

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CÂMPUS CAMPO MOURÃO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA AMBIENTAL
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL

BRUNO HENRIQUE SCHAFHAUSER

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DE CHUMBO II EM LIGNINA MODIFICADA
A PARTIR DO RESÍDUO DO MILHO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CAMPO MOURÃO

2014

BRUNO HENRIQUE SCHAFHAUSER

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DE CHUMBO II EM LIGNINA MODIFICADA
A PARTIR DO RESÍDUO DO MILHO**

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) apresentado à Coordenação de Engenharia Ambiental do Campus Campo Mourão da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), como requisito para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Nelson Consolin Filho

CAMPO MOURÃO

2014



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Campo Mourão
Diretoria de Graduação e Educação Profissional
Departamento Acadêmico de Ambiental - DAAMB
Curso de Engenharia Ambiental



TERMO DE APROVAÇÃO

ESTUDO DA ADSORÇÃO DE CHUMBO II EM LIGNINA MODIFICADA A PARTIR DO RESÍDUO DO MILHO

por

BRUNO HENRIQUE SCHAFHAUSER

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi apresentado em 07 de agosto de 2014 como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a banca examinadora considerou o trabalho APROVADO.

Prof. Dr. NELSON CONSOLI FILHO

Prof. Dra. SÔNIA BARBOSA DE LIMA

Prof. Dr. MARCILENE FERRARI BARRIQUELLO CONSOLIN

“O Termo de Aprovação assinado encontra-se na Coordenação do Curso de Engenharia Ambiental”.

AGRADECIMENTOS

A minha família, minha mãe, meu pai e meus irmãos pelo apoio incondicional, suporte e carinho ao longo dos anos de estudo, que apesar de longe de casa, sempre houve compreensão e suporte em todas as etapas de minha caminhada.

Gostaria de agradecer também o Prof. Dr. Nelson Consolin Filho pela amizade, paciência e incentivo na orientação e sugestões que vieram a tornar possível a realização deste trabalho.

Aos professores da Coordenação de Engenharia Ambiental que contribuíram para o aprendizado e para meu desenvolvimento tanto pessoal quanto profissional, durante esses anos de graduação.

Ao Departamento de Química da Universidade Estadual de Maringá (DQI – UEM), especialmente ao professor Vitor de Cinque de Almeida e a pós-graduanda Isis Pelegrini pela colaboração com a Espectrofotometria de Absorção Atômica.

A Thays R. Gonçalves pela colaboração, paciência e assiduidade durante a elaboração deste trabalho.

A minha companheira Mariana Benites por ter estado do meu lado nos momentos mais felizes e nos momentos mais tristes, ao longo destes anos de graduação, sempre com muito amor, paciência e apoio.

Aos amigos de faculdade e de moradia Diego, Júlio César, Thiago, Túlio, Gilberto, Renan, Matheus e Rodrigo entre outros pela amizade e companheirismo estando presente em todos os momentos difíceis e alegres desta jornada, e também pela contribuição em meu desenvolvimento científico e pessoal.

Agradecer também a Deus pela saúde e pela vida e a todos aqueles de que acompanham e contribuíram para a realização deste trabalho, tanto de forma direta quanto indireta.

RESUMO

SCHAFHAUSER, Bruno H. ESTUDO DA ADSORÇÃO DE CHUMBO II EM LIGNINA MODIFICADA A PARTIR DO RESÍDUO DO MILHO. 2014. 56 f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Coordenação de Engenharia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2014.

A utilização de metais pesados, principalmente no setor industrial, tem chamado a atenção quanto aos impactos gerados pela utilização de metais potencialmente tóxicos ao meio ambiente e saúde pública. Algumas espécies de metais pesados, quando lançados sem tratamento adequado podem contaminar o solo, o subsolo e os lençóis freáticos. A adsorção é um processo no qual uma substância (adsorvato) é aderida física ou quimicamente à superfície do componente adsorvente, e atualmente este processo pode ser visto como uma alternativa para a remoção de metais tóxicos de efluentes dos setores agroindustriais. Nesse contexto, este projeto visa realizar um estudo sobre a adsorção de Chumbo II (Pb II) em um polímero natural modificado (lignina) obtido a partir da palha de milho. O estudo foi dividido em duas partes: a primeira correspondente à obtenção e caracterização do adsorvente lignina fórmica reticulada (LFRT) e adsorvato (metal pesado), e a segunda composta pela adsorção entre o metal pesado e a LFRT. 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} Chumbo 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 e a eficiência da adsorção. 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 ($-\text{CH}_3\text{OH}$) na reação de reticulação da lignina. Os resultados obtidos com a adsorção atômica se mostraram satisfatórios revelando que a LFRT conseguiu, após 3 horas, atingir a saturação do sistema adsorptivo e remover 98,87% de Chumbo II da solução inicial. Embora necessite de estudos e pesquisas mais aprofundados, o resultado dos testes mostrou que o polímero adsorvente pode ser utilizado como um possível meio para remover metais pesados de efluentes agroindustriais.

Palavras-Chave: Adsorção. Metais Pesados. Chumbo II. Polímeros.

ABSTRACT

SCHAFHAUSER, Bruno H. STUDY OF ADSORPTION OF LEAD II IN LIGNIN MODIFIED FROM CORN WASTE. 2014. 56 f. Monograph (Work Completion of course) - Coordination of Environmental Engineering, Federal Technological University of Paraná. Campo Mourão, 2014.

The use of heavy metals, especially in the industrial sector, has attracted attention for the impacts generated by the use of potentially toxic metals to the environment and public health. Some species of heavy metals when launched without proper treatment can contaminate soil, subsoil and groundwater. 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 can be seen as an alternative to remove toxic metals from waste of agro-industrial sectors. In this context, this project aims to conduct a study about the adsorption of lead II (Pb II) on a modified natural polymer (lignin) obtained 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} lead 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 ($-\text{CH}_3\text{OH}$) on the crosslinking reaction of lignin. The results obtained with atomic adsorption proved satisfactory revealing that the LFRT achieved after 3 hours the saturation of the adsorptive system and it also could remove lead II 98,87% of the initial solution. Although requiring more extensive researches and studies, the test results showed that the adsorbent polymer can be used as a possible means to remove heavy metals from agro-industrial effluents.

Keywords: Adsorption. Heavy Metals. Lead II. Polymers.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura parcial da molécula de celulose formada por ligações de β -D-glicose.....	19
Figura 2 – Componentes da hemicelulose.	20
Figura 3 – Principais componentes da lignina.	21
Figura 4 – Estrutura proposta para macromolécula de lignina de Eucalipto.....	22
Figura 5 – Efeito do pré-tratamento nos materiais lignocelulósicos.	25
Figura 6 - Moinho de facas tipo willey da marca De Leo.	29
Figura 7 - Palha de milho após a passagem pelo moinho de facas.	29
Figura 8 - Extratores Soxhlet para extração de materiais solúveis na amostra de palha de milho.	30
Figura 9 – Recipiente plástico utilizado para reservar o polímero LFRT.	32
Figura 10 – Pastilha de KBr utilizada para caracterização do polímero LFRT.	33
Figura 11 – Recipiente utilizado para reservar a solução de Chumbo II após a adsorção com a LFRT.	35
Figura 12 – Espectro de absorbância da luz ultravioleta para o pH de 4,5.....	38
Figura 13 – Espectro de absorbância da luz ultravioleta para o pH de 5,8.....	38
Figura 14 – Espectro de infravermelho da lignina fórmica (LFOR).	41
Figura 15 - Espectro de infravermelho da lignina fórmica reticulada (LFRT).	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Concentração mínima de alguns metais pesados para o lançamento de efluentes e para potabilidade da água – conforme a legislação vigente de 2014. ...	17
Tabela 2 - Composição química parcial de resíduos agrícolas - 2004.....	19
Tabela 3 – Composição química detalhada da palha de milho.	23
Tabela 4 - Massa em gramas (g) e porcentagem (%) da amostra de palha de milho antes e após as extrações.	36
Tabela 5 - Resultados de absorvâncias da solução em contato com as amostras de lignina ($\lambda = 280$ nm).....	39
Tabela 6 – Valores de absorvância da luz ultravioleta no comprimento de onda de 280 nm para ligninas de amostras de Cana-De-Açúcar, Pinus e Eucalipto, em diferentes concentrações de ácido sulfúrico (H_2SO_4).	40
Tabela 7 – Adsorção de Pb^{+2} na palha de milho em diferentes tempos de contato entre os componentes.	44
Tabela 8 – Adsorção de Pb^{+2} no polímero LFRT em diferentes tempos de contato entre os componentes.	45

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Adsorção do Chumbo II nos adsorventes estudados em relação a porcentagem adsorvida.	45
Gráfico 2 – Adsorção do Chumbo II nos dos adsorventes estudados em relação a concentração final das soluções.....	46
Gráfico 3 – Adsorção do Chumbo II nos adsorventes estudados em relação a quantidade adsorvida (QA).	47

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

LFRO – Lignina fórmica

Pb II – Chumbo II

LDA – Lignina em detergente ácido

LPer – Lignina de Permanganato de potássio

LK – Lignina de Klason

LBrAc – Lignina brometo de acetila

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

Ca – Cálcio

Pb – Chumbo

Cd – Cádmió

Mg – Magnésio

Fe – Ferro

Mn – Manganês

Hg – Mercúrio

Cr – Cromo

Ni – Níquel

KBr – Brometo de Potássio

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	14
2.1 OBJETIVO GERAL.....	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3 REVISÃO DE LITERATURA	15
3.1 A ADSORÇÃO	15
3.2 METAIS PESADOS DISSOLVIDOS EM SOLUÇÃO – CHUMBO (Pb).....	16
3.3 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS – COM ÊNFASE À LIGNINA E A PALHA DE MILHO	18
3.4 OBTENÇÃO DA LIGNINA A PARTIR DOS MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS	24
3.5 ESPECTROSCOPIA NA REGIAO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL E DO INFRAVERMELHO DE LIGNINAS	26
4 MATERIAL E MÉTODOS	28
4.1 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA LIGNINA FÓRMICA RETICULADA A PARTIR DA PALHA DE MILHO	28
4.1.1 Pré-Tratamento da Amostra de Palha de Milho.....	28
4.1.2 Extração da Lignina por Polpação com Ácido Fórmico	30
4.1.3 Obtenção da Lignina Fórmica (LFOR).....	31
4.1.4 Reação de Reticulação da Lignina Fórmica e Aquisição da Lignina Fórmica Reticulada (LFRT).....	31
4.1.5 Teste de Solubilidade e Caracterização das Ligninas Fórmica (LFOR) e Lignina Fórmica Reticulada (LFRT).....	32
4.2 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE NITRATO DE CHUMBO II ($Pb(NO_3)_2$)	33
4.3 ADSORÇÃO DE CHUMBO II – Pb II.....	34
4.3.1 Estudo da Adsorção entre Adsorvente (LFRT) e Adsorvato (Pb II)	34
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1 ANÁLISE DO RENDIMENTO DA AMOSTRA DE LIGNINA FÓRMICA RETICULADA (LFRT)	36
5.2 ANÁLISE DA SOLUBILIDADE DA LFOR E DA LFRT COM AUXÍLIO DA ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA-VISÍVEL	37
5.3 ANÁLISE DA CARACTERIZAÇÃO DA LIGNINA FÓRMICA (LFOR) E DA LIGNINA FÓRMICA RETICULADA (LFRT).....	41
5.4 ANÁLISE DA ADSORÇÃO ENTRE OS ADSORVENTES (LFRT E PALHA DE MILHO) E ADSORVATO (CHUMBO II).....	44
6 CONCLUSÕES	49
REFERÊNCIAS	51

1 INTRODUÇÃO

O elevado crescimento populacional associado à constante evolução tecnológica, aumenta a necessidade de recursos naturais disponíveis e a geração de resíduos e poluentes tóxicos, responsáveis por intensificar a degradação ambiental. Diante deste fato, é notório o aumento da preocupação com a descontaminação dos recursos hídricos e a preocupação com a preservação de remanescentes naturais.

Dentre as atividades que geram impactos ambientais de forma negativa, as referentes ao setor agrícola e industrial destacam-se, já que modificam o uso e ocupação do solo alterando a qualidade ambiental da região (ARAÚJO; FILHO, 2010). Tais atividades podem gerar efluentes contendo poluentes e metais pesados, que ao alcançarem os corpos d'água, o solo ou a atmosfera são incorporados aos vegetais e animais da região, provocando graves intoxicações ao longo da cadeia alimentar, a poluição ambiental e prejuízos à saúde pública (PEREIRA; EBECKEN, 2009).

Na tentativa de solucionar o problema, foram criadas leis específicas para a proteção da saúde pública e a prevenção da degradação ambiental, como a portaria nº 518 do Ministério da Saúde que estabelece os procedimentos de controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade (Brasil, 2004); e também, as resoluções nº 357 e 430 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (BRASIL, 2005), que classificam os corpos hídricos e estabelecem condições e padrões necessários para o lançamento de efluentes.

Os tratamentos convencionais para a remoção de metais pesados envolvem uma série de processos físico-químicos de precipitação, de troca iônica, reações de oxidação/redução, filtração por membranas e osmose. A precipitação química, seguida pela sedimentação e filtração, é um dos tratamentos mais utilizados. Contudo esse método se mostra ineficiente, quando existe um grande volume de efluentes ou uma baixa concentração de metais pesados dissolvidos, e apresenta um baixo rendimento operacional e elevados custos dos procedimentos envolvidos (JIMENEZ; DAL BOSCO; CARVALHO, 2004).

A adsorção química é 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). A vantagem do método adsorativo sobre os outros tratamentos alternativos é a baixa geração de resíduos e a fácil recuperação dos metais adsorvidos no final do processo, além da possibilidade de reutilização do adsorvente (SPINELLI; LARANJEIRA; FÁVERE, 2005).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste projeto de pesquisa é realizar um estudo sobre a adsorção de Chumbo II (Pb II) em um polímero natural modificado (lignina fórmica reticulada), obtido a partir da palha de milho.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Objetiva-se, especificamente:

- Demonstrar a obtenção do adsorvente (lignina fórmica) a partir de materiais lignocelulósicos – palha de milho.
- Analisar a solubilidade e caracterização da lignina fórmica e lignina fórmica reticulada.
- Analisar a adsorção entre adsorvente e adsorvato.
- Avaliar a eficiência da adsorção.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 A ADSORÇÃO

A adsorção é um processo exotérmico, que pode ter um caráter físico (fisissorção) ou químico (quimissorção), na qual os componentes do adsorvato são transferidos, em fase líquida, para a superfície do adsorvente. Esta união ocorre devido à diferença de concentração entre o meio e a superfície do componente sólido (BORBA, 2006).

A fisissorção é regida, principalmente, por forças de Van der Waals ou forças eletrostáticas entre as moléculas do adsorvato e os átomos que compõem o adsorvente. No momento do contato, a energia residual resultante do desequilíbrio destas forças age na superfície da fase sólida, criando assim, um campo de força que atrai e aprisiona a molécula do poluente (COELHO, 2006).

Nesse processo as moléculas encontram-se fracamente ligadas à superfície e os calores de adsorção são baixos. Após o equilíbrio termodinâmico ser atingido, o soluto adsorvido apresenta uma pressão parcial igual à existente na fase fluida da reação, o que faz com que uma pequena alteração na pressão ou na temperatura torne a ligação reversível, e possibilita que o soluto seja removido do adsorvente (FOUST et al., 1982).

Já na quimissorção, há o envolvimento de interações químicas entre o composto adsorvido e o sólido adsorvente devido à troca ou compartilhamento de elétrons com elementos químicos, como complexos ou íons metálicos. Nesse caso, o calor de adsorção é da mesma ordem de grandeza dos calores de reações químicas, superiores a 25 Kcal.mol^{-1} , fazendo com que a ligação entre os elementos seja irreversível (MEZZARI, 2002).

Como todo processo adsorvativo envolve a troca iônica entre as moléculas, que permanecem agregadas à superfície de um sólido, para Borba (2006) quanto maior for a superfície reagente livre para o contato, maior será a quantidade de elementos adsorvidos e mais eficiente será o sistema.

Porém, a adsorção tem um ponto de saturação, ou seja, a ligação química entre os reagentes é finita e, no momento em que a reação atinge o equilíbrio

termodinâmico, a taxa adsorptiva torna-se nula e as ligações físicas entre os componentes cessam (CATELA, 2012).

Diante do exposto, a adsorção pode ser considerada como um processo alternativo de remoção de poluentes, demonstrado eficácia no tratamento de águas residuárias e na purificação de gases poluentes, podendo ser amplamente empregado nas indústrias, a fim de reduzir, nos efluentes, os níveis de substâncias nocivas ao ambiente (AHMARUZZAMAN; SHARMA, 2005).

3.2 METAIS PESADOS DISSOLVIDOS EM SOLUÇÃO – CHUMBO (Pb)

O termo “metal pesado” refere-se aos átomos que apresentam densidade superior a 6 g.cm^{-3} e constituem a parte central da Tabela Periódica, representados por elementos como o Chumbo (Pb), Mercúrio (Hg), Níquel (Ni), Cobre (Cu), entre outros, cuja presença em excesso está relacionada a problemas de poluição ambiental e toxicidade (SILVA, 2010). Dessa forma, águas residuárias contendo quantidades consideráveis de metais pesados, sem o tratamento adequado, colocam em perigo o meio ambiente e a saúde pública.

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).

De acordo com Fellenberg (1985), metais pesados presentes, de forma excessiva, nos corpos hídricos reduzem a capacidade autodepurativa das águas, devido à toxicidade exercida sobre os microorganismos responsáveis pela recuperação das águas, por meio da decomposição dos materiais orgânicos. Com a diminuição da autodepuração hídrica, existe um aumento na demanda bioquímica de oxigênio (DBO), caracterizando um processo de eutrofização.

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).

Ainda, alguns metais pesados são benéficos em pequenas concentrações para os microorganismos, plantas e animais. Contudo, acima de determinadas concentrações, devem ser vistos com 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 mínimas para os padrões de potabilidade e lançamento de efluentes de alguns metais pesados, conforma a Resolução n° 357 de 2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) e Portaria n° 518 de 2004 do Ministério da Saúde, estão representadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Concentração mínima 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, pois isto apresenta influência direta nas propriedades físico, química, na disponibilidade biológica e na toxicidade do elemento metálico (BUENO E CARVALHO, 2007).

Em se tratando do Chumbo, elemento do Grupo IV B da tabela periódica, com formas estáveis de oxidação como Pb²⁺ e Pb⁴⁺, é um metal maleável, resistente e

um mal condutor de eletricidade. No seu estado elementar apresenta-se em um aspecto azul acinzentado, com uma densidade de $11,29 \text{ g.cm}^{-3}$, ponto de fusão em 327°C e de ebulição a 1744°C (SILVA, 2010).

Esta espécie metálica possui uma ampla gama de aplicações e uso como a fabricação de tintas, pigmentos, baterias elétricas, munição, material de embalagem, canos, chapas, podendo servir também como proteção contra corrosão, revestimentos de cabos telefônicos e distribuição de energia elétrica (SILVA, 2000).

Estas atividades profissionais podem servir como fonte direta de contaminação por Chumbo, por meio do contato durante o processo produtivo ou manuseio de produtos que contenham o metal pesado. A contaminação pode ocorrer também por meio da ingestão de alimentos, ar ou água contaminados (SILVA, 2010).

Para Silva (2002) a intoxicação se manifesta por meio de sintomas como cegueira noturna, cólicas, excesso de urina, anemia, irritação excessiva e constipação. Níveis acima de $0,8 \text{ mg L}^{-1}$ de Chumbo no sangue já é considerado como sendo uma evidência de intoxicação.

3.3 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS – COM ÊNFASE À LIGNINA E A PALHA DE MILHO

Os subprodutos gerados na agricultura, como as palhas dos vegetais cultivados, são basicamente materiais lignocelulósicos secos, constituindo a maior fonte de carboidratos do mundo e geralmente apresentando uma composição química de 35-50% de celulose, 20-35% de hemicelulose, 10-25% de lignina e uma pequena quantidade de cinzas e extrativos. Tal composição pode variar em função do tipo e da espécie vegetal analisada (SANTOS et al, 2012).

A Tabela 2 representa a composição química parcial dos principais resíduos lignocelulósicos produzidos no Brasil.

Tabela 2 - 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).

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).

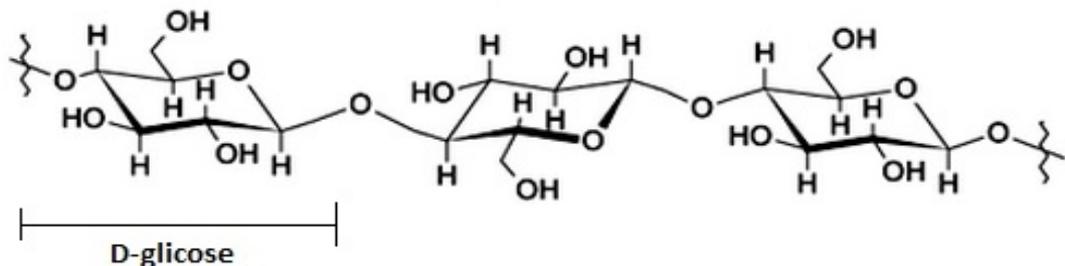


Figura 1 – Estrutura parcial da molécula de celulose formada por ligações de β -D-glicose.
Fonte: Adaptado de MORAIS; NASCIMENTO; MELO (2005).

A hemicelulose ou poliose também é uma macromolécula, mas composta por polissacarídeos de pentoses e hexoses complexos como a β -D-glucose, α -D-galactose, β -D-manose, β -D-xilose, L-arabinose, e ainda alguns ácidos hexurônicos como β -D-glucurônico, α -D-4-O-metilglucurônico e α -D-galacturânico (Figura 2). A estrutura da fração hemicelulósica apresenta ramificações que interagem facilmente

com a celulose, dando estabilidade e flexibilidade ao agregado (SANTOS et al, 2012).

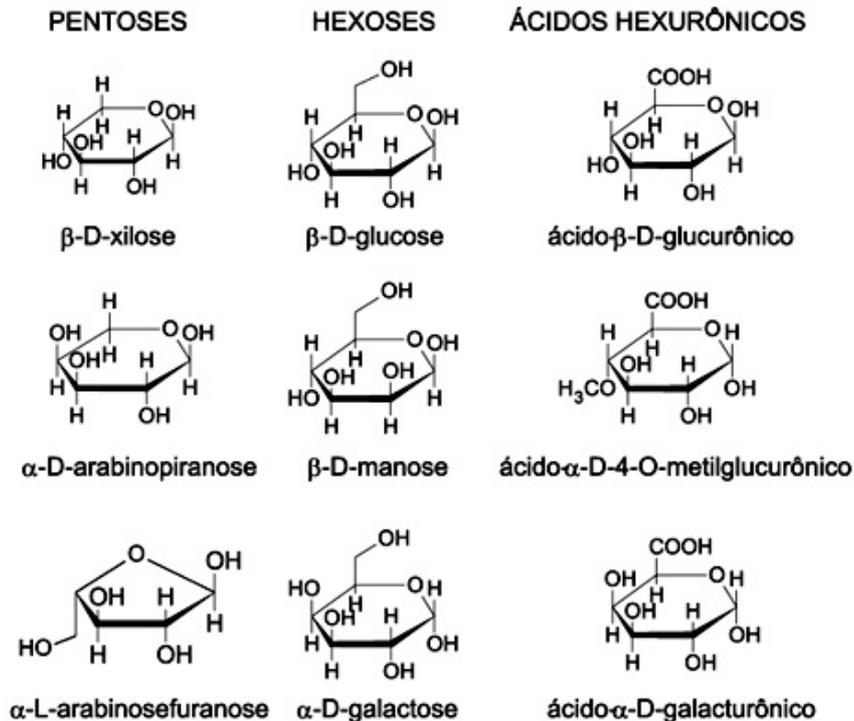


Figura 2 – Componentes da hemicelulose.
Fonte: MORAIS; NASCIMENTO; MELO (2005).

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.

Mas uma diferença interessante para a celulose, é que a hemicelulose possui baixa massa molecular, ou seja, baixo grau de polimerização e não contém uma região cristalina, apenas regiões amorfas, o que a torna mais suscetível à hidrólise química (SUN; CHENG, 2005).

Já a lignina, é um componente lignocelulósico cuja abundância pode variar de 15 a 30 % dependendo da espécie vegetal, representando um dos maiores estoques de carbono/energia da natureza, não estando presente apenas em fungos, algas e líquens não lignificados, além dos vegetais. É obtido em larga escala mundial como subproduto da indústria de polpação, cujo principal aproveitamento é a fonte de energia por meio de sua queima em caldeiras de recuperação (SANTOS, 2008).

Na visão de Silva (2005), essa fração lignocelulósica é uma molécula amorfa, altamente complexa que confere firmeza e rigidez ao conjunto de fibras da celulose, dificultando o acesso à mesma, e por isso, representando um desafio na área da hidrólise. Para o autor este componente também é um polímero de composição química complexa, composto pela reação entre os monômeros de álcool cumárico, álcool coniferílico e o álcool sinapílico, (Figura 3).

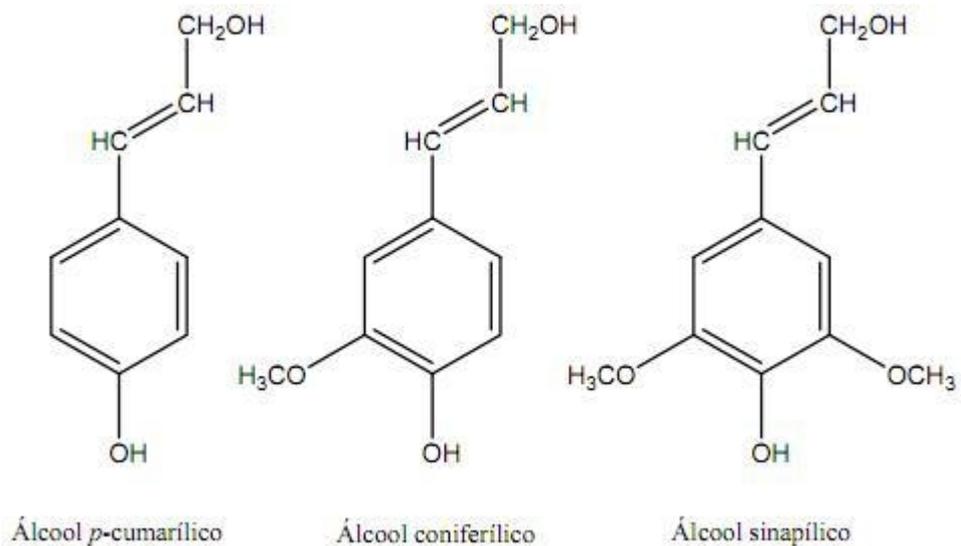


Figura 3 – Principais componentes da lignina.
 Fonte: Adaptado de GURGEL (2007).

A lignina apresenta uma estrutura molecular tridimensional que pode variar de acordo com a localização no próprio vegetal, podendo haver fatores fotoquímicos que podem afetar a quantidade relativa da ocorrência, da formação no tecido vegetal e da composição estrutural da molécula (ROWELL; PETTERSEN; TSHABALALA, 2005).

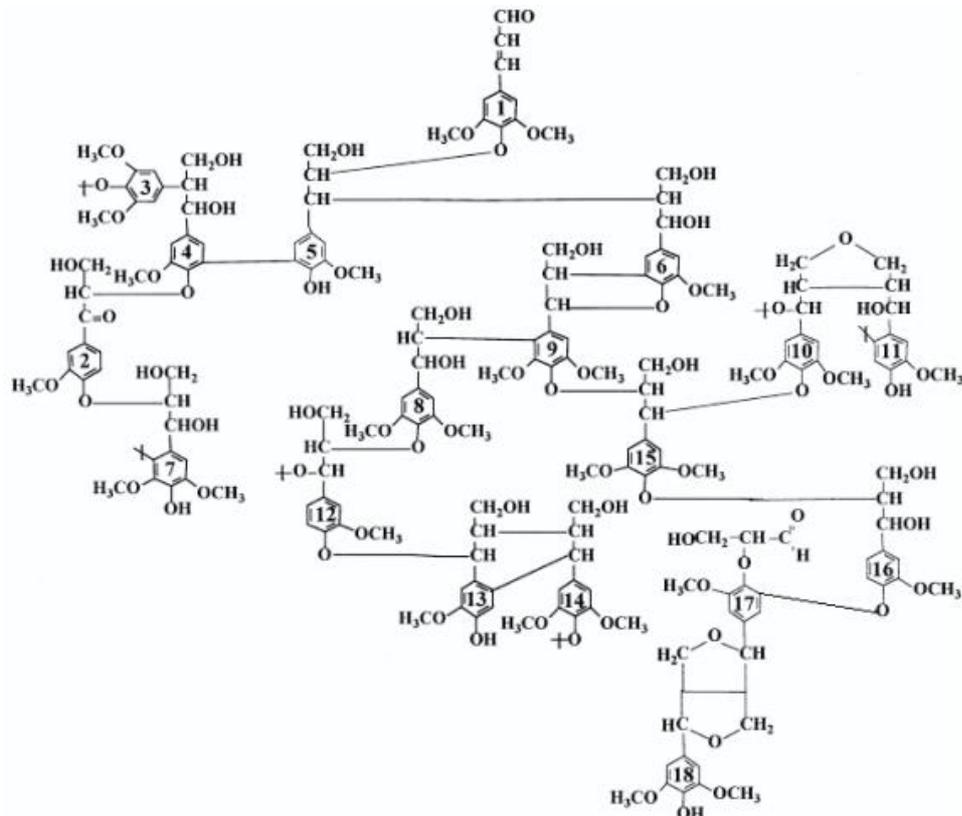


Figura 4 – Estrutura proposta para macromolécula de lignina de Eucalipto.
 Fonte: PILÓ-VELOSO; NASCIMENTO; MORAIS (1993).

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 Marabezi (2009) o comportamento químico da molécula é regido, principalmente, pela presença de diferentes grupos funcionais presentes na molécula como éteres alifáticos e aromáticos, álcoois alifáticos e benzílicos, fenóis e uma menor proporção de grupos carbonila. Enquanto que o comportamento estrutural (espectral) é resultado da variação nas razões entre as quantidades de grupos H (Hdroxifenila), G (Guaiacila) e S (Siringila).

Para Piló-Veloso, Nascimento e Morais (1993) as características físicas e químicas da molécula conferem resistência às forças de compressão e rigidez à parede celular, e assim, gerando uma estrutura resistente ao impacto, compressão e quebra. Por isso, existem diferentes métodos de isolamento e extração de ligninas, porém nenhum permite a obtenção na forma como se encontram no vegetal, devido a interferência entre o procedimento de isolamento químico e a estrutura das

ligninas in situ. Sendo assim, um bom método de isolamento deve eliminar os extrativos presentes no material lignocelulósico e não ser drástico, para se evitar alterações na natureza química do polímero.

Outra barreira encontrada em estudos com a lignina é sua solubilidade em água, com isso, pesquisas envolvendo esta molécula necessitam de um meio de torná-la insolúvel em H₂O. Um método estudado por Consolin-Filho (2003), para este fim, é a realização de uma reação de reticulação na estrutura do polímero com o uso de formaldeído (CH₂O), e dessa forma, compactando a estrutura da mesma e unindo, por meio de grupos metileno (-CH₂-), os anéis aromáticos presentes na lignina formando uma barreira à solvatação da água.

Por fim, o milho (*Zea mays L.*), é originário do México e constituía-se como parte da alimentação básica de civilizações como Maias, Astecas e Incas. O cereal teve sua expansão mundial por meio das grandes navegações, sendo hoje é cultivado e consumido tanto como alimento humano quanto animal (TEICHMANN, 2012).

A composição química detalhada da palha de milho segundo estudo realizado por Salazar, Silva e Silva (2005), é apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 – Composição química detalhada da palha de milho.

Componentes	Porcentagem (%)
Lignina Solúvel	5,35
Lignina Insolúvel	8,79
Lignina Total (substâncias fenólicas)	14,14
Holocelulose (carboidratos)	57,49
Celulose	41,18
Hemicelulose	16,31
Extrativos	28,53
Cinzas	1,52
Umidade	12,96

Fonte: SALAZAR; SILVA; SILVA (2005).

Os autores destacam ainda, que não são encontrados valores fixos para cada análise, e sim uma faixa onde os valores oscilam. O que pode ser explicado pelos diferentes fatores aos quais cada espécie pode ser submetida como as variações climáticas, pH de solo, quantidade de matéria orgânica, umidade do solo entre outros.

O grão do milho merece destaque dentre os materiais lignocelulósicos, pois é um dos principais cereais cultivados no mundo. O Brasil, com 6 a 7 %, ocupa o terceiro lugar em produção mundial, sendo nacionalmente cultivado em duas épocas de plantio. Os plantios de verão, ou primeira safra, são realizados durante o período chuvoso, já o plantio do milho safrinha ou milho de sequeiro, tem seu cultivo em fevereiro ou março ocorrendo predominantemente na região Centro-Oeste e nos estados do Paraná e São Paulo (EMBRAPA, 2013).

3.4 OBTENÇÃO DA LIGNINA A PARTIR DOS MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS

A extração ou isolamento da lignina, a partir de materiais vegetais, necessita um preparo da amostra livres de extrativos, para evitar que estes sejam extraídos juntos com a lignina e também reduzir a possibilidade de ocorrer problemas de interferência entre a lignina (*in situ*) e outros fenólicos solúveis (CURVELO, 1992).

Para a utilização de componentes dos materiais lignocelulósicos como substrato em processos biotecnológicos é imprescindível a aplicação de métodos de hidrólise à estes materiais, a fim de tornar os componentes, como a lignina, disponíveis (TEIXEIRA et al., 2009). Para isto, se tornam necessários uma etapa de pré-tratamento e posterior tratamento do material lignocelulósico para que haja uma diminuição na recalcitrância do mesmo e aumentando o rendimento na obtenção de determinado componente (LORENCINI, 2013) (Figura 5).

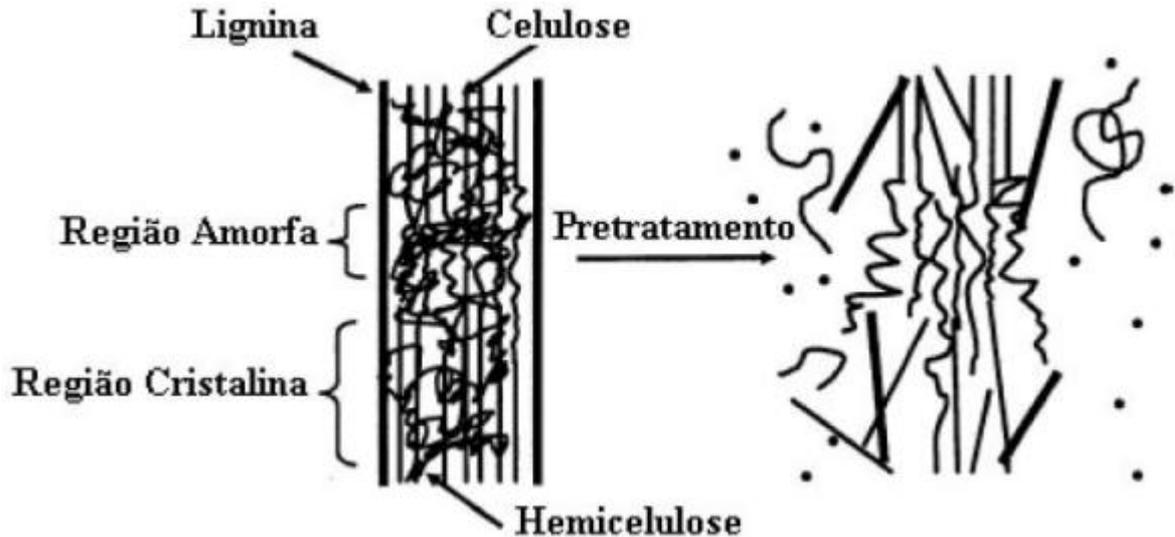


Figura 5 – Efeito do pré-tratamento nos materiais lignocelulósicos.
 Fonte: Adaptado de MOISER et al. (2005).

Existem diversos métodos de pré-tratamento para estes materiais, mas destacam-se os físicos, biológicos e os químicos que podem ou não estar associado entre si. Para Taherzadeh e Karimi (2008) os pré-tratamentos físicos consistem na utilização de irradiação ou na redução do tamanho da partícula por meio da moagem e peneiração, e assim, aumentando a área superficial do material.

Os principais pré-tratamentos químicos envolvem aqueles catalisados por ácidos, onde a camada de hemicelulose é hidrolisada, e por bases alcalinas ou oxidativas onde parte da lignina é removida enquanto que a hemicelulose precisa ser hidrolisada por meio de enzimas específicas (OGEDA; PETRI, 2010).

Já para os pré-tratamentos biológicos, os mesmos autores destacam que, usualmente são utilizados alguns fungos e bactérias (actinomicetes) que durante o processo secretam enzimas extracelulares, como lignina peroxidases e lactases, que ajudam a remover a lignina da matriz lignocelulósica.

Estes métodos de pré-tratamentos diferem nos tipos de agentes catalisadores utilizados e, dessa forma, nos mecanismos responsáveis pelas alterações estruturais e químicas da parede celular. Por isso, a escolha do pré-tratamento ideal deve contemplar à minimização da degradação dos componentes relevantes ao estudo (LORENCINI, 2013).

Cabe ressaltar que, embora existam diversas maneiras de se extrair a lignina dos vegetais, deve-se levar em consideração que o componente resultante dessas

extrações pode ser diferente, em sua estrutura física, das ligninas presentes nas plantas das quais se originaram (CURVELO, 1992).

3.5 ESPECTROSCOPIA NA REGIAO 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 para ligninas apresenta 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 Faísco (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.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Este projeto de pesquisa está inserido na linha de pesquisa em química analítica, subárea análises de traços no meio ambiente, da Coordenação de Engenharia Ambiental (COEAM) e Coordenação de Licenciatura em Química (COLIQ) do campus de Campo Mourão – PR, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

O estudo é dividido em duas partes: a primeira correspondente à obtenção e caracterização do polímero adsorvente (lignina) e adsorvato (metal pesado); e a segunda composta pela adsorção entre adsorvente e adsorvato.

4.1 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA LIGNINA FÓRMICA RETICULADA A PARTIR DA PALHA DE MILHO

Para a obtenção e preparação do adsorvente adotou-se a metodologia proposta por Browning (1967), referente à extração da lignina a partir de materiais lignocelulósicos. Como produto final espera-se a lignina fórmica reticulada (LFRT), obtida a partir dos resíduos do grão de milho.

4.1.1 Pré-Tratamento da Amostra de Palha de Milho

As amostras de palha de milho foram coletadas diretamente do solo após a colheita do grão, mediante a autorização do proprietário, em fazendas da região rural de Campo Mourão que adotam a técnica do plantio direto.

Em seguida aplicou-se um pré-tratamento físico onde 30 gramas da palha de milho foram moídas em laboratório com auxílio de um moinho de facas em peneiras de tamanho de 100 mesh (furos por polegada), e dessa forma, adquirindo partículas com aproximadamente 0,147mm de diâmetro (Figuras 6 e 7).



Figura 6 - Moinho de facas tipo willey da marca De Leo.



Figura 7 - Palha de milho após a passagem pelo moinho de facas.

A amostra da palha de milho moída passou então por um processo de lavagem com 3 litros de água destilada e em seguida, encaminhada para o processo de remoção dos extrativos solúveis nos solventes utilizados, primeiramente com o n-hexano (C_6H_{14}), a seguir etanol (C_2H_6O) e finalizando a extração com água (H_2O). Todos os processos extrativos ocorreram em um extrator Soxhlet, até que o solvente ficasse incolor, sendo reservados 12 horas para o n-hexano, 24 horas para o álcool e 80 horas para água.



Figura 8 - Extratores Soxhlet para extração de materiais solúveis na amostra de palha de milho.

4.1.2 Extração da Lignina por Polpação com Ácido Fórmico

A polpa resultante da etapa de pré-tratamento foi retirada do aparelho Soxhlet e deixando em dessecador até a evaporação completa dos solventes. Em seguida teve início a fase ácida de extração da lignina por meio da polpação com ácido fórmico, onde 10 gramas da palha de milho resultante do processo anterior foram adicionados a 115 mL de ácido fórmico (CH_2O_2) 80%. O restante da palha de milho foi reservada para estudos futuros.

A extração da lignina foi realizada em um balão de fundo redondo, utilizando-se como ativador ácido clorídrico (HCl) 1,00%, que foi adicionado após a mistura ter alcançado a temperatura de refluxo de 180°C , com o processamento da reação em um período de 3 horas.

Por fim, filtrou-se a mistura reacional em um funil de Buchner em papel de filtro qualitativo, separando-se a polpa (celulose) do licor. Em seguida lavou-se a polpa com ácido fórmico (80%), para retirar a lignina que, por ventura, manteve-se aderida nas fibras da polpa. O filtrado resultante desta etapa foi reservado para a obtenção da lignina fórmica (LFOR).

4.1.3 Obtenção da Lignina Fórmica (LFOR)

O filtrado obtido (licor) no procedimento anterior foi concentrado em um rotaevaporador, por 50 minutos, até a obtenção de um líquido viscoso, o qual foi adicionado gota a gota, com um agitador magnético, num béquer contendo 0,9L de água destilada à temperatura ambiente. Como a lignina fórmica (LFOR) é insolúvel em água, esta se precipita ao final do processo.

A lignina precipitada foi então centrifugada a 5000 rotações e em seguida, lavada com 1,0 L de água destilada e deionizada até pH neutro. O material centrifugado foi seco em estufa a 60°C, por um período de 24 horas, até que a lignina se manteve em peso constante. Por fim, a lignina fórmica (LFOR) adquirida neste processo foi moída, pesada e reservada para posterior análise e obtenção da lignina fórmica reticulada (LFRT).

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

Para a aquisição da LFRT, a lignina fórmica (LFOR) obtida anteriormente foi dissolvida em uma solução reagente de 10,0 mL de formaldeído 40% com 5,0 mL de ácido clorídrico (HCl) 37%, mantida sob refluxo durante 30 minutos em balão de fundo chato com agitação e aquecimento até o ponto de ebulição da mistura. A seguir a lignina fórmica reticulada foi filtrada em funil de vidro sintetizado de porosidade 40-60 µm. Por fim, secou-se a LFRT em estufa à 60°C, por 24 horas, até a nula variação do peso da amostra.

O polímero obtido foi então reservado em recipiente plástico esterilizado até o momento de aplicação dos testes adsorptivos (Figura 9).



Figura 9 – Recipiente plástico utilizado para reservar o polímero LFRT.

4.1.5 Teste de Solubilidade e Caracterização das Ligninas Fórmica (LFOR) e Lignina Fórmica Reticulada (LFRT)

As amostras de lignina fórmica (LFOR) e lignina fórmica reticulada (LFRT) foram colocadas em contato com soluções de diferentes pHs (4,5 e 5,8) em uma proporção de 50 mg de material para 25 mL de solução, sendo estes pHs ajustados com soluções de ácido clorídrico (HCl) com concentração de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

A fim de comparação foi relacionada a solubilidade com a respectiva absorvância das amostras na região do ultravioleta do espectro eletromagnético. Sendo assim, mediu-se em espectrofotômetro de ultravioleta-visível (Aparelho Shimadzu modelo UV-3600) as absorvâncias da luz ultravioleta (UV) no comprimento de 340-200 nanômetros (nm) para as ligninas obtidas.

As amostras de LFOR e LFRT foram também caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho (IV) por transformada de Fourier - FTIR

(Aparelho Shimadzu modelo IRAffinity – 1S), onde utilizou-se a técnica de pastilha de KBr, na proporção de aproximadamente 1,0 mg de lignina para 100,00 mg de KBr, sendo o material submetido a vácuo e pressão de 5 Kg/cm² (Figura 10).

Com isso, foram gerados espectros que refletem a absorbância da LFOR e da LFRT em função do número de onda específico para o IV (4000 a 400 cm⁻¹) e para o comprimento de onda do ultravioleta (340-200 nm), tornando possível uma análise qualitativa das amostras das ligninas obtidas.



Figura 10 – Pastilha de KBr utilizada para caracterização do polímero LFRT.

4.2 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE NITRATO DE CHUMBO II (Pb(NO₃)₂)

Para a obtenção da solução de Chumbo II (Pb⁺²) pesou-se 1,0 g do sal de Nitrato de Chumbo II (Pb(NO₃)₂) e dissolveu-se em 1,0 L de água destilada adquirindo uma solução piloto de 1.000,00 mg L⁻¹. Desta solução foram retirados 10,0 mL, sendo novamente dissolvido em 1,0 L de água destilada para se obter uma solução de 10,0 mg L⁻¹ de Pb⁺², que foi utilizada para a aplicação da adsorção.

As soluções do metal pesado foram obtidas em balão volumétrico de 1000 mL de volume e, posteriormente, reservados em frascos de vidro devidamente limpos e esterilizados.

Com isso, os testes adsorptivos entre a LFRT e o Chumbo II (Pb II) foram aplicados, possibilitando, dessa forma, a análise da interação entre adsorvente e adsorvato e a avaliação da eficiência da mesma.

4.3 ADSORÇÃO DE CHUMBO II – Pb II

4.3.1 Estudo da Adsorção entre Adsorvente (LFRT) e Adsorvato (Pb II)

O estudo da adsorção do Chumbo II pela LFRT foi realizado mantendo a massa inicial de adsorvente, concentração inicial de íons Pb^{+2} e pH da solução constante e variando apenas o tempo de contato entre os materiais e a solução, a fim de, determinar o tempo de saturação da adsorção entre o metal pesado e o adsorvente.

Foram realizados testes adsorptivos tanto com a palha de milho moída, após a remoção dos extrativos em extrator Soxhlet, e com o polímero LFRT obtido. Optou-se em realizar a adsorção também com a palha de milho para comparar a eficiência e o poder de adsorção da lignina fórmica reticulada.

Os testes ocorreram em recipientes plásticos esterilizados onde 25 mL da solução aquosa de Chumbo II (10 mgL^{-1}), em pH aquoso (aproximadamente 6,5), permaneceu em contato com os adsorventes (LFRT e palha de milho). A quantidade de adsorvente utilizado em cada teste foi 0,05 g (50 mg). As adsorções ocorreram em temperatura ambiente (aproximadamente $25 \text{ }^\circ\text{C}$) e em duplicata com agitação ocasional (duas vezes ao dia).

Os recipientes plásticos foram retirados em intervalos de tempo específicos, de 15 e 30 minutos e de 1, 3, 6, 12, 24 e 48 horas, e o conteúdo filtrado a seguir em filtro de vidro poroso para separar o adsorvente da solução de metal pesado. A lignina filtrada foi seca em estufa a 55°C por 24 horas até a perda total da umidade.

Por fim, as soluções sobrenadantes foram reservadas em frascos de vidros (Figura 11) para posterior determinação da concentração final de Chumbo II por espectrofotometria de absorção atômica (EAA). Com isso, pode-se quantificar a eficiência da adsorção do Pb II na LFRT por meio da diferença entre a concentração

inicial da solução ($10,0 \text{ mgL}^{-1}$ de Pb^{+2}) e a concentração final das soluções nos diferentes tempos estudados, assim como, determinar o tempo em que ocorre a saturação do sistema adsortivo. As análises da concentração dos cátions metálicos nas soluções em estudo foram realizadas utilizando o instrumento Perkin Elmer modelo AAAnalyst 200.



Figura 11 – Recipiente utilizado para reservar a solução de Chumbo II após a adsorção com a LFRT.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISE DO RENDIMENTO DA AMOSTRA DE LIGNINA FÓRMICA RETICULADA (LFRT)

As amostras de palha de milho passaram por um processo de remoção de extrativos, utilizando-se os solventes n-hexano, álcool etílico e água, perdendo assim, uma pequena quantidade de sua massa em gramas após este processo.

A sequência dos extratores utilizados, assim como a quantidade e porcentagem de extrativos retirados em cada etapa são descritos na Tabela 4.

Tabela 4 - Massa em gramas (g) e porcentagem (%) da amostra de palha de milho antes e após as extrações.

Amostra de palha de milho	Amostra inicial, antes da extração.	Após a extração com n-hexano (C ₆ H ₁₄).	Após a extração com álcool etílico (C ₂ H ₆ O).	Após a extração com água (H ₂ O).
Massa da amostra (g)	30,00	29,4201	27,8387	20,9552
Porcentagem (%) de extrativos removidos na amostra	0	1,93	7,20	30,15

Pode-se observar que após a passagem pelos três processos de remoção de extrativos, houve uma redução de 9,0448g na massa total da amostra representando 30,15% de extração de substâncias indesejáveis em relação à amostra inicial. A extração com água foi a que apresentou o melhor resultado, tendo extraído 6,8835g em relação à massa resultante da extração anterior, o que pode ter ocorrido devido a maior parte das substâncias serem solúveis em água.

Já os solventes n-hexano e etanol apresentaram uma participação pouco significativa na extração, 0,5799g e 2,1613g respectivamente, representando 1,93% e 7,20% de remoção de extrativos em relação à massa inicial da amostra, sendo explicado pela baixa solubilidade dos extrativos nestes solventes.

O processo de remoção de extrativos do material adsorvente é uma etapa importante quando se pretende adsorver metais pesados em solução aquosa,

principalmente pela extração da hemicelulose que é solúvel em água, e se não for devidamente removida pode, no momento da adsorção, solubilizar na solução e interagir com os íons do metal pesado complexando-o, e dessa forma, comprometendo o resultado final da adsorção.

Ao final de todo o processo de obtenção e reticulação da lignina fórmica, o rendimento total obtido foi de 22,79% de lignina fórmica reticulada, aproximadamente 2,28 gramas de LFRT em relação as 10,00 gramas iniciais da palha de milho após a remoção dos extrativos. Este rendimento poder ser considerado satisfatório, tendo em vista que, para cada teste de adsorção de Chumbo II estudado foram utilizados apenas 0,05 g de LFRT.

Em um estudo de obtenção de lignina a partir de amostras de alfafa, por meio de extração alcoólica (lignina nativa de Brauns), os autores Fukushima, Dehority e Loerch (1991) obtiveram um rendimento de menos de 1,0% da matéria seca. Já Curvelo, Oliveira e Rossini (1989) ao empregarem diversos solventes para extrair a lignina da madeira *Pinus caribaea hondurensis* (Pinho caribenho), encontraram um rendimento na faixa de 2,0 a 6,6% em relação ao peso seco da madeira.

O rendimento observado neste estudo pode ter ocorrido devido a utilização do ácido clorídrico como catalisador na extração da LFOR. De acordo com Balogh, Curvelo e Groote (1989) o rendimento também apresentou uma melhora, indo para a faixa de 1,1 a 24,4%, quando a extração da lignina a partir do Pinus foi catalisada por um ácido mineral.

Resultados semelhantes foram também registrado por Fukushima et al (2000) ao extraírem a lignina brometo de acetila (LBrAc), da parede celular de plantas forrageiras em diferentes estágios de maturidade, obtendo um rendimento entre 1,1 a 25,6% em relação ao peso total da planta.

5.2 ANÁLISE DA SOLUBILIDADE DA LFOR E DA LFRT COM AUXÍLIO DA ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA/VISÍVEL

Foram realizados testes de solubilidade das amostras de lignina fórmica e lignina fórmica reticulada em solução aquosa de ácido clorídrico ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$), nos

pHs 4,5 e 5,8, medindo a absorbância da solução na região do ultravioleta (UV) (Figuras 12 e 13).

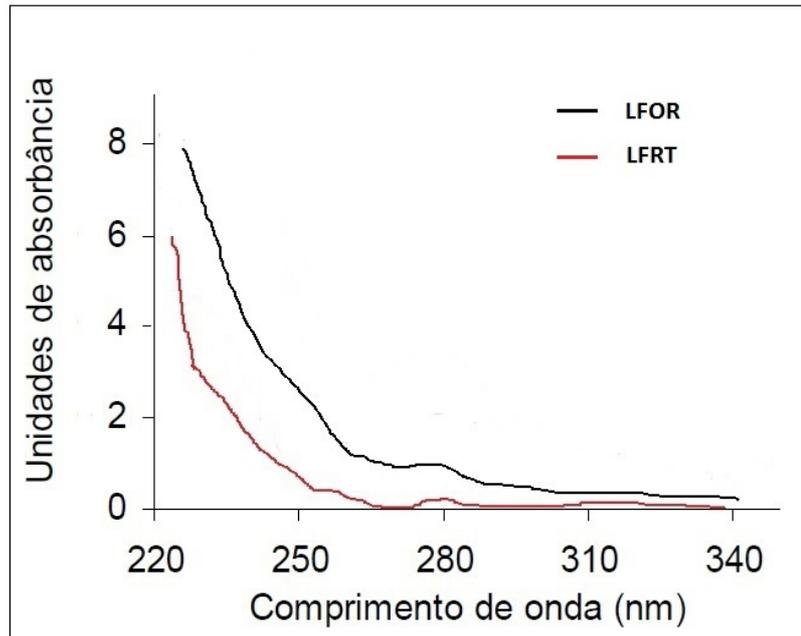


Figura 12 – Espectro de absorbância da luz ultravioleta para o pH de 4,5.

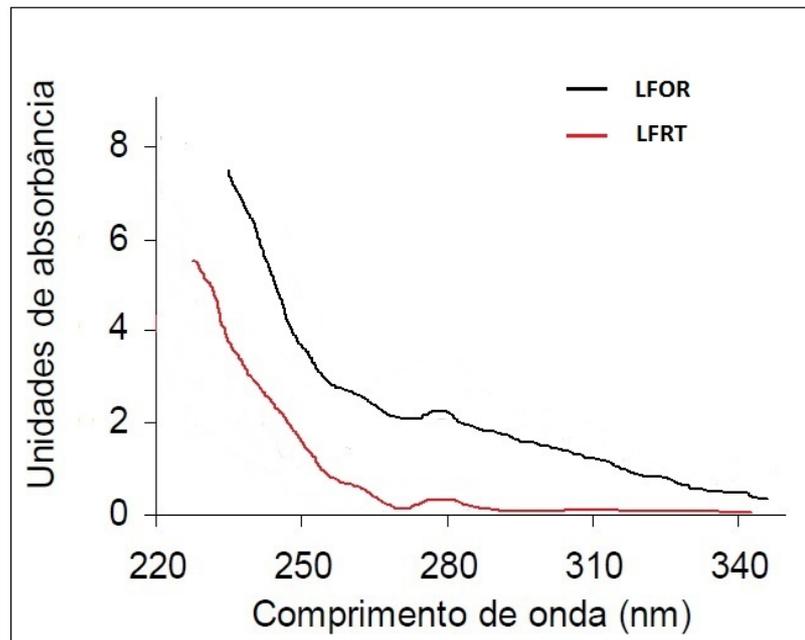


Figura 13 – Espectro de absorbância da luz ultravioleta para o pH de 5,8.

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 5 representa os valores de absorbâncias da luz ultravioleta, no comprimento de onda de 280 nanômetros (nm), no pHs testados para a LFRT e LFOR.

Tabela 5 - Resultados de absorbâncias da solução em contato com as amostras de lignina ($\lambda = 280$ nm).

Palha de Milho	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

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 280nm, se comparado com a LFOR, o que indica que esta amostra foi menos solúvel nos meios estudados.

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 introdução de grupos metílicos aos anéis aromáticos de uma molécula, provoca um impedimento estérico na ação da água sobre esta.

Em um estudo para estimar os teores de lignina na parede celular de culturas de aveia em diferentes estágios de maturação, Lacerda (2001) encontrou valores de absorbância da luz ultravioleta na faixa entre 0,846 a 1,066. Neste estudo a autora mensurou o teor das ligninas por meio de métodos analíticos como a lignina em detergente ácido (LDA), a lignina permanganato de potássio (LPer), lignina de Klason (LK) e a Lignina Solúvel em Brometo de Acetila (LBrAc).

Já Marabezi (2009), analisou a absorbância na região do UV de lignina da palha, bagaço, fibra e medula da cana-de-açúcar, assim como a lignina do *Pinus*

taeda (Pinus) e *Eucalyptus grandis* (Eucalipto), em solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) com diferentes concentrações.

Os valores de absorvância da luz ultravioleta, no comprimento de onda de 280 nm e em soluções de ácido sulfúrico, para amostras de lignina dos componentes de cana-de-açúcar e também para amostras de madeira de Pinus e Eucalipto estão demonstrados na Tabela 6 (MARABEZI, 2009).

Tabela 6 – Valores de absorvância da luz ultravioleta no comprimento de onda de 280 nm para ligninas de amostras de Cana-De-Açúcar, Pinus e Eucalipto, em diferentes concentrações de ácido sulfúrico (H_2SO_4).

Amostras	Fibra de Cana-de-açúcar	Medula de cana-de-açúcar	Palha de cana-de-açúcar	Bagaço de cana-de-açúcar	<i>Pinus taeda</i> (Pinus)	<i>Eucalypto grandis</i> (Eucalipto)
H_2SO_4 -60%	0,25	0,26	0,47	0,40	0,14	0,32
H_2SO_4 -65%	0,42	0,43	0,49	0,38	0,11	0,32
H_2SO_4 -70%	0,34	0,34	0,36	0,39	0,13	0,29
H_2SO_4 -80%	0,77	0,72	0,69	0,70	0,17	0,48

Fonte: MARABEZI (2009).

Segundo a autora, a absorvância na região do ultravioleta aumenta junto com o aumento da concentração do ácido. Sendo que, para as ligninas obtidas a partir da cana-de-açúcar, os máximos de absorção do UV estão entre 275 e 277 nm, e para as ligninas obtidas das amostras de Pinus e Eucalipto valores máximos foram encontrados entre 280 e 277 nm.

Quanto à solubilidade, teores de lignina solúvel para as frações de cana-de-açúcar diminuem com o aumento da concentração de ácido sulfúrico, o que pode ser justificado, pois, em concentrações maiores de H_2SO_4 a condensação da lignina ocorrerá em maior extensão (MARABEZI, 2009).

Em relação aos valores obtidos no presente estudo observou-se que mesmo com testes em dois valores de pH, a absorvância da luz ultravioleta e a solubilidade aumentam conforme a elevação do pH, e que a lignina fórmica apresentou-se mais solúvel que a LFRT. Com isso, pode-se comprovar que a reticulação sofrida pela LFOR durante o tratamento químico com ácido clorídrico e formaldeído foi efetiva, tornando a LFRT mais insolúvel em água, o que é relevante, pois como trabalhamos

em meio aquoso para os estudos de adsorção de Pb^{+2} o adsorvente utilizado deve apresentar-se pouco solúvel neste meio.

5.3 ANÁLISE DA CARACTERIZAÇÃO DA LIGNINA FÓRMICA (LFOR) E DA LIGNINA FÓRMICA RETICULADA (LFRT)

As amostras de lignina fórmica (LFOR) e de lignina fórmica reticulada (LFRT) foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho (IV) gerando espectros de absorbância do IV por número de onda no intervalo 4000 a 400 cm^{-1} , para que fosse possível uma verificação da mudança estrutural sofrida pela LFRT devido à introdução de novas funções (Figuras 14 e 15).

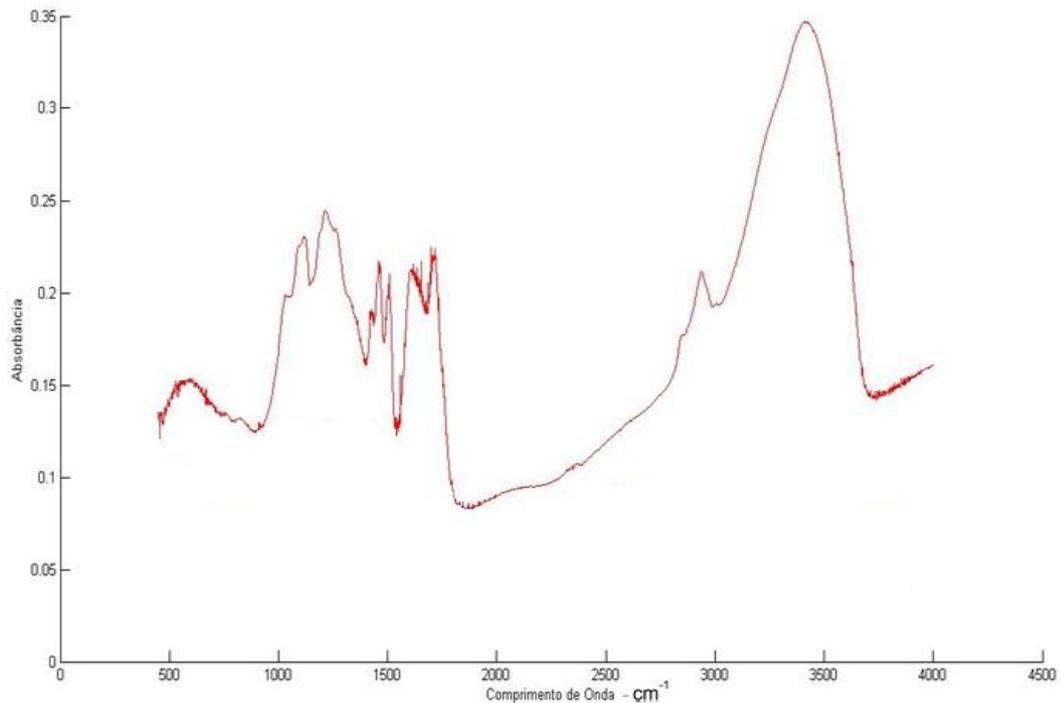


Figura 14 – Espectro de infravermelho da lignina fórmica (LFOR).

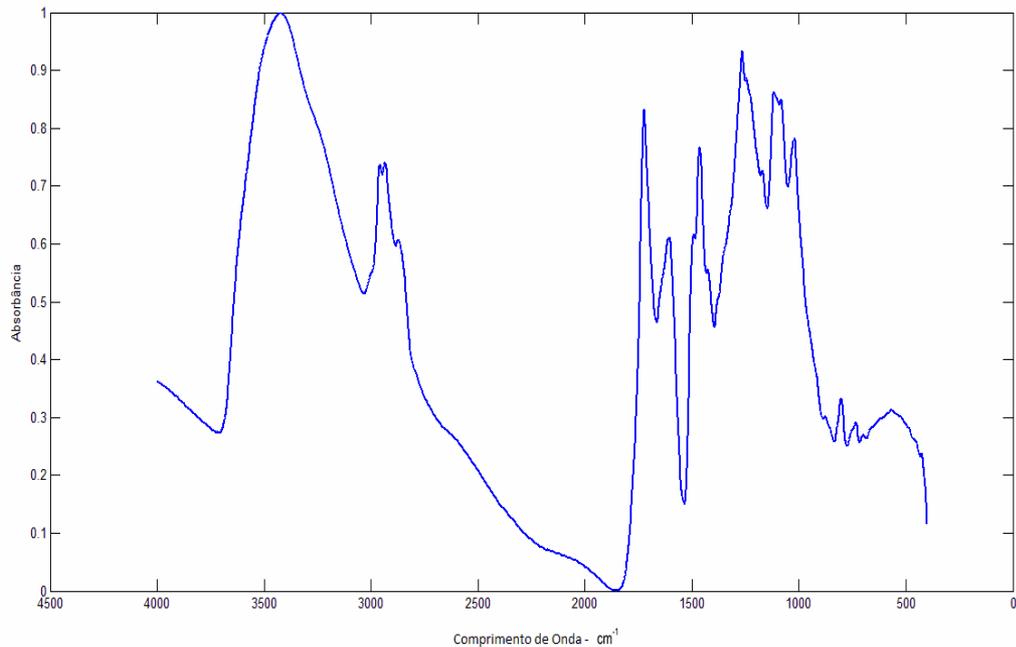


Figura 15 - Espectro de infravermelho da lignina fórmica reticulada (LFRT).

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 indicativo das principais bandas presentes na molécula consulta-se tabelas de absorções características das classes de produtos e coleções de espectros fornecidos por Lin e Dence (1992).

Partindo deste pressuposto e da análise dos espectros de infravermelho obtidos, as principais bandas de grupos funcionais encontradas foram:

- 1127 cm^{-1} – Deformação de C–H aromático no plano (típico de anel siringílico);
- 1266 cm^{-1} - Vibração do anel guaiacílico com contribuição do estiramento de C=O;
- 1326 cm^{-1} - Vibração do anel siringílico com contribuição do estiramento C–O e de estruturas condensadas;
- 1423 cm^{-1} – Vibração do anel aromático combinado com deformação C–H no plano;

- 1460 cm^{-1} – Deformação C–H assimétrica, em CH_3 e CH_2 ;
- 1512 cm^{-1} - Vibração do esqueleto (anel) aromático;
- 1596 cm^{-1} – Vibração do anel aromático e estiramento de C=O;
- $1600 - 1740\text{ cm}^{-1}$ - Sugere a existência de carbonila de éster, de cetona não conjugada, de carbonila cetônica e ou aldeídica conjugada;
- 2920 cm^{-1} - Deformação axial (estiramento) de C–H de metila;
- 3450 cm^{-1} - Larga deformação axial (estiramento) de O–H.

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 O–H, 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 Chumbo 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 (CHUMBO II)

Os testes adsorptivos de Chumbo II (Pb^{2+}) no polímero lignina fórmica reticulada (LFRT) e na palha de milho foram realizados mantendo a massa inicial do adsorvente (50 mg), a concentração inicial da solução do metal pesado (10 mgL^{-1}) e pH constantes, variando apenas o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato. Após a filtração dos adsorventes, a concentração final de Chumbo II foi avaliada por espectrofotometria de absorção atômica (EAA) e quantidade de metal adsorvida determinada por meio do princípio de conservação da massa.

A quantidade adsorvida (QA) pela lignina fórmica reticulada foi expressa em grama de metal pesado por grama de material (g.g^{-1}) e os resultados dos tempos de adsorção testados entre a solução de Pb II com a palha de milho, após a remoção dos extrativos, estão descritos na Tabela 7, enquanto que a Tabela 8 representa os valores dos tempos de adsorção utilizando o polímero lignina fórmica reticulada (LFRT) como adsorvente.

Tabela 7 – Adsorção de Pb^{+2} na palha de milho em diferentes tempos de contato entre os componentes.

Amostras	Tempo (h)	Concentração Final (mgL^{-1})	Concentração Adsorvida (mgL^{-1})	Porcentagem Adsorvida (%)	Quantidade Adsorvida - QA (gg^{-1})
P. de Milho	0,25	0,399	9,601	96,01	0,192
P. de Milho	0,5	0,334	9,666	96,66	0,193
P. de Milho	1	0,261	9,739	97,39	0,194
P. de Milho	3	0,179	9,821	98,21	0,196
P. de Milho	6	0,144	9,856	98,56	0,198
P. de Milho	12	0,111	9,889	98,89	0,197
P. de Milho	24	0,088	9,912	99,12	0,198
P. de Milho	48	0,092	9,908	99,08	0,198

Tabela 8 – Adsorção de Pb^{+2} no polímero LFRT em diferentes tempos de contato entre os componentes.

Amostras	Tempo (h)	Concentração Final (mgL^{-1})	Concentração Adsorvida (mgL^{-1})	Porcentagem Adsorvida (%)	Quantidade Adsorvida – QA (gg^{-1})
LFRT	0,25	0,150	9,850	98,50	0,197
LFRT	0,5	0,138	9,862	98,62	0,198
LFRT	1	0,141	9,859	98,59	0,197
LFRT	3	0,138	9,862	98,62	0,197
LFRT	6	0,131	9,869	98,69	0,198
LFRT	12	0,09	9,910	99,10	0,198
LFRT	24	0,054	9,946	99,46	0,199
LFRT	48	0,066	9,934	99,34	0,199

Pelos dados da tabela pode-se observar que a LFRT apresentou valores superiores de adsorção se comparada com a palha de milho. Os dados obtidos mostram ainda uma rápida adsorção no início do processo com uma queda na concentração do Chumbo II de $10 mgL^{-1}$ para menos de $1 mgL^{-1}$ antes dos primeiros 30 minutos de contato com ambos os adsorventes, mas a LFRT apresentou uma ligeira vantagem adsorvendo 98,62%, enquanto que a palha de milho adsorveu um total de 96,66% nos 30 minutos iniciais (Gráfico 1).

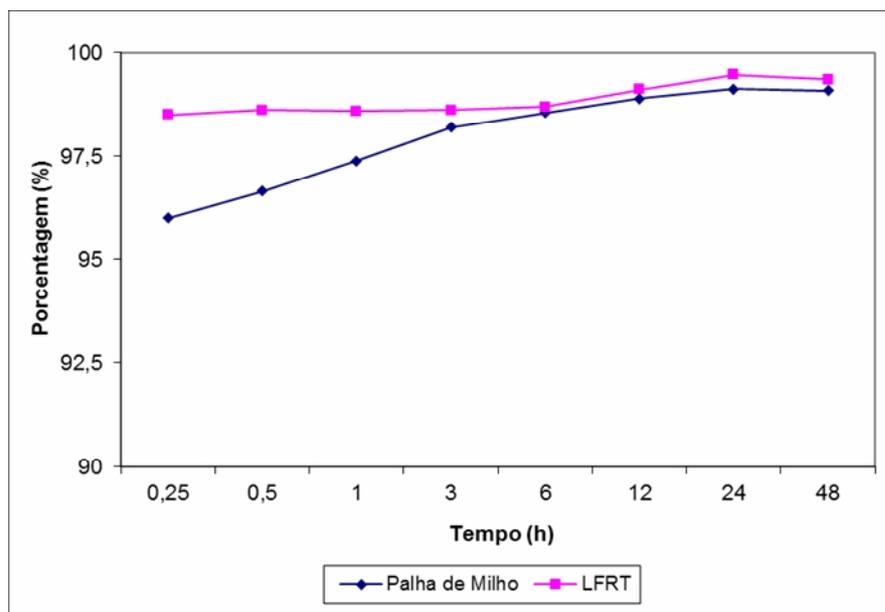


Gráfico 1 – Adsorção do Chumbo II nos adsorventes estudados em relação a porcentagem adsorvida.

A queda na concentração final de Pb^{2+} após os primeiros 15 minutos de contato com os adsorventes também foi maior para a LFRT com, com uma diferença de mais de $0,249 \text{ mgL}^{-1}$ em relação a concentração final da solução na adsorção com a palha de milho, ou seja, a LFRT apresentou uma velocidade maior de adsorção durante os minutos iniciais (Gráfico 2).

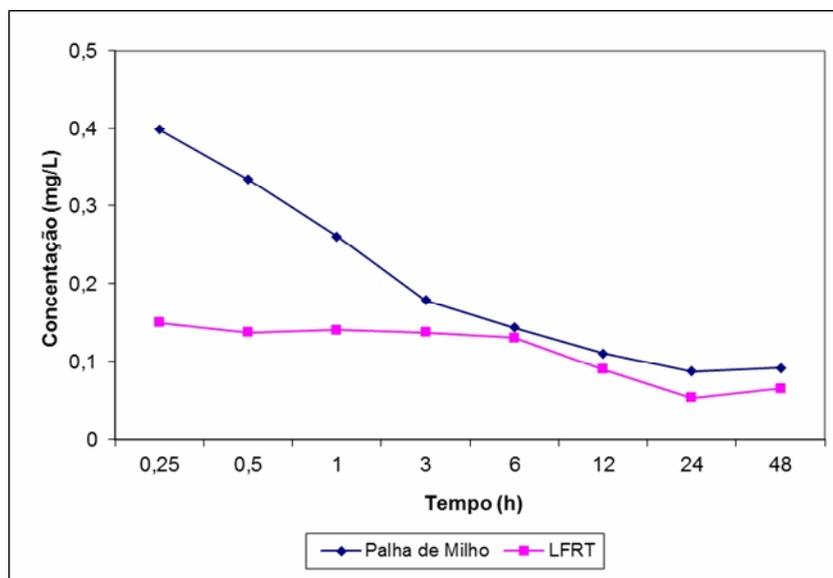


Gráfico 2 – Adsorção do Chumbo II nos dos adsorventes estudados em relação a concentração final das soluções.

Já em relação a quantidade adsorvida (QA), expressa em grama de metal adsorvido por grama de material adsorvido, também houve uma vantagem para a LFRT em relação a palha de milho, com a primeira apresentando uma média de $0,198 \text{ gg}^{-1}$ de metal adsorvido enquanto que a palha de milho teve uma média de $0,172 \text{ gg}^{-1}$ (Gráfico 3).

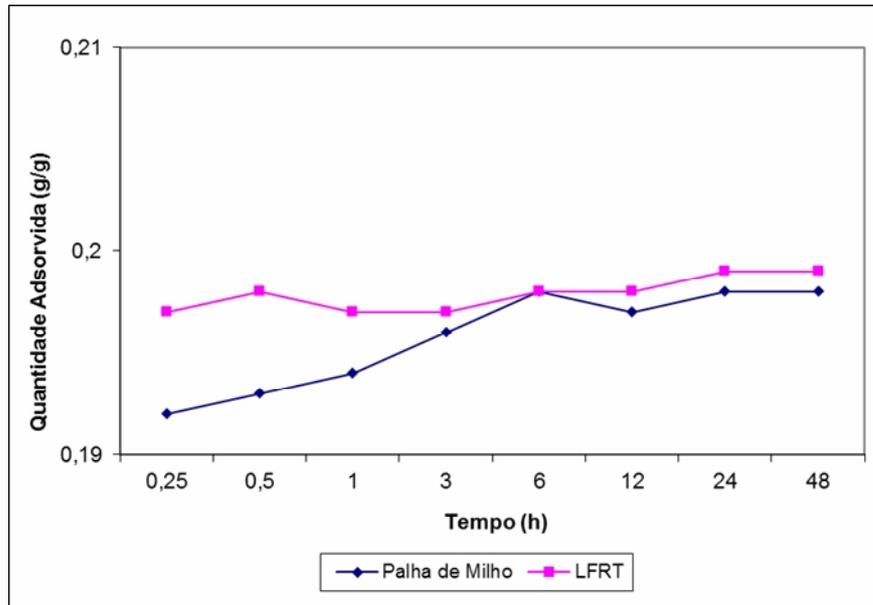


Gráfico 3 – Adsorção do Chumbo II nos adsorventes estudados em relação a quantidade adsorvida (QA).

Pelos valores das Tabelas 7 e 8 e pela análise dos gráficos pode-se concluir que o tempo necessário para ocorra uma saturação do sistema adsorativo, para ambos os materiais, foi inferior a 3 horas de contato entre o metal e os adsorventes. Em se tratando da eficiência, a LFRT apresentou um resultado satisfatório com uma média de 98,87% na redução da concentração inicial do metal pesado.

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. Considerando especificamente a adsorção de Chumbo II nos subprodutos da cana-de-açúcar, o autor obteve uma média de $0,183 \text{ gg}^{-1}$ de quantidade adsorvida (QA) do metal pesado por grama do material.

Já Pino (2005) em um estudo da biossorção do Cádmiio em pó de casca de coco (*Cocos nucifera L.*) verificou que o tempo necessário para que haja a saturação do sistema foi de aproximadamente 5 minutos. O autor também obteve uma queda significativa na concentração final da solução, passando de 80 ppm de Cd^{2+} para 5,1 ppm após os 15 minutos iniciais de contato entre os componentes, bem como uma

eficiência de 99% no processo de remoção em soluções com concentrações de 20 ppm de cádmio.

O autor destaca ainda que, a rápida cinética de adsorção observada apresenta uma relevância prática, pois facilitaria a utilização de colunas com menores volumes, assegurando assim uma maior eficiência e economia no processo.

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 pela adsorvente seja um processo controlado mais por reações químicas do que por um processo de difusão (LOUKIDOU et al, 2004).

6 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos e as informações levantadas indicam que o polímero lignina fórmica reticulada (LFRT) extraído a partir do milho apresentou resultados satisfatórios, além de se apresentar um material de baixo custo visto a abundância de disponibilidade de matéria-prima.

O rendimento observado com o tratamento ácido para extração da lignina fórmica de 22,79% se mostrou condizente com a literatura, consolidando a prática citada por alguns autores, da utilização de ácidos minerais na extração de componentes celulósicos.

Em se tratando da adsorção de metais pesados em meio aquoso é interessante que o adsorvente utilizado seja insolúvel em água, sendo assim, a análise da comparação da solubilidade das ligninas fórmica e reticulada por meio da absorbância da luz ultravioleta, no comprimento de onda característico para as ligninas (280 nm), mostrou-se favorável a LFRT revelando que esta foi menos solúvel que a LFOR em ambos os pHs estudados.

Já na questão estrutural da molécula, a caracterização por espectroscopia de infravermelho comprovou que durante a reação de reticulação da lignina fórmica houve 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 do Chumbo II na superfície da LFRT.

Os resultados obtidos com as espectroscopias nas regiões do ultravioleta e do infravermelho comprovaram que a reação de reticulação da lignina fórmica (LFOR) durante o tratamento químico foi efetiva, pois a lignina fórmica reticulada apresentou valores de solubilidade e características diferentes nos testes analisados.

O estudo de adsorção de Pb^{+2} com a LFRT e a palha de milho como adsorventes, em diferentes tempos de contato entre os componentes, mostrou que o tempo necessário para que haja a saturação do sistema adsortivo foi inferior a 3 horas. Porém, a LFRT apresentou vantagens sobre a palha de milho quanto a porcentagem média adsorvida, e quanto a quantidade média adsorvida de metal pesado por grama de material adsorvente.

A eficiência apresentada pela LFRT foi de 98,87% na redução da concentração inicial do metal pesado, enquanto que a capacidade máxima de adsorção foi de 0,198 gramas de Chumbo II por grama do polímero. Sendo assim, embora haja necessidade de estudos mais aprofundados, a LFRT mostrou-se um adsorvente eficaz e com um potencial significativo de adsorção no tratamento de efluentes contendo metais pesados.

Trabalhos futuros poderão ser realizados analisando a influência da variação do pH no processo adsorptivo, a análise da adsorção com intervalos de tempos menores, o estudo da adsorção do polímero (LFRT) com outros contaminantes inorgânicos e outros metais pesados, assim como em efluentes industriais com níveis acima dos permitidos pela legislação.

REFERÊNCIAS

- AHMARUZZAMAN, M.; SHARMA, D. K. **Adsorption of phenols from wastewater**. Journal of Colloid and Interface Science. EUA, v. 287, núm. 1, p. 14–24, jul. 2005. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979705000858> >. Acessado em: 14 dez. 2013.
- ARANTES, Valdeir; SADDLER, Jack N. **Access to cellulose limits the efficiency of enzymatic hydrolysis: the role of amorphogenesis**. Biotechnology for Biofuels. EUA, vol. 3, núm. 4, p. 1-11, fev. 2010. Disponível em: < <http://www.biotechnologyforbiofuels.com/content/3/1/4> >. Acessado em: 15 dez. 2013.
- ARAÚJO, João B. S.; FILHO, Jorge L. 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. Mossoró, vol.5, núm. 2, p. 80-94, jun. 2010. Disponível em: < <http://www.gvaa.com.br/revista/index.php/RVADS/article/viewFile/277/277> >. Acessado em: 29 set. 2013.
- BALOGH, Debora T.; CURVELO, Antônio A. da S.; GROOTE, Robert A. M. C. Solvent effect on organosolv lignin from Pinus caribaea hondurensis. In: BRAZILIAN SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF LIGNINS AND OTHER WOOD COMPONENTS. 1989, São Carlos. **Anais I**. São Carlos: Universidade de São Paulo, 1989, p.313-320. Disponível em: < <http://www.degruyter.com/view/j/hfsg.1992.46.issue-4/hfsg.1992.46.4.343/hfsg.1992.46.4.343.xml> >. Acessado em: 22 mai. 2014.
- BORBA, Carlos E. **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, Campinas, 2006. Disponível em: < <http://www.bibliotecadigital.unicamp.br/document/?code=vtls000379660> >. Acessado em: 12 set. 2013.
- BORGES, Daniel L. G.; CURTIUS, Adilson J.; WELZ, Bernhard; HEITMANN, Uwe. **Fundamentos da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua**. Institute for Analytical Sciences - ISAS. Berlim, núm. 18, p. 58-67, set. 2005. Disponível em: < http://www.revistaanalytica.com.br/ed_anteriores/18/art02.pdf >. Acessado em: 13 jan. 2014).
- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília, DF, 18 mar. 2005.

Disponível em: < <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf> >.
Acesso em: 02 dez. 2013.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Brasília, DF, 13 mai. 2011. Disponível em: < http://www.adasa.df.gov.br/images/stories/anexos/CONAMA_430_2011.pdf >.
Acesso em: 08 dez. 2013.

BRASIL. **Portaria nº 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 mar de 2004. Disponível em: < <http://dtr2001.saude.gov.br/sas/PORTARIAS/Port2004/GM/GM-518.htm> >. Acessado em: 12 dez. 2013.

BROWING, Bertie L. **Methods of Wood Chemistry**. Revista Intercience Publishers, Nava York, vol. 2, p. 726-727, nov. 1967.

BUENO, Cristiana I. de C.; CARVALHO, Wagner A. **Remoção de Chumbo (II) em Sistemas Descontínuos por Carvões Ativado com Ácido Fosfórico e com Vapor**. Revista Química Nova. São Paulo, vol. 30, núm. 8, p. 1911-1918, 2007. Disponível em: < <http://www.scielo.br/pdf/qn/v30n8/a22v30n8.pdf> >. Acessado em: 16 mar. 2014.

CATELA, Bruno. M. A. **Estudo da adsorção de fosfatos em colunas de leito fixo contendo cinzas volantes de biomassa - efeito do TRH e da carga de P**. 2012. 63 f. Dissertação (Mestrado em Energia e Bioenergia) - Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Nova Lisboa, Lisboa - Portugal, 2012. Disponível em: < <http://run.unl.pt/handle/10362/8650> >. Acessado em: 18 dez. 2013.

COELHO, Thalia C. **Estudos de adsorção de cobre (ii) em Microesferas de quitosana reticuladas com epicloridrina e impregnadas com Heparina**. 2006. 68 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/88790/226924.pdf?sequence=1>>. Acessado em: 20 dez. 2013.

CONSOLIN-FILHO, Nelson. **Desenvolvimento de Novos Materiais para a Detecção de Pesticidas**. 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.

COSTA, Mírian de A. **Avaliação de metodologias alternativas para caracterização do ataque de fungos apodrecedores de madeiras**. 2009. 59 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, Universidade de Brasília, Brasília, 2009. Disponível em: < http://btdtd.bce.unb.br/tesesimplificado/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=5773>.
Acessado em: 12 jan. 2014.

CURVELO, Antônio A. da S. **Processo de Deslignificação Organossolve**. 94 f. Tese (Livre Docência) – Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos – SP, 1992.

CURVELO, Antônio A. da S.; OLIVEIRA, Marcos R.G.; ROSSINI, Edvaldo L. Lignins extracts by organic solvents: an extension of Brauns lignin. In: BRAZILIAN SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF LIGNINS AND OTHER WOOD COMPONENTS. 1989, São Carlos. **Anais I**. São Carlos: Universidade de São Paulo, 1989, p.305-312.

EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Embrapa Milho e Sorgo – Cultivo do Milho**. Disponível em: < http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Milho/CultivodoMilho_2ed >. Acessado em: 19 dez. 2013.

FELLENBERG, Gunter. **Introdução aos Problemas da Poluição Ambiental**. 3 ed. São Paulo: Editora Pedagógica e Universitária Ltda, 1985.

FENGEL, Dietrich; WEGENER, Gert. **Wood: Chemistry, Ultratruture, Reactions**. New York: Walter de Gruyter, 1984. Disponível em: < <http://bookbay.org/?p=287763> >. Acessado em: 28 mar. 2014.

FOUST, Alan S.; WENZEL, Leonard A.; CLUMP, Curtis W.; MAUS, Louis; ANDERSEN, Bryce. **Princípios das Operações Unitárias**. 2 ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1982.

FUKUSHIMA, Romualdo S.; GARIPPO, Geraldo; HABITANTE, Ana M. Q. B.; LACERDA, Roseli S. **Extração de Lignina e Emprego da Mesma em Curvas de Calibração para a Mensuração da Lignina em Produtos Vegetais**. Revista Brasileira de zootecnia. Viçosa, vol. 29, núm. 5, p. 1302-1311, 2000. Disponível em: < <http://www.scielo.br/pdf/rbz/v29n5/5650.pdf> >. Acessado em: 19 mai. 2014.

FUKUSHIMA, Romualdo S.; DEHORITY, Burk A.; LOERCH, Steven C. **Modification of a colorimetric analysis for lignin and its use in studying the inhibitory effect of lignin on forage digestion by rumen microorganisms**. Journal of Animal Science. USA, vol. 69, p. 295-304, 1991. Disponível em: < <http://www.journalofanimalscience.org/content/69/1/295.full.pdf> >. Acessado em: 20 mai. 2014.

GURGEL, Leandro V. A. **Mercerização e Modificação Química de Celulose e Bagaço de Cana-de-Açúcar com anidrido succínico e trietilenotetramina: Preparação de Novos Materiais Quelantes Para a Adsorção de Pb (II), Cd (II), Cr (VI) e Cu (II)**. 2007. 203 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos (PROÁGUA), Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2007. Disponível em: < http://www.repositorio.ufop.br/bitstream/123456789/2231/1/DISSERTA%C3%87%C3%83O_Merceriza%C3%A7%C3%A3oModifica%C3%A7%C3%A3oQu%C3%ADmica.pdf >. Acessado em: 14 mar. 2014.

JIMENEZ, Ricardo S.; DAL BOSCO, Sandra M.; CARVALHO, Wagner A. **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, vol. 27, núm. 5, p.734-738, 2004. Disponível em: < <http://quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/2004/vol27n5/10-AR03263.pdf> >. Acessado em: 27 set. 2013.

HAACK, Micheli S. **Análise de Materiais po 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: 01 jun. 2014.

Ho, Yuh S. **Review of Second-order Models for Adsorption Systems**. Journal of Hazardous Materials. Amsterdam, vol. 136, p. 681–689, 2006. Disponível em: <<http://libir.tmu.edu.tw/ir/bitstream/987654321/43034/1/4.pdf>>. Acessado em: 11 jan. 2014.

HO, Yuh S.; MCKAY, Gordon. **Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood**. Revista Trans IChemE. Austrália, vol. 76, part. B, mai. 1998. Disponível em : < <http://dns2.asia.edu.tw/~ysho/YSHO-English/Publications/PDF/Pro%20Saf%20Env%20Pro76B,%20183.pdf> > . Acessado em: 10 jan. 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%C3%87%C3%83O_Modifica%C3%A7%C3%A3oQu%C3%ADmicaBaga%C3%A7o.pdf >. Acessado em: 05 jun. 2014.

KOOTSTRA, Maarten J.; BEEFTINK, Hendrick H.; SCOTT, Elinor L.; SANDERS, Johan P. M. **Optimization of the dilute maleic acid pretreatment of wheat straw**. Biotechnology for Biofuels. EUA, vol. 2, núm. 31, dez. 2009. Disponível em: < <http://www.biotechnologyforbiofuels.com/content/2/1/31> >. Acessado em: 27 dez. 2013.

LACERDA, Roseli S. **Teores de Lignina Estimados Através do Método Espectrofotométrico “Liginina Solúvel em Brometo de Acetila” de Alguns Cultivares de Aveia**. 2001. 93 f. Dissertação (Mestrado em Zootecnia) – Programa de Pós-Graduação em Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2001. Disponível em: < <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/74/74131/tde-04072002-153418/en.php> >. Acessado em: 25 mai. 2014.

LIN, Stephen Y.; DENCE, Carlton W. **Methods in Lignin Chemistry**. 1 ed. New York: Springer-Verlag, 1992. Disponível em: < <http://bookdir.info/?p=258157> >. Acessado em: 10 mai. 2014.

LORENCINI, Patrícia. **Otimização do Pré-tratamento Ácido de Bagaço de Cana Para a Sua Utilização Como Substrato na Produção Biológica de Hidrogênio**. 2013. 90 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Ciências, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2013. Disponível em: < <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/59/59138/tde-11062013-133935/pt-br.php> >. Acessado em: 30 mai. 2014.

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: 01 jul. 2014.

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: 04 jul. 2014

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

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 25 mai. 2014.

MEZZARI, Isabella A. **Utilização de Carvões Adsorventes Para o Tratamento de Efluentes Contendo Pesticidas**. 2002. 108 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002. Disponível em: < <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/83191/184683.pdf?sequence=1> >. Acessado em: 29 dez 2013.

MOSIER, Nathan; WYMAN, Charles; DALE, Bruce; ELANDER, Richard; LEE, Yun Y.; HOLTZAPPLE, Mark; LADISCH, Michael. **Features of Promising Technologies for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass**. Journal Bioresource Technology. USA, vol. 96, núm. 6, p. 673-686, 2005. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852404002536#> >. Acessado em: 02 mai. 2014.

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*. Viçosa, vol. 29, núm. 3, p. 461-470, 2005. Disponível em: < <http://www.scielo.br/pdf/rarv/v29n3/a14v29n3.pdf> >. Acessado em: 28 dez. 2013.

OGEDA, Thais L.; PETRI, Denise F. S. **Hidrólise Enzimática de Biomassa.** Revista *Química Nova*. São Paulo, vol. 33, num. 7, p. 1549-1558, 2010. Disponível em: < <http://www.readcube.com/articles/10.1590/S0100-40422010000700023> >. Acessado em: 04 mai. 2014.

PEREIRA, Gilberto C.; EBECKEN, Nelson F. F. **Knowledge discovering for coastal waters classification.** *Expert Systems with Applications*. EUA, vol. 36, núm. 4, p. 8604-8609, mai. 2010. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1016/j.eswa.2008.10.009> >. Acessado em: 01 dez. 2013.

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.s bq.org.br/qn/qnol/1993/vol16n5/v16_n5_%20%289%29.pdf >. Acessado em: 07 abr. 2014

PINO, Gabriela A. H. **Biossorção de Metais Pesados Utilizando Pó de Casca de Coco Verde (*Cocos nucifera*).** 2005. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Universidade Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2005. Disponível em: < http://www.nima.puc-rio.br/cursos/pdf/036_gabriela.pdf >. Acessado em: 07 jul. 2014.

PORPINO, Karina. K. 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. Disponível em: < http://www.quimica.ufpb.br/posgrad/dissertacoes/Dissertacao_Karina_Karla.pdf >. Acessado em: 12 set. 2013.

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: 01 jul. 2014.

ROWELL, Roger M.; PETTERSEN, Roger; TSHABALALA, Mandla A. Cell Wall Chemistry. In: **Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites.** Editado por Roger M. Rowell. 2 ed. Nova York: Editora Taylor & Francis Group, 2005. Disponível em: < http://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=QMn6rsl_PPgC&oi=fnd&pg=PP1&dq=Cell+Wall+Chemistry.+Cap%C3%ADtulo+03+do+livro+Handbook+of+Wood+Chemistry+and+Wood+Composites&ots=oDRPVQLMG0&sig=wMT8GTrE9qdaqXg26hfl0b4LYwg#v=onepage&q&f=false >. Acessado em: 28 mar. 2014.

SALAZAR, Rodrigo F. S.; SILVA, GILBERTO L. J. P.; SILVA, Maria L. C. P. Estudo da Composição da Palha de Milho para Posterior Utilização Como Suporte na

Preparação de Compósitos. In: VI CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA. 2005, Campinas. **Anais do VI COBEQ-IC**, Campinas: UNICAMP – Departamento de Química, 2005 p. 01-06. Disponível em: < www.researchgate.net/publication/235645089_ESTUDO_DA_COMPOSIO_DA_PALHA_DE_MILHO_PARA_POSTERIOR_UTILIZAO_COMO_SUPOORTE_NA_PREPARAO_DE_COMPPOSITOS/file/9fcfd51242db818444.pdf >. Acessado em: 14 abr. 2014.

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 >. Acessado em: 18 dez. 2013.

SANTOS, Iris. D. **Influência dos teores de lignina, holocelulose e extrativos na densidade básica e contração da madeira e nos rendimentos e densidade do carvão vegetal de cinco espécies lenhosas do cerrado**. 2008. 55 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) - Programa de Pós Graduação, Universidade de Brasília, Brasília, 2008. Disponível em: < http://bdtd.bce.unb.br/tesesimplificado/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=3283 >. Acessado: 29 dez. 2013.

SILVA, Thiago A. **Caracterização Química de Polpas Kraft Reciladas Obtidas Por Tratamento Com Oxigênio e Sistema Lacase-HBT**. 2005. 66 f. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005. Disponível em: < <http://dspace.c3sl.ufpr.br/dspace/bitstream/handle/1884/12002/Dissertacao%20do%20Thiago%20Alessandre%20da%20Silva.pdf?sequence=1> >. Acessado em: 20 dez. 2013.

SILVA, Maria R. C. **Estudo de Sedimentos da Bacia Hidrográfica do Moji-Guaçu, com Ênfase na Determinação de Metais**. 2002. 113 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade São Paulo, São Carlos, 2002. Disponível em: < <file:///C:/Users/l03597/Downloads/tesefinal.pdf> >. Acessado em: 20 mar. 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 >. Acessado em: 12 dez 2013.

SUN, Ye; CHENG, Jay J. **Dilute acid pretreatment of rye straw and bermudagrass for ethanol production**. Bioresource Technology. EUA, vol. 96, p. 1599-1606, fev. 2005. Disponível em: < <http://www.prairieswine.com/pdf/3198.pdf> >. Acessado em: 28 dez. 2013.

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/470/47015312.pdf> >. Acessado em: 15 set. 2013.

TAHERZADEH, Mohammad J.; KARIMI, Keikhosro. **Pretreatment of Lignocellulosic Wastes to Improve Ethanol and Biogas Production: A Review.** International Journal of Molecular Sciences. Suíça, vol. 9, p. 1621-1651, 2008. Disponível em: < www.mdpi.com/1422-0067/9/9/1621/pdf >. Acessado em: 04 mai. 2014.

TAMANINI, Carolina; HAULY, Maria C. O. **Resíduos agroindustriais para produção biotecnológica de xilitol.** Revista Semina: Ciências Agrárias. Londrina, vol. 25, núm. 4, p. 315 - 330, dez. 2004. Disponível em: < <http://www.uel.br/revistas/uel/index.php/semagrarias/article/view/2258/1938> >. Acessado em: 29 dez. 2013.

TEICHMANN, Jaqueline. B. G. **Especialização da agricultura na região corede fronteira oeste do rio grande do sul: uma análise geográfica da produção de arroz, soja, milho e trigo.** 2012. 118 f. Dissertação (Mestrado em Geografia) - Programa de Pós-Graduação em Geografia e Geociências, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2012. Disponível em: < http://w3.ufsm.br/ppggeo/files/dissertacoes_2012/JaquelineTeichmann2012.pdf >. Acessado em: 26 dez. 2013.

TEIXEIRA, Fábio A.; VELOSO, Cristina M.; PIRES, Aureliano V.; SILVA, Fabiano F.; NASCIMENTO, Paulo V. N. **Perdas Na Ensilagem De Capim-Elefante Aditivado Com Cana-De-Açúcar e Farelo De Cacau.** Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia. Belo Horizonte, vol. 60, num. 1, p. 227-233, fev. 2008. Disponível em: < <http://www.readcube.com/articles/10.1590/S0102-09352008000100031> >. Acessado em: 29 mai. 2014.