade que a LFOR nos dois pHs estudados.

Para a caracterização da estrutura da molécula foi realizada análise utilizando a espectroscopia no infravermelho, comprovando que durante a reação de reticulação da lignina houve a adição de grupos hidroximetila ($-\text{CH}_2\text{OH}$) atribuídos aos picos de estiramento O-H ($3460\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$) e ao estiramento CH de grupos metila simétrico e assimétrico ($3000\text{-}2842\text{ cm}^{-1}$). Estes grupos funcionais adicionados foram os responsáveis pela maior adsorção de Cobre II na superfície da LFRT, uma vez que houve o aumento da disponibilidade de elétrons.

O estudo de adsorção de Cu^{2+} com a LFRT e a Palha de Milho, em diferentes tempos de contato entre os componentes, mostrou que o tempo necessário para que ocorra a saturação do sistema foi 60 minutos para a LFRT e 30 minutos para a Palha de Milho. Perante a eficácia de porcentagem adsorvida e quantidade adsorvida a Palha de Milho apresentou resultados superiores ao da LFRT.

A LFRT apresentou uma redução de 72,36% enquanto a Palha de Milho demonstrou uma redução de 88,26% em relação a concentração inicial do metal, podemos relacionar estes valores superiores da palha com a afinidade do metal a superfície do adsorvente. Mesmo apresentando valores de adsorção inferiores, podemos constatar que há uma eficácia em relação

a adsorção com a utilização do adsorvente alternativo já que ele se adere aos parâmetros estabelecidos pela portaria 2.914/2011 do Ministério da Saúde.

O estudo cinético é realizado para que se possa compreender o mecanismo que ocorre durante o processo de adsorção, no caso deste estudo, o sistema adsorvivo encaixou-se dentro dos parâmetros da equação de pseudo-segunda ordem, sendo caracterizado então como uma adsorção química, de modo que há o compartilhamento dos elétrons entre o adsorvente e o adsorvato, sendo dito como uma ligação covalente, este fato pode explicar porque a adsorção ocorreu tão rapidamente, devido as forças que envolvem este tipo de adsorção, outro ponto a ser ressaltado que após a saturação do sistema, a dessorção não ocorre, sendo mais um fator de comprovação da adsorção química.

REFERÊNCIAS

ADLER, Erich. Lignin Chemistry – Past, Present and Future. **Wood Science and Technology** v. 11, n. 3. 1977. Disponível em: < <http://link.springer.com/article/10.1007/BF00365615>>. Acesso em: 19 out. 2014.

AGUIAR, Mônica R. M. P.; NOVAES Amanda C.; GUARINO Alcides W. S. Remoção de Metais Pesados de Efluentes Industriais por Aluminossilatos. **Revista Química Nova**, São Paulo, Vol. 25, No. 6B, Dez. 2002. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422002000700015&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 05 out. 2014.

ALLOWAY, Brain J. **Heavy Metals in Soil: Trace Metals and Metalloids in Soil and their Bioavailability**, 3rd ed. Glasgow Chapman 2013.

ANNADURAI Gurusamy; JUANG Ruey-Shin; LEE Duu-Jong. Adsorption of heavy metals from water using banana e orange peels – National Taiwan University – **Water Science and Technology**, v. 47, n. 1. 2002. Disponível em: < http://www.researchgate.net/publication/10908469_Adsorption_of_heavy_metals_from_water_using_banana_and_orange_peels>. Acesso em: 13 out. 2014.

ARANTES, Valdeir; SADDLER, Jack N. Access to cellulose limits the efficiency of enzymatic hydrolysis: the role of amorphogenesis. **Biotechnology for Biofuels**, v. 3. Fev. 2010. Disponível em: < <http://www.biotechnologyforbiofuels.com/content/3/1/4>>. Acesso em: 20 out. 2014.

ARAÚJO João Batista S.; FILHO Jorge Luis O. P. Identificação de Fontes Poluidoras de Metais Pesados nos Solos da Bacia Hidrográfica do Rio Apodi-Mossoró/RN, Na área urbana de Mossoró-RN – **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável, Grupo Verde de Agricultura Alternativa (GVAA)** v.5, n. 2, abril/jun. de 2010. Disponível em: < <http://gvaa.com.br/revista/index.php/RVADS/article/viewFile/277/277>>. Acesso em: 05 out. 2014.

BABEL, Sandhya; KURNIAWAN, Tonni A. Cr (IV) Removal From Synthetic Wastewater Using Coconut Shell Charcoal and Commercial Activated Carbon Modified with Oxidizing Agent and/or Chitosan. **Chemosphere**, v. 54. 2004. Disponível em: <

http://www.researchgate.net/publication/8992129_Cr%28VI%29_removal_from_synthetic_wastewater_using_coconut_shell_charcoal_and_commercial_activated_carbon_modified_with_oxidizing_agents_andor_chitosan>. Acesso em: 05 out. 2014.

BARRERA Hector; UREÑA- NÚÑEZ Fernando; BILYEU Bryan; BARRERA- DÍAZ Carlos. Removal of chromium and toxic ions present in mine drainage by Ectodermis of Opuntia. **Journal of Hazardous Materials**, n. B 136. Fev. 2006. Disponível em: <http://www.researchgate.net/publication/7274048_Removal_of_chromium_and_toxic_ions_present_in_mine_drainage_by_Ectodermis_of_Opuntia>. Acesso em: 20 out. de 2014.

BARROS Aldre J. M.; PRASAD Shiva; LEITE Valderi D.; SOUZA Antonio G. Biosorption of heavy metals in upflow sludge columns. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 7. Maio 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852406002537>>. Acesso em: 13 de out. De 2014.

BORBA, Calos Eduardo. **Modelagem da Remoção de Metais Pesados em Coluna de Adsorção de Leito Fixo**. 2006. 171 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 2006. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.unicamp.br/document/?code=vtls000379660>>. Acesso em: 20 out. 2014.

BRASIL. **Portaria n° 518 do Ministério da Saúde, de 25 de março de 2004**. Dispõe sobre os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. Brasília, DF, 25 de março de 2004. Disponível em: <<http://dtr2001.saude.gov.br/sas/PORTARIAS/Port2004/GM/GM-518.htm>>. Acesso em: 20 out. 2014.

BROWING, Bertie L. **Methods of Wood Chemistry**. 3 ed. v. 2 New York: Interscience Publishers, 1967.

BUENO, Cristiane I. C.; CARVALHO, Wagner A. Remoção de Chumbo (II) em Sistemas Descontínuos por Carvões Ativados com Ácido Fosfórico e com Vapor. **Revista Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 8. 2007. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422007000800022&script=sci_arttext>. Acesso em: 22 out. 2014.

BAILEY, Susan E., OLIN, Trudy J., BRICKA, Mark R., ADRIAN, Dean D. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. **Water Research**. 2469-2479 – 1999.

Disponível em: <<

https://www.google.com.br/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0CCMQFjAA&url=http%3A%2F%2Fwww.researchgate.net%2Fpublication%2F223258447_A_review_of_potentially_low-cost_sorbents_for_heavy_metals&ei=fVORVeueFMy4-AGZyJ-wBA&usg=AFQjCNGNNALiqG9NGA-ktNtL51CnKCqncA&sig2=IRqYh0a-Zmv2VJpjjXYdCg&bvm=bv.96783405,d.cWw>> Acessado em: 28 de abril de 2014.

BOND, C.G. **Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications** (Oxford Chemistry) – Oxford University Press, 1974.

CASTRO de DANTAS Tereza N.C., NETO Afonso A.D., MOURA Maria Calernise P.A., NETO Eduardo L.B., TELEMACO Emanuelle P. Chromium adsorption by chitosan impregnated with microemulsion. **Langmuir**, v. 17, n. 14. 2001. Disponível em: <http://www.researchgate.net/publication/231672434_Chromium_Adsorption_by_Chitosan_Impregnated_with_Microemulsion>. Acesso em: 13 out. 2014.

CONAMA, **Artigo 20, 1986**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res86/res2086.html>>. Acesso em: 06 out. 2014

CONSOLIN-FILHO, Nelson. **Desenvolvimento de Novos Materiais para a Detecção de Pesticidas**. 2003. 128 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos - SP, 2003.

CHAGA, G.S. Twenty-five years of immobilized metal ion affinity chromatography: past, presente and future. **Journal of Biochemical and Biophysical Methods**. Vol. 49, 2001. Disponível em: << <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11694287>>>. Acessado em: 21 de jun. de 2015.

DAHIYA, S.; TRIPATHI, R. M.; HEDGE, A.G. Biosorption of lead and copper from aqueous solutions by pre-treated crab and arca shell biomass, **Bioresource Technology**, v. 99, n. 1. Jan. 2008. Disponível em: <http://www.researchgate.net/publication/6569076_Biosorption_of_lead_and_copper_from_aqueous_solutions_by_pre-treated_crab_and_arca_shell_biomass>. Acesso em: 22 out. 2014.

DUFFUS John H. Heavy Metals – A Meaningless Term. **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, n. 5. IUPAC 2002. Disponível em: <

http://www.imwa.info/docs/Heavy_Metals_A_meaningless_term.pdf>. Acesso em: 21 out. 2014.

DORRIS, Kenneth L., SHUKLA, Shyam S., SHUKLA, Alka, ZHANG, Y., YU, Bin. The removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust adsorption – removal of copper. **Hazard Mater** – 2000. Disponível em: << <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389400002788>>> acessado em 04 de jun. de 2015.

DAI, Minguang. The Effect of Zeta Potential of Activated Carbon on the Adsorption of Dyes from Aqueous Solution: 1. The Adsorption of Cationic Dyes: Methyl Green and Methyl Violet. **Journal of Colloid and Interface Science**, Vol. 164, 1994. Disponível em: << <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002197978471160X>>>. Acessado em: 15 de jun. de 2015.

FENGEL, Dietrich; WEGENER Gerd. **Wood Chemistry, Ultrastructure and Reactions** 1st ed., Walter de Gruyter: Berlin, 1989.

FENGEL, Dietrich; WEGENER, Gert. **Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions**. New York: Walter de Gruyter, 1984. Disponível em: << <http://bookbay.org/?p=287763>>>. Acessado em: 10 de jun. de 2015.

FAIX, Oskar. Classification of Lignins from Different Botanical Origins by FT-IR Spectroscopy. **Holzforschung**. Vol. 45, 1991. Disponível em: << <http://www.degruyter.com/view/j/hfsg.1991.45.issue-s1/hfsg.1991.45.s1.21/hfsg.1991.45.s1.21.xml>>>. Acessado em: 20 de jun. de 2015.

FAUST, S.D., ALY, O.M. Adsorption process for water treatment. Boston MA.: Buitenworth Publishers, 1987.

GURGEL, Leandro V. A. **Hidrólise ácida de bagaço de cana-de-açúcar: estudo cinético de sacarificação de celulose para produção de etanol**. 2010. 315 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo, 2010. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75131/tde-25032011-081629/publico/LeandroViniciusAlvesGurgelR.pdf>>. Acesso em: 20 out. 2014.

GLOAGUEN, Vincent, MORVAN, Henri. Removal of heavy metals ions from aqueous solution by modified barks. **Environmental Sci. Health** – 1997. Disponível em: << <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10934529709376585>>> Acessado em: 02 de jun. de 2015.

HO, Y.S. MCKAY, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. **Trans IChemE**, Vol. 76, November 1998a. Disponível em: << <http://repository.ust.hk/ir/bitstream/1783.1-645/1/323k.pdf>>>. Acessado em: 12 de jun. de 2015.

HO, Y.S. MCKAY, G. Kinetic models for the sorption of dyes from aqueous solution by wood. **Process Safety and Environmental Protection**, Vol. 76, Maio 1998b. Disponível em: << <http://repository.ust.hk/ir/Record/1783.1-24998>>>. Acessado em: 12 de jun, de 2015.

HO, Y.S., MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chemical Engineering Journal**, Vol. 70, 1998c. Disponível em: << <http://dns2.asia.edu.tw/~ysho/YSHO-English/Publications/PDF/Che%20Eng%20J70,%20115.pdf>>>. Acessado em: 12 de jun. de 2015.

HO, Y.S., MCKAY, G. The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, Vol. 76, 1998d. Disponível em: << <http://repository.ust.hk/ir/Record/1783.1-29301>>>. Acessado em: 12 de jun. de 2015.

HO, Y.S., MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, Vol. 34, 1999. Disponível em:<< <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032959298001125>>>. Acessado em: 13 de jun. de 2015.

HO, Y.S., WASE, D.A., FORSTER, C.F. Batch Nickel Removal from Aqueous Solution by Sphagnum Moss Peat. **Water Research**. Vol. 29, 1995. Disponível em: << <http://dns2.asia.edu.tw/~ysho/YSHO-English/Publications/PDF/Wat%20Res29,%201327.pdf>>>. Acessado em: 17 de jun. de 2015.

HO, Y.S., WASE, D.A., FORSTER, C.F. Removal of lead ions from aqueous solution using sphagnum moss peat as adsorbent. **Water SA**. Vol. 22, 1996. Disponível em: <<

http://www.wrc.org.za/Lists/Knowledge%20Hub%20Items/Attachments/5031/1996_July_0919_abstract.pdf>>. Acessado em: 17 de jun. de 2015.

HO, Y.S., MCKAY, G. Application of Kinetic Models to the Sorption of Copper (II) on to Peat. **Adsorption Science & Technology**. Vol. 20, 2002. Disponível em: <<
<http://www.researchgate.net/publications/PublicPostFileLoader.html?id=5413869bd685cc046e8b46a2&key=b2b24406-345e-4dd6-96ed-d288e87cf839>>>. Acessado em: 21 de jun. de 2015.

HO, Y.S, MCKAY, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. **Water Research**. Vol. 34, 2000. Disponível em: <<
<http://repository.ust.hk/ir/Record/1783.1-32457>>>. Acessado em: 17 de jun. de 2015.

HAACK, Micheli S. **Análise de Materiais por Espectroscopia no Infravermelho Dentro do Sistema de Gestão de Qualidade Conforma ABNT ISO/IEC 17025**. 2010. 50 f. Monografia (Trabalho de Conclusão Curso de Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010. Disponível em: <<
<http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/28602?locale=en> >>. Acessado em: 18 de jun. de 2015.

HOLOMB, R., MARTINELLI, A. ALBINSSON, I., LASSÈGUES, J.C., JOHANSSON, P., JACOBSSON, P. Ionic liquid structure: the conformational isomerism in 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([bmim][BF₄]). **Journal of Raman Spectroscopy**. Vol. 39, 2008. Disponível em: << <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jrs.1912/abstract>>>. Acessado em: 20 de jun. de 2015.

JIMENEZ, Ricardo S.; DAL BOSCO, Sandra M.; CARVALHO, Wagner A. C. Remoção de Metais Pesados de Efluentes Aquosos Pela Zeólita Natural Escolécita – Influência Da Temperatura e do pH na Adsorção em Sistemas Monoelementares. **Revista Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 5. 2004. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422004000500011&script=sci_arttext>. Acesso em: 06 out. 2014.

JUNIOR, Osvado K. **MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO BAGAÇO DE CANA E CELULOSE USANDO ANIDRIDO DO EDTA. USO DESTES MATERIAIS NA ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS EM SOLUÇÃO AQUOSA**. 2007. 128 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2007. Disponível em: <
http://www.repositorio.ufop.br/bitstream/123456789/2308/1/DISSERTA%20C3%87%20C3%83O_Modifica%20C3%A7%20C3%A3oQu%20C3%ADmicaBaga%20C3%A7o.pdf>. Acesso em: 17 de jun. de 2015.

JAIN, A.K., GUPTA, V.K., BHATNAGAR, A. Utilization of industrial wastes products as adsorbents for the removal of dyes. **Journal of Hazardous Materials**. Vol. 101, 2003.

Disponível em: <<

https://www.researchgate.net/publication/10671503_Utilization_of_industrial_waste_products_as_adsorbents_for_the_removal_of_dyes>>. Acessado em: 18 de jun. de 2015.

KALAVATHY, M. H.; KARTHIKEYAN, T.; RAJGOPAL, S.; MIRANDA, L. R., Kinetic and isotherm studies of Cu (II) adsorption onto H₃PO₄-activated rubber wood sawdust,

Journal of Colloid and Interface Science, v. 292, n. 2 Dez. 2005. Disponível em: <

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979705006491>>. Acesso em: 22 out. 2014.

KOOTSTRA, A Maarten J.; BEEFTINK, Hendrik H.; SCOTT, Elinor L.; SANDERS, Johan P.M. **Optimization of the dilute maleic acid pretreatment of wheat straw. Biotechnology for Biofuels**, v. 3. Dez. 2009. Disponível em: <

<http://www.biotechnologyforbiofuels.com/content/2/1/31>>. Acesso em: 20 out. 2014.

KRAEMER, E.O. Treatise on Physical Chemistry. 2 ed. vol. 2, New York, NY. 1930 apud WEBER, W.J. Psycicochemical processes for water quality control. New Youk, NY. 1972.

Disponível em: << <http://www.readcube.com/articles/10.1002%2Faic.690190245>>>

Acessado em: 05de jun. de 2015.

KARDIRVELU, K. NAMASIVAYAM C. Agricultural By-Product as Metal Adsorbent: Sorption of Lead (II) from Aqueous Solution onto Coirpith Carbon. **Environmental Technology**, 2000. Disponível em: <<

[https://www.researchgate.net/publication/249058802_Agricultural_By-](https://www.researchgate.net/publication/249058802_Agricultural_By-Product_as_Metal_Adsorbent_Sorption_of_Lead(II)_from_Aqueous_Solution_onto_Coirpith_Carbon)

[Product_as_Metal_Adsorbent_Sorption_of_Lead\(II\)_from_Aqueous_Solution_onto_Coirpith_Carbon](https://www.researchgate.net/publication/249058802_Agricultural_By-Product_as_Metal_Adsorbent_Sorption_of_Lead(II)_from_Aqueous_Solution_onto_Coirpith_Carbon)>>. Acessado em: 14 de jun. de 2015.

KANDAH, Munther I. Zinc Adsorption from aqueous solutions using disposal sheep manure waste (SMW). **Chemical Engineering Journal**, Vol. 84, 2001. Disponível em: <<

[https://www.researchgate.net/publication/238118600_Zinc_adsorption_from_aqueous_solutions_using_disposal_sheep_manure_waste_\(SMW\)](https://www.researchgate.net/publication/238118600_Zinc_adsorption_from_aqueous_solutions_using_disposal_sheep_manure_waste_(SMW))>>. Acessado em: 15 de jun. de 2015.

KIEFER, J., OBER, K., FRIES, J., BOSMANN, A., WASSERSCHIED, P., LEIPERTZ, A. Quantitative analysis of alpha-D-glucose in an ionic liquid by using infrared spectroscopy – **CHEMPHYCHEM**. 9(9), 1317-1322 – 2008. Disponível em: <<

https://www.researchgate.net/publication/5410402_Quantitative_Analysis_of_Alpha-D-

glucose_in_an_Ionic_Liquid_by_Using_Infrared_Spectroscopy>>. Acessado em: 20 de jun. de 2015.

LIN, Stephen Y.; DENCE, Carlton W. **Methods in Lignin Chemistry**. Berlin: Springer-Verlag, 1992.

LAGERGREN, Sten Y. Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe, 1898.

LOW, K.S., LEE, C.S. Sorption of cadmium and lead from aqueous solutions by spent grain. **Process Biochemistry**. 2469-2479 – 2000. Disponível em: <<
https://www.researchgate.net/publication/223665148_Sorption_of_cadmium_and_lead_from_aqueous_solutions_by_spent_grain>> Acessado em: 21 de abril de 2015.

LOPES, Wilson A.; FASCIO, Miguel. **Esquema Para Interpretação de Espectros de Substâncias Orgânicas na Região do Infravermelho**. Revista Química Nova. São Paulo, vol. 27, num. 4, p. 670-673, 2004. Disponível em: <
<http://www.scielo.br/pdf/qn/v27n4/20812.pdf>>. Acessado em: 12 de jun. de 2015.

LOUKIDOU, Maria X.; ZOUBOULIS, Anastassios I.; KARAPANTSIOS, Thodoris D.; MATIS, Kostas A. **Equilibrium and kinetic modeling of chromium(VI) biosorption by *Aeromonas caviae***. Journal Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. Espanha, vol. 242, núm. 2, p. 93-104, 2004. Disponível em: <<
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775704002948>>>. Acessado em: 20 de jun. de 2015.

MANAHAN, Stanley. E. **Environmental Science and Technology**. 2 ed. New York: Editora Lewis, 1997.

MORAIS, Sergio A. L. de; NASCIMENTO, Evandro A. do; MELO, Dárley C. de Análise da madeira de Pinus oocarpa parte I - estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. **Revista Árvore**, v. 29, n. 3, Viçosa. 2005. Disponível em: <
http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-67622005000300014&script=sci_arttext>. Acesso em: 20 out. 2013.

MOURA, Maria Carlenise P. A. **Utilização de Micro emulsões como Agentes Modificadores de Superfícies para Remoção de Íons Metálicos**. 2001. Tese de Doutorado 203 f. Tese (Doutorado em Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Regionais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, jul. 2001. Disponível em: <<http://repositorio.ufrn.br:8080/jspui/handle/123456789/15922>>. Acesso em: 22 out. 2014.

MARCHETTI, V., CLÉMENT, A., GÉRARDIN, P., LOUBINOX, B. Synthesis and use of esterified sawdust bearing carboxyl group for removal of cadmium (II) from water. **Wood Science and Technology** – 2000. Disponível em: <<[https://www.researchgate.net/publication/226872162_Synthesis_and_use_of_esterified_sawdusts_bearing_carboxyl_group_for_removal_of_cadmium\(II\)_from_water](https://www.researchgate.net/publication/226872162_Synthesis_and_use_of_esterified_sawdusts_bearing_carboxyl_group_for_removal_of_cadmium(II)_from_water)>> Acessado em: 10 de jun. de 2015.

MARABEZI, Karen. **Estudo Sistemático das Reações Envolvidas na Determinação dos Teores de Lignina e Holocelulose em Amostras de Bagaço e Palha de Cana-de-Açúcar**. 2009. 158 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009. Disponível em: <<<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75131/tde-07102009-100309/pt-br.php>>> Acessado em: 05 de jun. de 2015.

MANJU, G.N., ANIRUDHAN, T.S. Evaluation of coconut husk for the removal of arsenic from water. **Water Research**, Vol. 32, 1998. Disponível em:<<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135498000682>>>. Acessado em: 16 de jun. de 2015.

NAJA, Ghinwa, VOLESKY, Bohumil. Behavior of the Mass Transfer Zone in a Biosorption Column. **Environmental Science & Technology**, v. 40, n. 12. 2006. Disponível em: <<http://biosorption.mcgill.ca/publication/PDFs/182-EST%2706-40,3996-4003-zoneNaja.pdf>>. Acesso em: 14 out. 2014.

NAMASIVAYAM, C., KUMAR, M.D., SELVI, K., BEGUM, R.A., VANATHI, T., YAMURA, R.T. “Waste” coir pith – a potential biomass for the treatment of dyeing wastewaters. **Biomass and Bioenergy**, Vol. 21, 2001. Disponível em:<<https://www.researchgate.net/publication/240402029_Waste_coir_pitha_potential_biomass_for_the_treatment_of_dyeing_wastewaters>>. Acessado em: 15 de jun. de 2015.

NAMASIVAYAM, C., MUNIASAMY, N., GAYATRI, K., RANI, M. RANGANATHAN, K. Removal of dyes from aqueous solutions by cellulosic waste Orange peel. **Bioresource**

Technology, Vol. 57, 1996. Disponível em: <<
https://www.researchgate.net/publication/223868713_Removal_of_dyes_from_aqueous_solutions_by_cellulosic_waste_orange_peel>>. Acessado em: 16 de jun. de 2015.

OFOMAJA Augustine E.; Ho Yuh-Shan. Effect of pH on cadmium biosorption by coconut copra meal. **Journal of Hazardous Materials**, n. B136. 2007. Disponível em: <
http://www.researchgate.net/publication/6896774_Effect_of_pH_on_cadmium_biosorption_by_coconut_copra_meal>. Acesso em: 09 out. 2014.

ONGANER, Yavuz, TERMUER, Çigdem. Adsorption Dynamics of Fe (III) from Aqueous Solutions onto Activated Carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, 1998. Disponível em: <<
[https://www.researchgate.net/publication/232367485_Adsorption_Dynamics_of_Fe\(III\)_from_Aqueous_Solutions_onto_Activated_Carbon](https://www.researchgate.net/publication/232367485_Adsorption_Dynamics_of_Fe(III)_from_Aqueous_Solutions_onto_Activated_Carbon)>>. Acessado em: 14 de jun. de 2015.

OLEMAN, N.T., MCLUNG, A.C., MOORE, D.P. Formation constants for Cu (II) – Peat Complexes. **Science**. Vol. 123, 1956. *apud* HO, Y.S, MCKAY, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. **Water Research**. Vol. 34, 2000. Disponível em: << <http://repository.ust.hk/ir/Record/1783.1-32457>>>. Acessado em: 17 de jun. de 2015.

PILÓ-VELOSO, Dorila; DO NASCIMENTO, Evandro A.; DE MORAIS, Sérgio A. Isolamento e Análise Estrutural de Ligninas. **Revista Química Nova**. São Paulo, vol. 16, num. 5, p. 435-448, 1993. Disponível em: <
http://quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/1993/vol16n5/v16_n5_%20%289%29.pdf>. Acessado em: 21 out. 2014.

PORPINO, Karina P. **Biossorção de Ferro (II) Por Casca de Caranguejo Ucides Cordatus**. 2009. 85 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009. <
http://www.quimica.ufpb.br/posgrad/dissertacoes/Dissertacao_Karina_Karla.pdf>. Acesso em: 09 out. de 2014.

PRADO ACOSTA Mariano, VALDMAN Érika, LEITE Selma G.F., BATTAGLINI Fernando, RUZAL Sandra M. Biosorption of copper by *Paenibacillus polymyxa* cells and their exopolysaccharide. **World Journal of Microbiology & Biotechnology**, v. 21, n. 6-7. Out. 2005. Disponível em: < <http://link.springer.com/article/10.1007/s11274-005-0381-6>>. Acesso em: 19 out. 2014.

PETRONI, Sérgio L.G. **Avaliação Cinética e de Equilíbrio do Processo de Adsorção de Íons dos Metais Cádmio, Cobre e Níquel em Turfa**. 2004. 134 f. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, 2004. Disponível em: << http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Sergio%20Luis%20Graciano%20Petroni_D.pdf>> Acessado em: 10 de jun. de 2015.

PORATH, J., CARLSSON, J., OLSSON, I., BELFRAGE, G. Metal Chelate affinity chromatography, a new approach to protein fractionation. **Nature**. Vol. 18, 1975. Disponível em: << <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/1678>>>. Acessado em: 21 de jun. de 2015.

RALPH, John; LUNDQUIST, Knut; BRUNOW, Gösta; LU, Fachuang; KIM, Hoon; SCHATZ, Paul F.; MARITA, Jane M.; HATFIELD, Ronald D.; RALPH, Sally A.; CHRISTENSEN, Jørgen H.; BOERJAN Wout. Lignins: Natural Polymers from Oxidative Couplings of 4-hydroxyphenyl-propanoids. **Phytochemistry Reviews**, v. 3. 2004. Disponível em: < <http://link.springer.com/article/10.1023/B:PHYT.0000047809.65444.a4>>. Acesso em: 20 out. 2014.

RAO, Nageswara N., KUMAR, Anapuma, KAUL, S.N. Alkali-treated straw and insoluble straw xanthate as low cost adsorbents for heavy metal removal-preparation, characterization and application. **Bioresource Technology** – 2000. Disponível em: << https://www.researchgate.net/publication/223860671_Alkali-treated_straw_and_insoluble_straw_xanthate_as_low_cost_adsorbents_for_heavy_metal_removal_preparation_characterization_and_application>> Acessado em: 01 de jun. de 2015.

RAJI, C., ANIRUDHAN, T.S. Kinetics of Pb (II) adsorption by polyacrylamide grafted sawdust. **Indian Journal of Chemical Technology** – Vol. 4, Maio 1997. Disponível em: << [http://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/30916/1/IJCT%204\(3\)%20157-162.pdf](http://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/30916/1/IJCT%204(3)%20157-162.pdf)>> Acessado em: 04 de jun. de 2015.

RIBEIRO, Carlos M. R.; SOUZA, Nelson A. de. **Esquema Geral Para Elucidação de Substâncias Orgânicas Usando Métodos Espectroscópico e Espectrométrico**. Revista Química Nova. São Paulo, vol. 30, num. 4, p. 1026-1031, 2007. Disponível em: < <http://www.scielo.br/pdf/qn/v30n4/a47v30n4.pdf> >>. Acessado em: 12 de jun. de 2015.

SANTOS, Fernando A.; DE QUEIRÓZ, José H.; COLODETTE, Jorge L.; FERNANDES, Sergio A.; GUIMARÃES, Valéria M.; REZENDE, Sebastião T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Revista Química Nova**. São Paulo, vol. 35, núm. 5, p.

1004-1010, 2012. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422012000500025&script=sci_arttext >. Acesso em: 19 out. 2014.

SCHUG, Thaddeus T.; ABAGYAN, Ruben; BLUMBERG, Bruce; COLLINS, Terrence J.; TUNALI, Sibel; ÇABUK, Ahmet; AKAR, Tamer. Removal of lead and copper ions from aqueous solutions by bacterial strain isolated from soil. **Chemical Engineering Journal**, 115: 203-211. 2006. Disponível em: < http://www.researchgate.net/profile/Ahmet_Cabuk/publication/223494033_Removal_of_lead_and_copper_ions_from_aqueous_solutions_by_bacterial_strain_isolated_from_soil/links/004635281381ad490a000000.pdf >. Acesso em: 19 out. 2014.

SILVA, Roberta P. **Remoção de metais pesados em efluentes sintéticos utilizando vermiculita como adsorvente**. 2010. 83 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010. Disponível em: <http://bdtd.ufrn.br/tde_arquivos/25/TDE-2011-07-26T230721Z-3536/Publico/RobertaPS_TESE.pdf>. Acesso em: 21 out. 2014.

SPINELLI, Viviane A.; LARANJEIRA, Mauro C.M.; FÁVERE, Valfredo T. Cinética e Equilíbrio de Adsorção dos Oxiânions Cr (VI), Mo (VI) e Se (VI) pelo Sal Amônio Quaternário e Quitosana. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. São Paulo, vol. 15, núm. 3, p. 218-223, 2005. Disponível em: <<http://www.redalyc.org/pdf/470/4705312.pdf>>. Acesso em: 11 out. 2014.

SCHULTZ, T.P. GLASSER, W.G. Quantitative structural analysis of lignin by diffuse reflectance Fourier transform infrared spectrometry- **Holzforschung**. Vol. 40, 1986. Disponível em: << <http://www.degruyter.com/view/j/hfsg.1986.40.issue-2/hfsg.1986.40.2.93/hfsg.1986.40.2.93.xml>>>. Acessado em: 20 de jun. de 2015.

SCHAFHAUSER, Bruno H. **Estudo de Adsorção de Chumbo II em Lignina Modificada A Partir de Resíduo do Milho**. 2014. 58 f. Monografia (Bacharel em Engenharia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão – PR, 2014.

TAMANINI, Carolina; HAULY, Maria C. O. Resíduos agroindustriais para produção biotecnológica de xilitol. **Revista Semanal Ciências Agrárias**. Londrina, v. 25, n. 4, p. 315 - 330, dez. 2004. Disponível em: < <http://www.uel.br/revistas/uel/index.php/semagrarias/article/view/2258/1938> >. Acesso em: 19 dez. 2014.

TEJADO, A., PEÑA, C. LABIDI, J. ECHEVERRIA, J.M., MONDRAGON, I. Physico-chemical characterization of lignins from diferente sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis. **Bioresource Technology**. Vol. 98, 2007. Disponível em: <<
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852406002513>>>. Acessado em: 20 de jun. de 2015.

VIJAYARAGHAVAN, Krishnaswamy; PALANIVELU, Kandasamy; VELAN, Manickam, Crab shell-based biosorption technology for treatment of nickel-bearing electroplating industrial effluents, **Journal of Hazardous Material**, n. B119. Jan. 2005. Disponível em: <
http://www.researchgate.net/publication/7981098_Crab_shell-based_biosorption_technology_for_the_treatment_of_nickel-bearing_electroplating_industrial_effluents>. Acesso em: 22 out. 2014.

VOLESKY Bohumil. Detoxification of Metal-Bearing Effluents: Biosorption for the Next Century. **Hydrometallurgy**, v. 59. Março 2000. Disponível em: <
<http://biosorption.mcgill.ca/publication/PDFs/151-HMET%2701-59,203-16-NxtCentIBS,BV.pdf>> Acesso em: 22 out. de 2014.

WONG, Jon W., ALBRIGHT, Robert L., WANG, Nien-Hwa. Immobilized Metal Ion Affinity Chromatography (IMAC) Chemistry and Bioseparation Applications. **Separation & Purification Reviews**. Vol 20, 1991. Disponível em: <<
<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/03602549108021408?journalCode=lspr20>>>. Acessado em: 21 de jun. de 2015.

YASEMIN, Bulut, ZEKI, Tez. Removal of heavy metals from aqueous solutions by sawdust adsorption. **J. Environ. Sci.** pp. 160-166. Setem. 2007. Disponível em: <<
http://www.jesc.ac.cn/jesc_en/ch/reader/create_pdf.aspx?file_no=2007190206>>. Acessado em: 03 de jun. de 2015.

YAMUNA, R.T., NAMASIVAYAM, C. Color removal from aqueous solutions by biogás residual slurry. **Toxicological and Environmental Chemistry**, Vol. 38, 1993. Disponível em: <<
https://www.researchgate.net/publication/233438126_Color_removal_from_aqueous_solution_by_biogás_residual_slurry>>. Acessado em: 15 de jun. de 2015.

ANEXO A – Laudo Químico



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CCE/DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
LABORATÓRIO DE AGROQUÍMICA E MEIO-AMBIENTE

LAUDO QUIMICO

Solicitante: Prof. Dr. Nelson Consolin Filho

Endereço: Fundação de Apoio à Educação, Pesquisa e Desenvolvimento Científico Tecnológico da UTFPR-Campus Campo Mourão –PR.

RESULTADOS ANALÍTICOS

Análise (*)	Amostra (**)	Valores obtidos			
		g kg ⁻¹			
		Cu			
1	LFRT-5	2,707			
2	LFRT-10	2,879			
3	LFRT-15	2,692			
4	LFRT-30	2,866			
5	LFRT-60	2,994			
6	LFRT-120	2,817			
7	LFRT-240	2,692			
8	LFRT-480	2,459			
9	PALHA-5	0,723			
10	PALHA-10	0,983			
11	PALHA-15	1,074			
12	PALHA-30	1,367			
13	PALHA-60	1,267			
14	PALHA-120	1,170			
15	PALHA-240	1,504			
16	PALHA-480	1,303			

Estes resultados são válidos somente para as amostras analisadas.

(-) Elementos não analisados.

(*) Numeração do Laboratório de Agroquímica e Meio Ambiente(UEM).

(**) Caracterização da amostra pelo solicitante.

nd: elemento não detectado.

Metodologia utilizada: Espectrometria de Absorção Atômica, modalidade chama. Limites de detecção (LD) do método: Cu(LD=0,06mg L⁻¹); KEITH, L.H. compilation of EPA's Sampling and analysis methods. New York: Lewis Publishers.

Maringá, 23 de junho de 2015.

Prof. Dr. VITOR DE CINQUE ALMEIDA

Coordenador do Projeto

CRQ nº 09101282-9ª Região