

**FUNDAÇÃO OSWALDO ARANHA
CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE MESTRADO PROFISSIONAL EM MATERIAIS**

FERNANDA RODRIGUES DA SILVA

**APLICAÇÃO DE TRATAMENTO ORGANOSOLV AO BAGAÇO DE
CANA PARA UTILIZAÇÃO NA DESCONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS
CONTENDO METAIS PESADOS**

**VOLTA REDONDA
2016**

FUNDAÇÃO OSWALDO ARANHA
CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE MESTRADO PROFISSIONAL EM MATERIAIS

**APLICAÇÃO DE TRATAMENTO ORGANOSOLV AO BAGAÇO DE
CANA PARA UTILIZAÇÃO NA DESCONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS
CONTENDO METAIS PESADOS**

Dissertação apresentada ao Mestrado Profissional em Materiais do Centro Universitário de Volta Redonda – UniFOA, como requisito obrigatório para obtenção do título de Mestre em Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Bruno Chaboli Gambarato, na área de concentração de Processamentos e Caracterização de Materiais Poliméricos, linha de pesquisa de Materiais Poliméricos.

Aluna:

Fernanda Rodrigues da Silva

Orientador:

Prof. Dr. Bruno Chaboli Gambarato

VOLTA REDONDA
2016

FICHA CATALOGRÁFICA

Bibliotecária: Alice Tacão Wagner - CRB 7/RJ 4316

S586aSilva, Fernanda Rodrigues da.

Aplicação de tratamento organosolv ao bagaço de cana para utilização na descontaminação de águas contendo metais pesados. / Fernanda Rodrigues da Silva - Volta Redonda: UniFOA, 2016.

49 p.: Il

Orientador (a): Bruno Chaboli Gambarato

Dissertação (Mestrado) – UniFOA / Mestrado Profissional em

FOLHA DE APROVAÇÃO

Aluna: Fernanda Rodrigues da Silva

**APLICAÇÃO DO TRATAMENTO ORGANOSOLV AO BAGAÇO DE CANA
PARA UTILIZAÇÃO NA DESCONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS CONTENDO
METAIS PESADOS**

Orientador:

Prof. Dr. Bruno Chaboli Gambarato

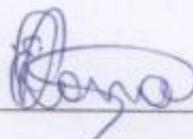
Banca Examinadora



Prof. Dr. Bruno Chaboli Gambarato



Prof. Dr. Roberto de Oliveira Magnago



Profa. Dra. Érica Leonor Romão

“A grande conquista é o resultado de pequenas vitórias que passam despercebidas”.

Paulo Coelho

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por tudo.

Aos meus pais Adilson Rodrigues e Lucília da Silva Rodrigues, por me ensinarem o caminho da persistência e da perseverança.

A minha tia Lúcia Luiza que financeiramente me ajudou.

Ao meu orientador Bruno Chaboli Gambarato, pela dedicação e a confiança em mim creditadas.

Aos técnicos de laboratório do UniFOA, Luciano Monteiro Rodrigues e Dirceu Hartung Camargo Coutinho, por auxiliarem na execução deste trabalho.

Ao professor Dr. Roberto de Oliveira Magnago pelo apoio e pelas aulas motivadoras e alegres na fase inicial deste trabalho.

Aos colegas de turma Gilson Carlos Rodrigues Paulino e Luciano Portilho pelas descontrações nos intervalos das aulas.

Em especial ao meu colega de turma Emerson Ferreira da Silva, pela ajuda durante todo o trabalho.

SILVA, F. R., **APLICAÇÃO DE TRATAMENTO ORGANOSOLV AO BAGAÇO DE CANA PARA UTILIZAÇÃO NA DESCONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS CONTENDO METAIS PESADOS**.2016. Dissertação (Mestrado Profissional em Materiais) – Fundação Oswaldo Aranha – Campus Três Poços, Centro Universitário de Volta Redonda, Volta Redonda.

Resumo

A poluição de águas por metais pesados é um problema que tem afetado a sociedade, principalmente nos últimos 50 anos. Por esse motivo, a legislação preconiza que os efluentes industriais sejam tratados e descontaminados antes de serem liberados nos corpos d'água. Assim, neste trabalho, foi realizada a descontaminação de águas contendo metais pesados (Cobre, Zinco, Níquel e Cádmio) por meio da utilização do bagaço de cana de açúcar. Ao bagaço, foi aplicado um tratamento organosolv utilizando uma mistura de etanol: água contendo HCl como catalisador. Os resultados mostraram que o tratamento tornou o material mais cristalino que o bagaço *in natura*, sugerindo a remoção de frações amorfas, como os extrativos, as hemicelulose e parte da lignina. O mesmo comportamento foi verificado na análise térmica, reforçando os indícios de remoção desses componentes. Tanto o bagaço *in natura* quanto o bagaço tratado foram capazes de bioissorver os metais estudados, porém, os resultados obtidos com a utilização do bagaço tratado foram muito melhores, sugerindo que a remoção das frações amorfas melhorou as propriedades de bioissorção do bagaço de cana.

Palavras chave: bagaço de cana, bioissorção, metais pesados, organosolv.

SILVA, F. R., **ORGANOSOLV TREATMENT APPLIED TO SUGARCANE BAGASSE FOR USE IN DECONTAMINATION OF SOLUTIONS CONTAINING HEAVY METALS**.2016. Dissertation (Master in Materials) – Fundação Oswaldo Aranha – Campus Três Poços, Centro Universitário de Volta Redonda, Volta Redonda.

Abstract

Water pollution by heavy metals is a problem that has affected society especially in the last 50 years. For this reason, law calls for industrial effluents be treated and decontaminated before being released. In this work, the decontamination of solutions containing heavy metals (Copper, Zinc, Nickel and Cadmium) by biosorption using sugarcane bagasse were evaluated. An organosolv treatment was applied to bagasse using a mixture of ethanol: water containing HCl as catalyst. The results showed that the treatment provided an increase in crystallinity, suggesting the removal of amorphous fraction, such as extractives, hemicellulose and part of lignin content. The same behavior was observed in thermal analysis, also indicating the removal of these components. Both the bagasse in natura as treated bagasse were able to biosorb the metals, however, the results obtained with the use of treated bagasse were much better, suggesting that the removal of the amorphous fraction improved properties of metals biosorption of bagasse.

Keywords: biosorption, heavy metals, organosolv, sugarcane bagasse

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1. Introdução..... | 12 |
| 1.1 Objetivos | 13 |
| 2. Revisão Bibliográfica | 14 |
| 2.1 A poluição ambiental e os metais pesados | 14 |
| 2.1.1 Cobre | 15 |
| 2.1.2 Zinco | 15 |
| 2.1.3 Níquel | 16 |
| 2.1.4 Cádmió | 16 |
| 2.2 Remoção de metais pesados presentes em águas com fibras vegetais..... | 17 |
| 2.3 Materiais Lignocelulósicos..... | 18 |
| 2.3.1 Celulose..... | 20 |
| 2.3.2 Hemiceluloses..... | 21 |
| 2.3.3 Lignina | 22 |
| 2.4 Tratamento Organosolv | 23 |
| 3. Materiais e Métodos..... | 25 |
| 3.1 Obtenção da biomassa | 26 |
| 3.2 Pré-tratamento alcalino | 26 |
| 3.3 Tratamento Organosolv | 26 |
| 3.4 Preparo das soluções contendo metais | 27 |
| 3.5 Ensaio de bioabsorção de metais..... | 28 |
| 3.6 Análise por Espectrometria de Absorção Atômica | 28 |
| 3.7 Difractometria de Raios X..... | 29 |
| 3.8 Análise Térmica Via Termogravimetria (TGA)..... | 29 |
| 4. Resultados e Discussão | 31 |
| 4.1 Caracterização do Bagaço | 31 |
| 4.1.1 Difractometria de Raios X..... | 31 |
| 4.1.2 Análise Termogravimétrica (TGA)..... | 33 |
| 4.2 Ensaio de Remoção de Metais..... | 37 |
| 4.2.1 Cobre | 37 |
| 4.2.2 Zinco | 38 |
| 4.2.3 Níquel | 39 |
| 4.2.4 Cádmió | 40 |
| 4.3 Parâmetros cinéticos da absorção de metais..... | 41 |

| | |
|---------------------|----|
| 5. Conclusões | 45 |
| 6. Referências..... | 46 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1- Modelo das estruturas da parede celular de traqueídes de madeira mole e defibras libriformes de madeira dura..... | 19 |
| Figura 2 - Estrutura química da celulose. | 20 |
| Figura 3 - Ligações de hidrogênio entre as cadeias de celulose. | 20 |
| Figura 4- Representação esquemática de uma xilana de gramínea mostrando alguns grupos substituintes. | 22 |
| Figura 5 - Unidades de fenilpropano precursoras da lignina | 22 |
| Figura 6 - Esboço da estrutura química da lignina da palha de cana de açúcar. | 23 |
| Figura 7 - Fluxograma do desenvolvimento do trabalho..... | 25 |
| Figura 8 - Espectrômetro de Absorção Atômica | 28 |
| Figura 9 - Difratorômetro de Raios X | 29 |
| Figura 10 - Analisador Térmico Perkin Elmer STA 600 | 30 |
| Figura 11 - Difratogramas de Raios X do bagaço in natura e do bagaço tratado | 32 |
| Figura 12 - Curva de termogravimetria para o bagaço in natura e sua primeira derivada..... | 34 |
| Figura 13 - Curva de termogravimetria para o bagaço tratado e sua primeira derivada..... | 35 |
| Figura 14 - Curvas de termodegradação do bagaço in natura e do bagaço tratado na faixa de 20 a 320°C..... | 36 |
| Figura15 - Remoção do cobre da solução com bagaço de cana in natura e tratado | 37 |
| Figura 16 - Remoção de zinco da solução com bagaço de cana in natura e tratado..... | 38 |
| Figura 17 - Remoção de níquel da solução com bagaço de cana in natura e tratado | 39 |
| Figura 18 - Remoção de cádmio da solução com bagaço de cana in natura e tratado | 40 |
| Figura 19 - Ajuste dos dados experimentais referentes ao bagaço in natura ao modelo cinético de decaimento exponencial..... | 42 |
| Figura 20- Ajuste dos dados experimentais referentes ao bagaço tratado ao modelo cinético de decaimento exponencial..... | 43 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Parâmetros de qualidade de águas doces e efluentes industriais no Brasil | 17 |
| Tabela 2 - Composição das soluções contendo metais utilizadas nesse trabalho... | 27 |
| Tabela 3 - Parâmetros de cristalinidade dos materiais | 32 |
| Tabela 4 - Valores dos parâmetros ajustados..... | 44 |

1. INTRODUÇÃO

A contaminação das águas por metais pesados vem despertando muita preocupação dos governantes e de toda a população devido ao seu alto potencial de toxicidade a todos os seres vivos e ao ambiente (RODRIGUES *et al*, 2016). Os metais pesados, em consequência da crescente atividade agrícola e industrial, atingem o solo, o lençol freático e as águas de abastecimento e podem causar danos irreparáveis à saúde da população.

Metais pesados, como o cobre (Cu), cádmio (Cd), chumbo (Pb), níquel (Ni) e cromo (Cr) são frequentemente encontrados em efluentes industriais, apresentando crucial toxicidade à vida aquática e terrestre, incluindo a humana (KARNITZ, 2007). Os parâmetros de concentração relacionados ao lançamento desses metais em corpos d'água são regulamentados pelos órgãos ambientais. Assim, quando a concentração dessas substâncias é maior que os níveis determinados, assume-se o início de um processo de degradação dos recursos naturais, tendo por consequência sérios prejuízos ao bem-estar dos seres vivos em geral e à saúde humana (HAYASHI, 2000).

Diversas estratégias de remediação de águas contaminadas com metais pesados têm sido estudadas. Dentre elas, a fitorremediação – remediação das águas por meio da utilização de plantas – tem se mostrado como uma alternativa bastante interessante para a indústria. A possibilidade da utilização de resíduos agroindustriais nesse processo desperta interesse da comunidade científica, pois, além da despoluição da água, oferece ainda uma forma de utilização desses resíduos, agregando, assim, mais valor à matéria-prima inicial.

O Brasil é um grande produtor agrícola e, anualmente, são geradas bilhões de toneladas em resíduos sólidos provenientes da agroindústria. Dentre as culturas, a cana-de-açúcar é uma das principais monoculturas nacionais e, somente na safra 2014/2015, o Brasil gerou cerca de 200 milhões de toneladas de resíduos (UNICA, 2016), principalmente bagaço e palha. Isso porque, no processamento da cana para a obtenção de etanol, esses resíduos, hoje denominados subprodutos, são gerados a partir da colheita e da moagem da matéria-prima.

Nas usinas, o bagaço é utilizado, principalmente, para a obtenção de energia, por meio da queima nas caldeiras industriais. Entretanto, com o desenvolvimento da tecnologia nas caldeiras e os crescentes estudos na área de conversão de biomassa, o bagaço pode contribuir com a geração de diversos produtos, além da energia. Entre esses produtos, o principal é o etanol de segunda geração, que oferece à indústria a oportunidade de aumentar a produção de etanol sem aumentar o plantio de cana-de-açúcar.

Além disso, o bagaço pode fornecer matéria-prima para uma gama de outros produtos, como polpa celulósica, membranas de acetato de celulose, reforço em compósitos poliméricos, carboximetilcelulose, xilitol e diversos derivados de lignina, como vanilina, ácido vanílico, resinas fenólicas e matrizes para formulações de liberação controlada.

Dessa forma, com vistas à problemática da poluição das águas com metais pesados e ao aproveitamento do bagaço de cana, este trabalho pretende utilizar esse subproduto na descontaminação de águas contendo metais pesados por meio da modificação do bagaço via tratamento organosolv.

1.1 Objetivos

O produto gerado nesta dissertação é um material produzido a partir do bagaço de cana de açúcar com propriedades biossorbentes para metais pesados. Dessa forma, o objetivo principal deste trabalho é aplicar um tratamento organosolv ao bagaço de cana e avaliar sua utilização na descontaminação de soluções contendo os metais pesados como: cobre, zinco, níquel e cádmio. Para isso, os seguintes objetivos específicos são propostos:

- Avaliar a utilização do bagaço *in natura* na biossorção dos metais;
- Aplicar um tratamento químico organosolv ao bagaço;
- Avaliar a eficiência de descontaminação das soluções usando o bagaço tratado;
- Realizar a caracterização física, térmica e morfológica do material;
- Determinar os parâmetros cinéticos da biossorção dos metais.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A poluição ambiental e os metais pesados

Os metais pesados têm origem natural como componentes de rochas, sendo que, nessa situação, apresentam menores riscos aos seres vivos (CAVALLET *et al*, 2013). A ocorrência natural de metais pesados em solos depende, principalmente, do material de origem sobre o qual o solo se formou e dos seus processos de formação. Conseqüentemente, os teores de metais pesados em solos e sedimentos dependem basicamente, da composição e proporção dos componentes de sua fase sólida. A relação do solo com o material de origem é bastante evidenciada quando o primeiro é formado “*in situ*” sobre a rocha, tornando-se menos expressiva nos solos originados sobre materiais previamente intemperizados (SPIRO; STIGLIANI, 2002).

A contaminação do solo ocorre por uma larga gama de metais pesados presentes como contaminantes ou como princípio ativo de uma série de agroquímicos. Além disso, metais pesados também podem chegar ao solo por meio de irrigação com águas contaminadas ou da fertirrigação. Tais metais ocorrem como contaminantes de fertilizantes e corretivos e como princípio ativo de pesticidas e herbicidas Cavallet *et. al.* (2013) mostraram que resíduos sólidos urbanos são fontes potenciais de Cádmio (Cd), Cobre (Cu), Chumbo (Pb) e Zinco (Zn), enquanto que os resíduos industriais podem conter Cromo (Cr), Cádmio (Cd), Níquel (Ni) e Bário (Ba).

Um agravante relacionado à utilização desses produtos contendo metais pesados é que a grande maioria dos resíduos acaba naturalmente nas águas. É uma consequência, muitas vezes, natural, relacionada ao próprio ciclo da água que, por meio de evaporação, precipitação em chuvas e retorno às reservas líquidas, contribui para este acúmulo, pois lava periodicamente o ar e os solos (SILVA, 2010).

No caso dos metais pesados, sua presença em águas de abastecimento é extremamente preocupante, pois, embora alguns participem de rotas biológicas, muitos são tóxicos e provocam sérios problemas à saúde, ainda que em pequenas concentrações. Além disso, a presença de metais em efluentes reduz a capacidade auto-depurativa das águas, devido à ação tóxica que exercem sobre os microrganismos responsáveis pela decomposição de matéria orgânica, evitando, assim, o processo de eutrofização (AGUIAR; NOVAES, 2002).

2.1.1 Cobre

O cobre é um elemento químico simbolizado por 'Cu' e possui a cor avermelhada, sendo um metal 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 eletricidade (MOURA, 2001).

Na natureza, a ocorrência do cobre se dá, principalmente, em minérios de sulfetos ou óxidos, como a calcopirita (CuFeS_2), cuprita (Cu_2O), azurita ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) e malaquita ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) (MOURA, 2001). Além disso, o cobre é um dos microelementos essenciais ao metabolismo de plantas e animais superiores, onde exerce funções metabólicas em enzimas cobre dependentes, entre as quais a produção de energia durante a respiração celular, na síntese de proteínas estruturais como o colágeno e a elastina, na síntese do neurotransmissor noradrenalina, na formação da melanina e no metabolismo celular do ferro. Deficiências desse mineral podem trazer problemas metabólicos enquanto que o excesso pode acumular nos lisossomos hepáticos, provocando inflamações crônicas e podendo levar alguns animais à morte (DEVLIN, 2011). Para os peixes, o cobre é o elemento mais tóxico depois do mercúrio (MOURA, 2001)

A indústria do cobre produz cobre metálico para diversas aplicações, como em ligas metálicas e condutores elétricos. Além disso, a maior parte do cobre na forma não metálica é utilizada na agricultura, sob a forma de sais de cobre, no desenvolvimento de pesticidas e fungicidas. A utilização desenfreada desses produtos na agricultura promove a disseminação de cobre em solos e águas, podendo gerar problemas às populações (SPIRO; STIGLIANI, 2002).

2.1.2 Zinco

O zinco é considerado um metal raro na natureza e é obtido a partir de uma série de minerais extraídos sob as mais diferentes formas. Atualmente, a maior parte de zinco comercializado está sob a forma de carbonatos e sulfetos, sendo este último, a principal ocorrência do metal na natureza (SILVA, 2010).

Esse metal é encontrado principalmente combinado ao enxofre e oxigênio, sob a forma de sulfeto e óxido, associado a chumbo, cobre, prata e ferro. O sulfeto

de zinco (ZnS), também conhecido como blenda de zinco ou esfalerita, ocorre principalmente em rochas calcárias.

A aplicação mais importante do zinco (cerca de 50%) no Brasil e no mundo é vinculada à produção do aço, revestimento da superfície deste para a proteção contra a corrosão, particularmente no preparo de materiais galvanizados (ICZ, 2012), tendo a indústria automobilística e construção civil como as principais consumidoras do produto.

A larga utilização do zinco em diversos ramos da indústria ocorre devido às suas propriedades químicas e metalúrgicas, sendo que as indústrias mais representativas são: galvanização ou zincagem a quente por imersão, deposição por aspersão de zinco (metalização), eletrodeposição de zinco ou zincagem eletrolítica, sherardização, tintas ricas em zinco e equipamentos de troca de calor (SILVA, 2010).

2.1.3 Níquel

A utilização industrial do níquel envolve sua aplicação em ligas e deposição galvânicas sobre outros metais. É também utilizado como catalisador em reações de hidrogenação catalítica de óleos vegetais e em sínteses orgânicas complexas (CLAYDEN *et al*, 2012). Pode ser ainda utilizado no desenvolvimento de baterias, ligas de aço, confecções de moedas e na síntese de produtos químicos e farmacêuticos (SILVA, 2010)

A exposição ao níquel pode ocorrer através de contato com a pele e pela ingestão de alimentos e águas contaminadas (SILVA, 2010). Trata-se de um metal cancerígeno e que pode causar ainda dermatites de contato, gengivites, erupções na pele, estomatite, tonturas, dores articulares, osteoporose e fadiga crônica (MARK *et al*, 1996).

2.1.4 Cádmi

O cádmio é um metal de transição, na classificação periódica está localizado no grupo IIB, é branco prateado maleável e dúctil, apresenta resistência química e mecânica. Nos últimos anos, seu uso sofreu um aumento em função das novas aplicações tecnológicas que vem sendo desenvolvidas. É usado na produção de

pneus e plásticos, banhos eletrolíticos, pigmentos na indústria de tintas, produção de ligas e condutores e na fabricação de baterias (ALLOWAY, 1990; HOMEM, 2001).

Trata-se de um metal extremamente tóxico, cujos limites máximos de emissão estabelecidos por lei são bem pequenos. As principais vias de exposição ao Cádmio são os alimentos, a água para o consumo, ar, cigarros e exposição industrial. Se ingerido, este metal pode causar disfunções renais, hipertensão, lesões no fígado e danos ao trato respiratório. Se inalado, o cádmio pode causar, além das enfermidades citadas, fibroses e edemas na faringe (SILVA, 2010).

2.2 Remoção de metais pesados presentes em águas com fibras vegetais

No Brasil, os padrões de lançamento de efluentes estão estabelecidos na Resolução CONAMA Nº 430/2011. Este documento regulamenta as concentrações máximas de diversas substâncias orgânicas e inorgânicas presentes em efluentes industriais e domésticos para serem lançados em corpos d'água. Já os padrões de qualidade de água de abastecimento são definidos pela Resolução CONAMA Nº357/2005. A tabela 1 mostra as concentrações dos metais pesados que serão estudados neste trabalho segundo a normatização para efluentes e águas de abastecimento.

Tabela1 - Parâmetros de qualidade de águas doces e efluentes industriais no Brasil

| Tipo | Cádmio (mg.L⁻¹) | Cobre (mg.L⁻¹) | Níquel (mg.L⁻¹) | Zinco (mg.L⁻¹) | Fonte |
|-------------|---------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------|
| Águas doces | 0,001 | 0,009 | 0,025 | 0,18 | Res. CONAMA Nº 357/2005 |
| Efluentes | 0,2 | 1,0 | 2,0 | 5,0 | Res. CONAMA Nº 430/2011 |

Diversos trabalhos têm sido publicados na literatura tratando da remoção de metais pesados utilizando fibras vegetais como agentes de biossorção. Tais processos se baseiam na capacidade adsorvente que as células vegetais possuem em função de sua estrutura polissacarídica fibrosa recoberta de uma camada de lignina (EK *et al*, 2009).

Batista (2014) estudou a remoção de cromo e chumbo de efluentes sintéticos utilizando como biomassas a casca de tangerina e a casca de abacaxi.

Já Golin (2007) optou por remover chumbo de um efluente industrial utilizando carvão ativado derivado de madeira e de babaçu. A utilização do babaçu proporcionou excelentes resultados comparados à madeira.

A fibra de coco também apresenta um excelente potencial de biossorção de metais de efluentes. Ferreira *et al* (2012) utilizaram essa fibra para avaliar o potencial de biossorção de chumbo e níquel. Viana e Gaubeur (2009) utilizaram as fibras de coco e de bagaço de cana-de-açúcar para remover níquel e zinco de águas residuais.

Outra biomassa interessante para a biossorção de metais é aquela derivada de macrófitas, como é o caso do Aguapé (*Eichhorniacrassipes*), orelha de onça (*Salviniaminimos*), musgo d'água (*Azollacaroliniana*) e alface d'água (*Pistiastratiotes*). Os trabalhos de Rodrigues *et al* (2016) e de Domingos *et al* (2013) tratam da utilização dessas biomassas na biossorção de diferentes metais, além de nitrato presentes em águas.

2.3 Materiais Lignocelulósicos

A biomassa vegetal, também chamada de fitobiomassa, é representante da classe dos materiais lignocelulósicos, assim como a madeira. É constituída, principalmente, de celulose, hemicelulose, lignina, cinzas inorgânicas e extrativos. Estes componentes se apresentam em diferentes proporções nos vegetais e são responsáveis pelas propriedades físicas, químicas e morfológicas que esses materiais apresentam (EK *et al*, 2009).

Historicamente, os resíduos agroindustriais lignocelulósicos apresentam como principal aplicação sua queima em caldeiras para gerar energia. Entretanto, nos últimos anos, diversos estudos têm sido desenvolvidos no sentido do aproveitamento mais racional desses materiais, podendo ser utilizados na geração de produtos industriais e, assim, passaram a ser denominados subprodutos ao invés de resíduos. A definição moderna de biorrefinaria trata da utilização integral da biomassa vegetal, ou seja, do aproveitamento de todas as frações do material na geração de energia, combustíveis e produtos de alto valor agregado (SCHUCHARDT *et al*, 2001).

No Brasil, o bagaço de cana figura entre os principais subprodutos agroindustriais e, em face da grande produção de cana, são produzidos, por ano, cerca de 100 milhões de toneladas de bagaço. Esse material faz parte do processo industrial desenvolvido nas usinas de álcool e açúcar, onde é queimado em caldeiras para a geração da energia do processo. Entretanto, uma fração do bagaço ainda pode ser aproveitada em outras aplicações, como na produção de etanol de segunda geração (MORI, 2015; MAZIERO, 2013) e na obtenção de produtos de maior valor agregado (MILEO, 2011, CANDIDO, 2011).

Nos materiais lignocelulósicos, a celulose é o principal componente estrutural, enquanto as hemiceluloses e a lignina são chamadas de componentes subestruturais (FENGEL; WEGENER, 1989). Com a remoção da lignina e das hemiceluloses, o material resultante é denominado fibrila, composto pelas longas cadeias de celulose dispostas na forma de fibras bastante resistentes. A Figura 1 apresenta a disposição desses elementos num modelo de parede celular vegetal, mostrando as regiões importantes da parede celular (Parede primária, secundária e terciária) e a lamela média, que é a camada de separação entre as células, onde se concentra a maior parte da lignina.

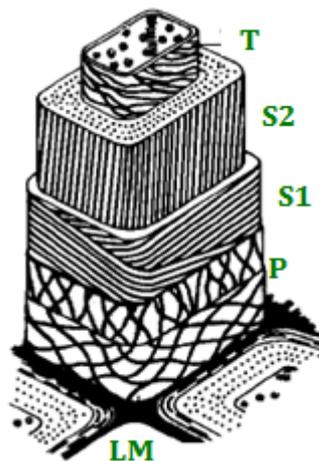


Figura 1 - Modelo da estrutura da parede celular de traqueídes de madeira mole e de fibras libriiformes de madeira dura. LM = lamela média; P = parede primária; S1 e S2 = paredes secundárias, T = parede terciária.

Fonte: Adaptada de Fengel e Wegener (1989)

2.3.1 Celulose

A celulose é um polímero formado por unidades de glicose ligadas via ligação éter do tipo beta (1,4). O monômero, um dímero de β -D-Glicose, é denominado celobiose, mostrado na Figura 2. Trata-se de um polímero linear cujo grau de polimerização é bastante elevado. Em função do elevado teor de hidroxilas, este material é, ainda, bastante polar, o que confere a capacidade de interagir com outros materiais polares e, por esse motivo, pode ser utilizado em processos de bioadsorção (HENRIKSSON; LENNHOLM, 2009).



Figura 2 - Estrutura química da celulose.

Fonte: Henriksson e Lennholm (2009)

A macromolécula de celulose apresenta regiões cristalinas e amorfas. Foi sugerido que a cristalinidade é resultado de ligações de hidrogênio que ocorrem nas hidroxilas inter e intramoleculares (FENGEL; WEGENER, 1989). Essas interações, mostradas na Figura 3, são responsáveis pelas excelentes propriedades físicas e mecânicas desse material, que, em função do elevado grau de polimerização e da linearidade da cadeia, se apresenta sob a forma de fibrilas e microfibrilas.

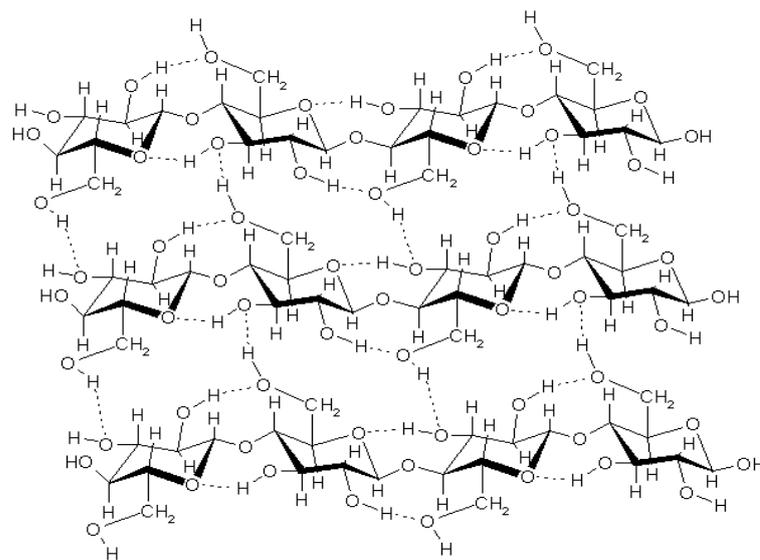


Figura 3 - Ligações de hidrogênio entre as cadeias de celulose.

Fonte: Henriksson e Lennholm (2009)

2.3.2 Hemiceluloses

As hemiceluloses, também chamadas de polioses, são um grupo de polissacarídeos constituído de vários tipos de unidades de açúcares de 5 e 6 carbonos, principalmente, e estão localizadas na parede celular da biomassa vegetal. Estes polissacarídeos incluem:

- Substâncias pécticas, β - glucana não celulósica
- Diversos açúcares, tais como: D-xilose, D-manose, D-glicose, D-galactose e D- galactourônico.

As hemiceluloses são responsáveis por diversas propriedades importantes obtidas durante o processamento dos materiais lignocelulósicos. Devido à ausência de cristalinidade, sua baixa massa celular e configuração irregular, as hemiceluloses absorvem água facilmente. Este fato contribui para reduzir o tempo e energia requeridos no refino da pasta celulósica e, ainda, aumentar a área específica ou de ligação das fibras (EK *et al*, 2009).

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

As polioses são classificadas basicamente de acordo com os carboidratos pertencentes à cadeia principal do polímero: xilanas, mananas, glucanas, galactanas e pectinas. Nos resíduos da cana, a xilana é a hemicelulose presente em maior proporção (ROCHA *et al.*, 1997). A representação esquemática de uma xilana típica de gramíneas está mostrada na Figura 4.

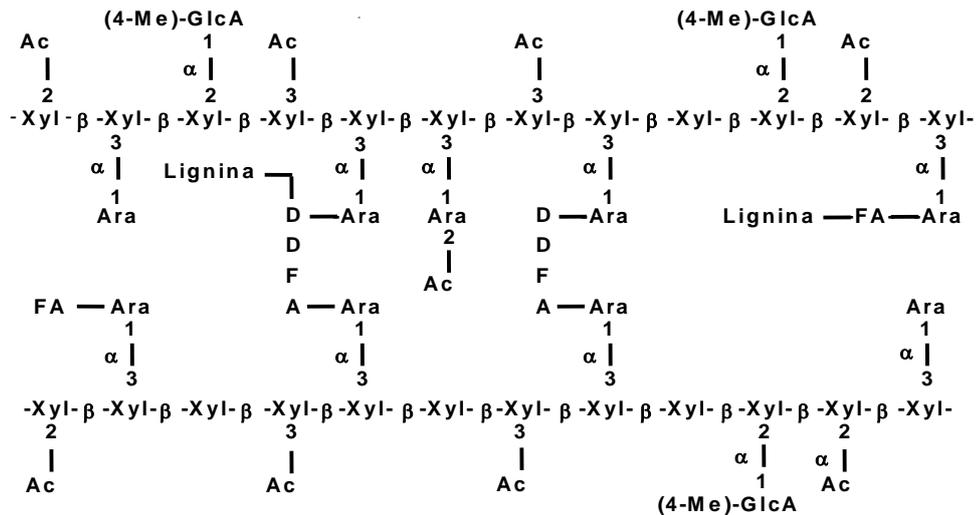


Figura 4 - Representação esquemática de uma xilana de gramínea mostrando alguns grupos substituintes. **Xyl** = D-xilopirranose; **Ara** = L arabinofuranose; **(4 Me)-GlcA** = ácido (4-O-metil)-D-glicopirranurônico; **Ac** = acetil; **FA** = ácido ferúlico; **DDFA** = ácido desidroferúlico.

Fonte: McDOUGALL *et al* (1993)

2.3.3 Lignina

A lignina é uma macromolécula de estrutura bastante complexa. É formada pela ligação entre 3 álcoois precursores: o álcool p-cumarílico, o álcool coniferílico e o álcool sinapílico, mostrados na Figura 5. Essas 3 moléculas, por meio da abstração enzimática de um próton e um elétron, se combinam por ressonância, gerando uma grande rede tridimensional macromolecular, na qual os monômeros estão ligados por diversos tipos de ligações.



Figura 5 - Unidades de fenilpropano precursoras da lignina

Fonte: McDOUGALL *et al* (1993)

A estrutura e as propriedades da lignina são de grande interesse para a indústria de celulose, uma vez que a polpação química e as etapas de

branqueamento são baseadas, principalmente, em reações com lignina e compostos de degradação de lignina (HENRIKSSON; LENNHOLM, 2009). Além disso, dentro do conceito de biorrefinaria, a lignina tem um papel importante, pois, a partir dela, é possível produzir uma gama imensa de compostos, por meio de reações de oxidação, hidrólise, hidrogenólise, dentre outras (LAURICHESSE; AVÉROUS, 2014; SCHUCHARDT *et al.*, 2001).

A grande diversidade de estruturas presentes na lignina é responsável por suas excelentes propriedades químicas que incluem uma elevada polaridade, e elevada reatividade em meios alcalinos, sua solubilização parcial em alguns solventes orgânicos, além de sua resistência mecânica e à ação de fungos (FENGEL; WEGENER, 1989). A figura 6 mostra uma estrutura de lignina isolada da palha de cana de açúcar, determinada por diversas técnicas espectroscópicas.

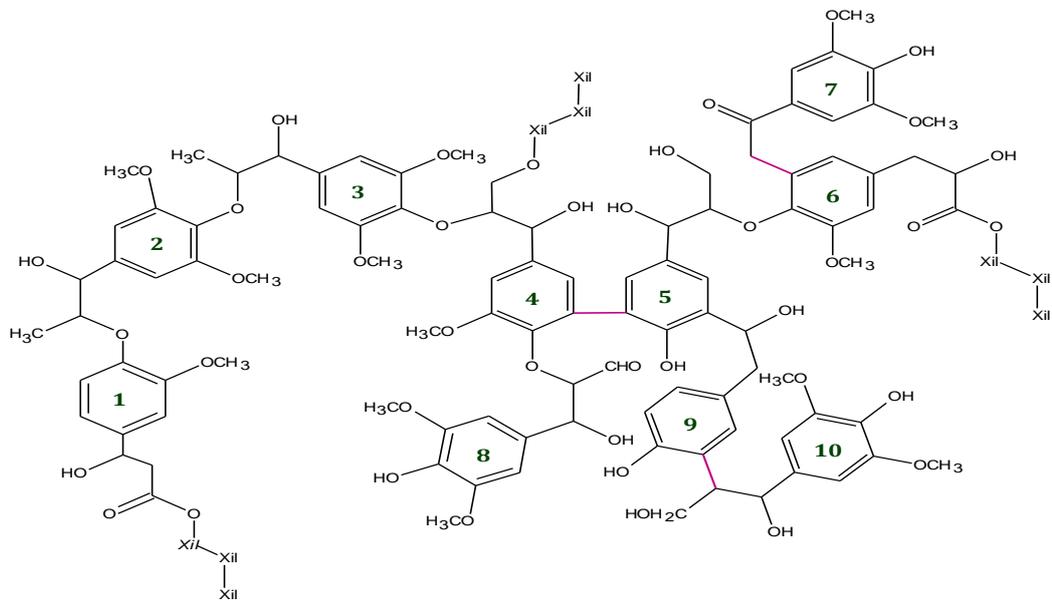


Figura 6 - Esboço da estrutura química da lignina da palha de cana de açúcar.

Fonte: Gambarato (2014)

2.4 Tratamento Organosolv

Nos processos de utilização de biomassas lignocelulósicas, independente do uso das frações (celulose, hemicelulose, lignina), é necessário um processamento preliminar para separá-las ou, no mínimo, alterar suas estruturas. A lignina age como a principal barreira à penetração de solventes e agentes químicos e precisa ser, no mínimo, parcialmente degradada para melhorar as propriedades do material (GAMBARATO, 2010). Existem diversos tratamentos que podem ser aplicados com

esse objetivo, que podem envolver métodos físicos, químicos, biológicos ou combinados. Os mais importantes e difundidos são os processos Kraft, Sulfito, Explosão a Vapor, Polpação Organosolv e Polpação Soda.

Os processos de polpação organosolv têm recebido uma atenção significativa nos últimos anos, sendo estudados como uma alternativa aos processos químicos convencionais de obtenção de polpa celulósica. Trata-se de um processo para extrair lignina de matérias-primas lignocelulósicas com solventes orgânicos ou soluções desses solventes. Alcoóis, especialmente os alifáticos de baixo peso molecular, são os solventes mais utilizados nesses processos. Quanto ao tipo de álcool, foi descoberto que os primários são os melhores agentes de deslignificação (YAWALATA, 2001), como é o caso do etanol, que ainda apresenta baixo custo e facilidade de recuperação.

Uma vantagem de se empregar álcool, principalmente o etanol, é seu baixo ponto de ebulição, que promove uma rápida recuperação por destilação simples, com baixo consumo de energia. Além disso, alcoóis são totalmente miscíveis em água. As perdas de etanol podem ser facilmente repostas pela fermentação de açúcares dissolvidos no processo (RUZENE *et al*, 2007; ZHAO *et al*, 2009).

A dissolução da lignina em processos organosolv é resultado da hidrólise das ligações tipo éter da macromolécula de lignina (SARKANEM, 1990). A deslignificação organosolv compreende ainda quebra de ligações éster entre os carboidratos e as cadeias laterais de lignina (MCDONOUGH, 1993).

3. Materiais e Métodos

Para o desenvolvimento deste trabalho, inicialmente promoveu-se um tratamento químico no bagaço de cana-de-açúcar com o objetivo de remover parte da hemicelulose e da lignina presentes no material. Dessa forma, obtêm-se, teoricamente, um material mais rico em celulose e, portanto, mais fibroso e capaz de adsorver melhor os metais estudados. Em seguida, foram preparadas soluções contendo os metais de interesse em concentrações maiores que concentração limite estabelecida por lei para o lançamento de efluentes (Resolução CONAMA Nº430/2011). Essas soluções foram utilizadas para determinar a capacidade de adsorção tanto do bagaço *in natura* quanto do bagaço tratado. Os materiais foram caracterizados por Difratoimetria de Raios X (DRX), Análise Termogravimétrica (TGA). As soluções foram quantificadas tempo a tempo via Espectrometria de Absorção Atômica. A Figura 7 mostra um fluxograma dos passos desenvolvidos neste trabalho.

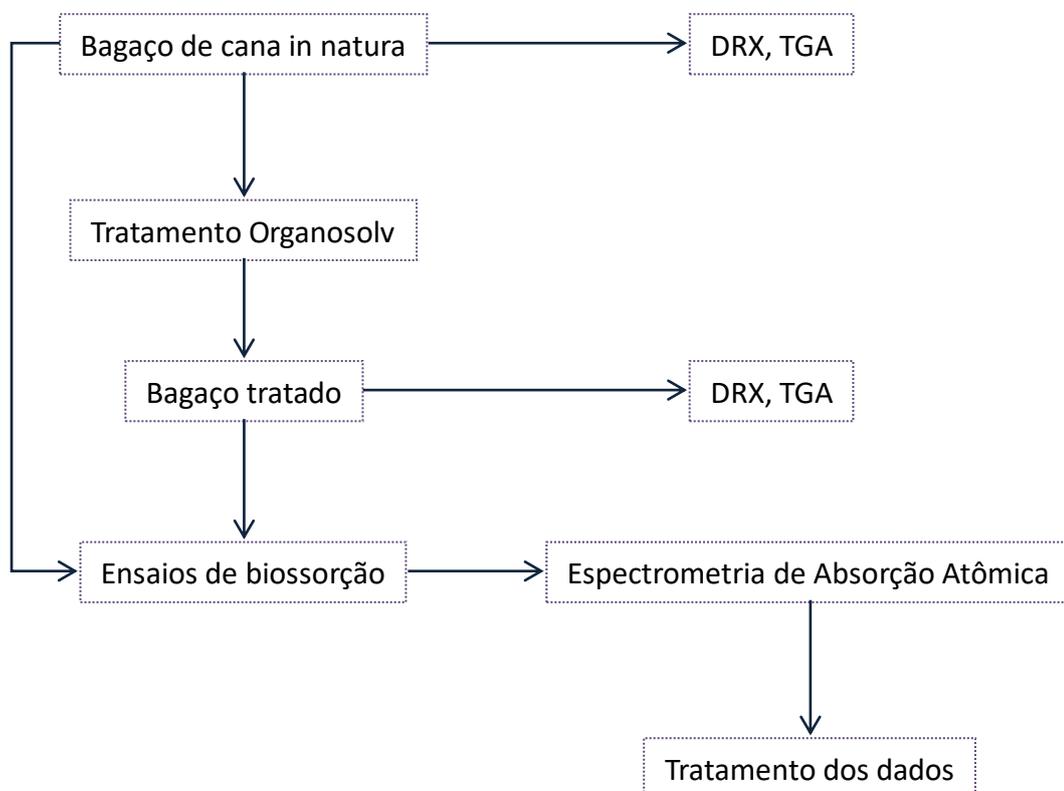


Figura 7 - Fluxograma do desenvolvimento do trabalho

Fonte: A autora

3.1 Obtenção da biomassa

O bagaço de cana-de-açúcar utilizado neste trabalho foi obtido na cidade de Canas – SP, diretamente com um produtor. O bagaço foi recebido, desmedulado e lavado com água até total remoção dos açúcares da cana. Procedeu-se, então, a secagem do material no sol durante 24 horas. Em seguida, o material foi moído até que passasse pela peneira de 10 mesh e armazenado.

3.2 Pré-tratamento alcalino

O bagaço de cana-de-açúcar foi submetido a um tratamento alcalino com o objetivo de solubilizar parte da lignina do material, bem como facilitar a etapa posterior de polpação organosolv. Para tal, cerca de 100 gramas de bagaço moído foram colocadas em aproximadamente 1L de solução contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de hidróxido de sódio (NaOH) e $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ de hipoclorito de sódio (NaHClO). O bagaço ficou imerso nessa solução em “temperatura ambiente” durante um período de 48 horas, sendo dessas, aproximadamente 24 horas “no sol”. A exposição à luz do sol se deve ao fato da lignina, que compõe cerca de 25% do material, apresentar estrutura polifenólica e, portanto, bastante sensível à luz ultravioleta. Assim, o objetivo da exposição à luz solar foi degradar parte da estrutura polifenólica da lignina, já parcialmente sensível em função da solução alcalina.

Ao final do tratamento, o material foi lavado exaustivamente com água e, em seguida, foi seco e armazenado.

3.3 Tratamento Organosolv

O material pré-tratado alcalinamente foi submetido a um processo de polpação organosolv. O objetivo deste tratamento foi degradar parte da lignina por solvólise e remover parte da hemicelulose do material. Assim, obteve-se um material mais fibroso, rico em celulose. Para tal, a reação ocorreu em balão reacional de 1L contendo 500 mL de etanol 92%, 11 mL de ácido clorídrico (HCl) a 10 mol.L^{-1} e água

deionizada para completar o volume de 550 mL de meio reacional. A reação se processou em manta aquecedora a 80 °C, sob refluxo de um condensador de bolas, durante 1h. Ao final do processo, o conteúdo da reação foi filtrado e lavado com água deionizada até pH neutro. Em seguida, o material foi seco e armazenado.

3.4 Preparo das soluções contendo metais

Para os ensaios de adsorção, foram preparadas soluções contendo os metais Cobre, Cádmio, Zinco e Níquel. Como fonte de Cobre foi utilizado o Cloreto de Cobre II di-hidratado ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) da marca ISOFAR com grau de pureza maior que 98%. Como fonte de Cádmio, optou-se por utilizar o Cloreto de Cádmio mono-hidratado ($\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) puríssimo da marca VETEC. Como fonte de Níquel, foi utilizado o Nitrato de Níquel hexa-hidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) puríssimo da marca ISOFAR. Como fonte de Zinco foi utilizado o Sulfato de Zinco hepta-hidratado ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) PA da marca Numa Química.

Segundo a Resolução CONAMA N°430/2011, as concentrações máximas permitidas para o lançamento de efluentes são, respectivamente para cada metal, 1,0, 0,2, 5,0 e 2,0 mg.L^{-1} .

As soluções foram preparadas de modo a conter as concentrações de metais constantes na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição das soluções contendo metais utilizados nesse trabalho.

| Metal | Sal utilizado | Concentração do sal na solução (mg.L^{-1}) | Concentração do metal na solução (mg.L^{-1}) | Concentração máxima - Resolução CONAMA 430/2011 (mg.L^{-1}) |
|---------------|--|---|---|--|
| Cobre | $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 26,83 | 10 | 1 |
| Cádmio | $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 7,16 | 4 | 0,2 |
| Zinco | $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 87,93 | 20 | 5 |
| Níquel | $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 101,91 | 15 | 2 |

Fonte: A autora

3.5 Ensaios de bioabsorção de metais

Os ensaios de bioabsorção de metais foram realizados em copos de polipropileno de 80,0 mL. Em cada copo, foram colocados 50,0 mL da solução contendo o metal de interesse (Cobre, Cádmio, Níquel ou Zinco) e 0,5 g de bagaço de cana (*in naturae* tratado) moído até passar pela peneira de 50 mesh. Os ensaios procederam-se durante 48 h, com amostragem nos tempos de 0, 0,5, 1, 2, 5, 24 e 48h. Ao final de cada tempo, o conteúdo do copo foi filtrado e o líquido encaminhado para análise via Espectrometria de Absorção Atômica. Ao final do processo, foram obtidas 56 amostras (4 metais x 7 tempos x 2 biomassas).

3.6 Análise por Espectrometria de Absorção Atômica

As determinações das concentrações dos metais foram realizadas via Espectrometria de Absorção Atômica. Para tal, foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica Perkin Elmer, Modelo A Analyst 800 (Figura 8), com forno de grafite, disponível nos laboratórios da Universidade de São Paulo.



Figura 8 - Espectrômetro de Absorção Atômica

3.7 Difratometria de Raios X

A difratometria de Raios X foi realizada com o objetivo de determinar o percentual de cristalinidade do bagaço *in natura* e do bagaço tratado. Assim, pode-se inferir sobre as alterações estruturais provocadas pelo tratamento químico. Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro de Raios X da marca Shimadzu modelo XRD 6100 (Figura 9), disponível no Laboratório de Processamento de Materiais do Centro Universitário de Volta Redonda – UNIFOA, com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$, e voltagem de 40 kV, corrente de 40 mA, varredura 0,05 ($2\theta/5\text{s}$) para valores de 2θ entre 10 e 50° .



Figura 9 - Difratorômetro de Raios X

3.8 Análise Térmica Via Termogravimetria (TGA)

Com o objetivo de avaliar a estabilidade térmica do material, determinar os parâmetros de degradação térmica e caracterizar modificações estruturais no material antes e depois do tratamento químico, a Análise Termogravimétrica (TGA) foi realizada nos laboratórios do Centro Universitário de Volta Redonda em um equipamento Perkin Elmer STA 6000 (Figura 10), utilizando uma taxa de

aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ numa faixa de temperatura de 30 a 800°C em uma atmosfera inerte de N_2 com fluxo de $20\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$



Figura 10 - Analisador Térmico Perkin Elmer STA 6000

4. Resultados e Discussão

4.1 Caracterização do Bagaço

As características estruturais do bagaço de cana e as modificações causadas pelo tratamento químico foram avaliadas por meio das análises de Difratomia de Raios X (DRX) e a Análise Termogravimétrica (TGA).

4.1.1 Difratomia de Raios X

Os difratogramas de Raios X do bagaço de cana *in natura* e do bagaço tratado são mostrados na Figura 11. Foi possível verificar que os materiais apresentaram, tanto antes quanto após o tratamento, um comportamento de materiais semicristalinos, ou seja, apresentaram regiões amorfas e cristalinas em sua estrutura. A determinação do grau de cristalinidade foi realizada pelo método empírico de SEGAL *et al* (1959), que relaciona, por meio da Equação abaixo, o pico de intensidade da difração do material cristalino, perto de $2\theta=22^\circ$, com o pico de intensidade da difração do material amorfo, perto de $2\theta=16^\circ$.

$$I_c = \frac{I_{(002)} - I_{(am)}}{I_{(002)}} \times 100$$

Onde:

I_c – Índice ou grau de cristalinidade percentual (%);

$I_{(002)}$ – Pico de intensidade da difração que representa a fração cristalina (perto de $2\theta=22^\circ$)

$I_{(am)}$ – Pico de intensidade da difração que representa a fração amorfa (perto de $2\theta=16^\circ$)

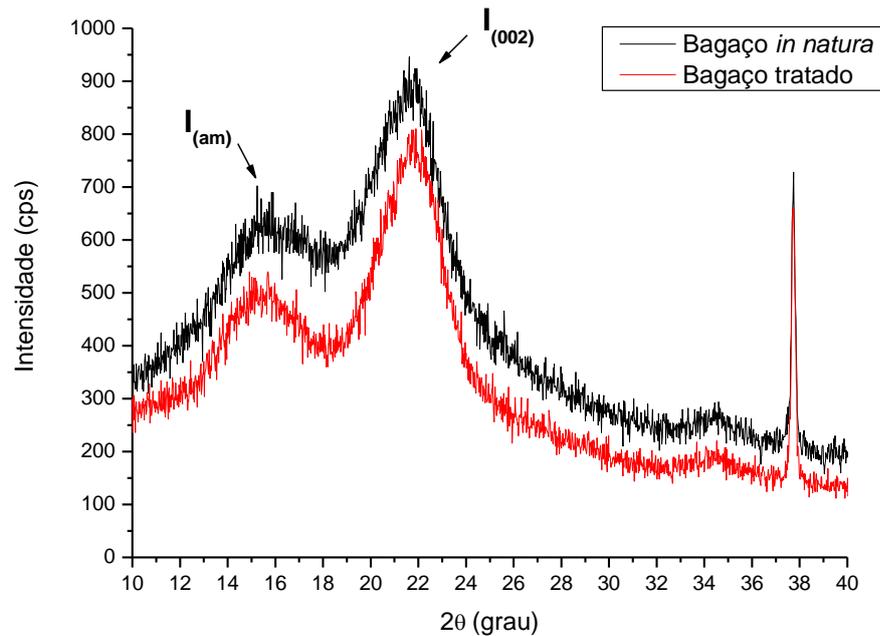


Figura 11 - Difratoogramas de Raios X do bagaço *in natura* e do bagaço tratado

Fonte: A autora

A cristalinidade dos materiais foi calculada e os resultados encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros de cristalinidade dos materiais

| Material | $I_{(002)}$ | $I_{(am)}$ | I_c (%) |
|--------------------------------|-------------|------------|-----------|
| Bagaço <i>in natura</i> | 890 | 642 | 27.9 |
| Bagaço tratado | 762 | 478 | 37.3 |

Percebe-se, pela análise da Tabela 3, que o material *in natura* apresentou 27,9% de cristalinidade, enquanto que, após o tratamento, o material apresentou-se com uma fração cristalina de 37,3%. Sabe-se que, uma vez que o bagaço de cana é um material lignocelulósico e, portanto, composto principalmente de celulose, hemicelulose e lignina, a maior contribuição à fração cristalina provém da celulose, que tem sua cristalinidade garantida pela presença de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares (EK *et al*, 2009). No caso da hemicelulose e da lignina, estas são macromoléculas altamente amorfas (HENRIKSSON; LENNHOLM, 2009).

Dessa forma, o aumento no grau de cristalinidade após o tratamento sugere que, durante esse processo, parte da hemicelulose e da lignina foram removidas do material. Foi mais provável que a remoção de hemicelulose tenha sido maior, uma

vez que esta macromolécula é bastante suscetível a ataques ácidos, enquanto que a lignina é mais resistente a tais reações (FENGEL; WEGENER, 1989).

Assim, foi possível inferir que o bagaço tratado pelo processo organosolv apresentou um maior teor de celulose e lignina do que o material *in natura*. Nessas condições, além da aplicação na bioadsorção de metais, o bagaço pode ser utilizado na produção de etanol de segunda geração (MORI, 2015) e no desenvolvimento de produtos derivados de celulose, como carboximetilcelulose e membranas de acetato de celulose (CANDIDO, 2011).

4.1.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) e sua derivada (DTG) foram utilizadas para inferir sobre características estruturais e sobre a composição dos materiais antes e após o tratamento. A curva termogravimétrica obtida para o bagaço *in natura* e sua primeira derivada são mostradas na Figura 12.

Foi possível verificar na Figura 12 que ocorreu, inicialmente, uma perda de massa até cerca de 100°C. Essa etapa representa a perda de água pelo material e foi inerente a todas as biomassas vegetais, que, mesmo após secagem em estufa, ainda armazenaram água em suas estruturas. Em seguida, ocorreu entre 120 e 220°C uma perda de massa de 6,8%. Essa etapa pode ser associada à termodegradação dos extrativos presentes no material, da hemicelulose e de compostos de baixa massa molar (GAMBARATO, 2014).

Outra etapa de termodegradação ocorreu entre 220 e 320°C. Nesta faixa de temperatura ocorre a degradação da hemicelulose e de parte da celulose do material (LAURICHESE; AVEROUS, 2014) e a perda de massa corresponde a 31,1%. A próxima etapa de termodegradação ocorreu na faixa de 320 e 380°C. Neste intervalo de temperatura, ocorreu a degradação da fração mais resistente de celulose e da lignina (GAMBARATO, 2014), correspondendo a 31,8% do material. Ainda nesta faixa de temperatura, foi possível verificar na curva de DTG a temperatura onde ocorreu a máxima degradação do material, 349°C. Nesta temperatura, a velocidade de termodegradação foi máxima. A partir de 380°C ocorreu a degradação da fração final lignina e o carvão residual obtido em 800°C representou 10,82% do material.

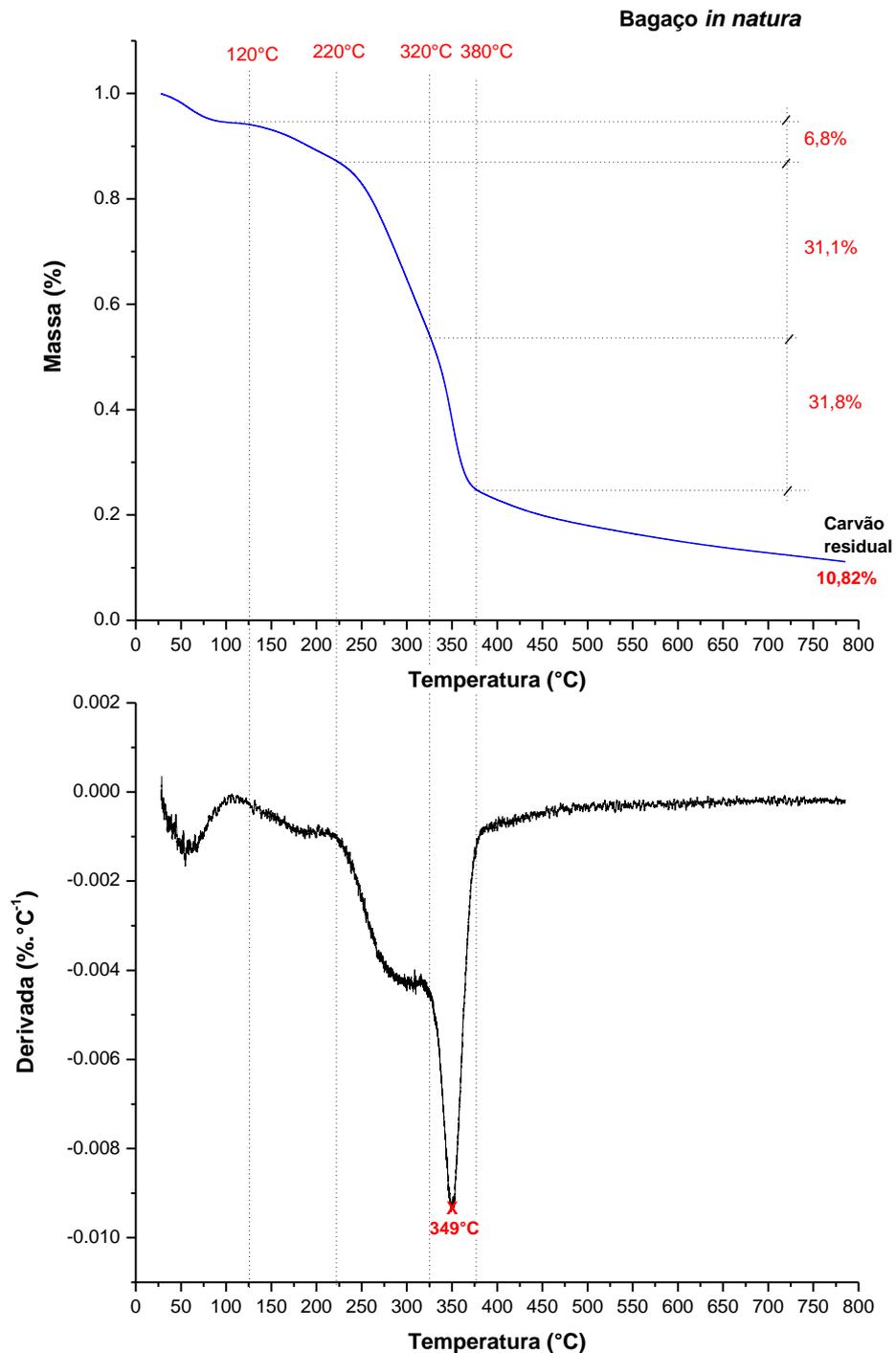


Figura 12 - Curva de termogravimetria para o bagaço *in natura* e sua primeira derivada

Fonte: A autora

A Figura 13 mostra a curva termogravimétrica para o bagaço tratado e sua derivada. Assim como para o bagaço *in natura*, foi possível verificar a perda inicial de água até a temperatura de cerca de 100°C. A próxima etapa de termodegradação ocorreu na faixa de 180 a 245°C, representando uma perda de massa de 5,0%,

diferente do que ocorre com o bagaço in natura (120 a 220°C, perda de massa de 6,8%).

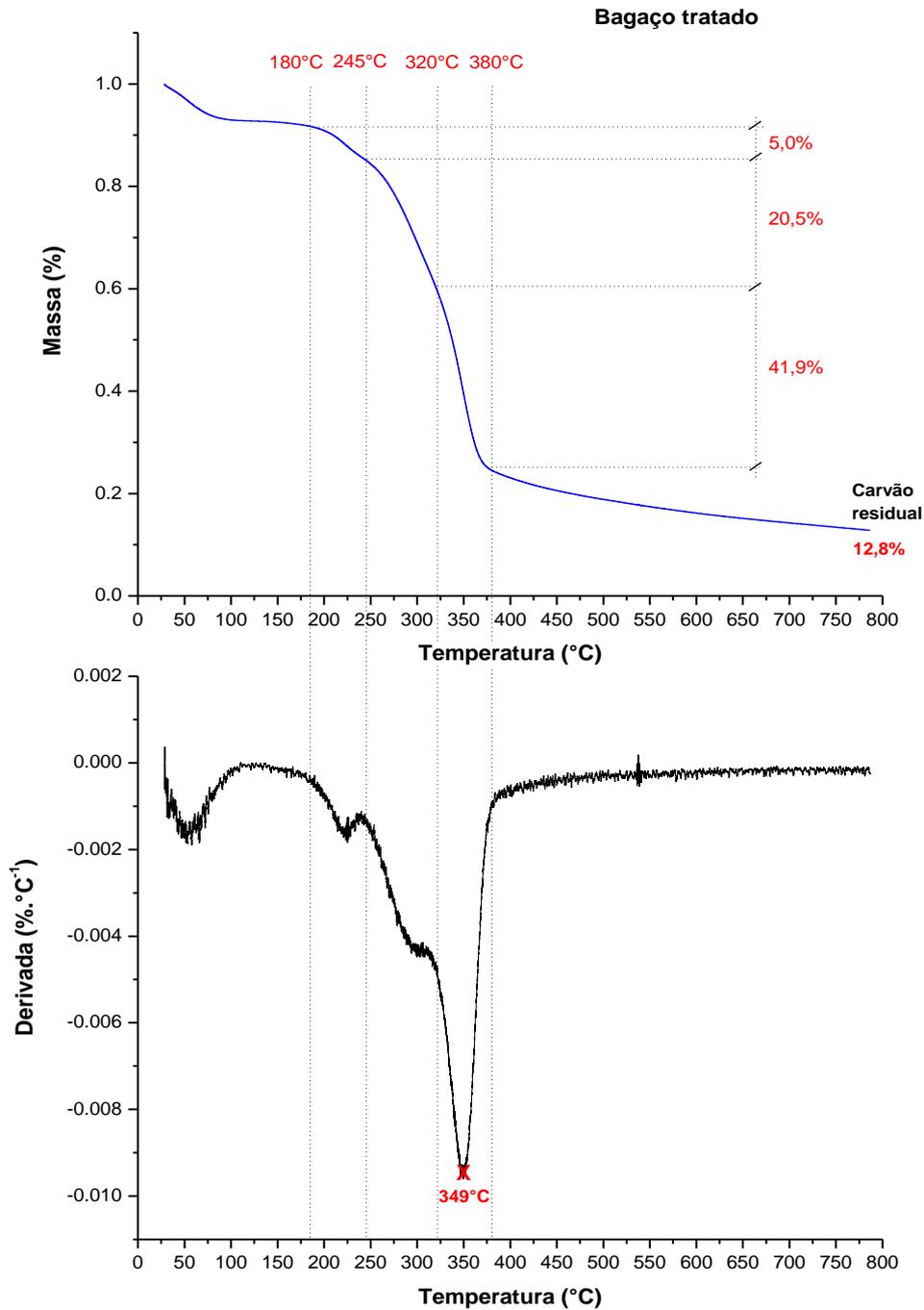


Figura 13 - Curva de termogravimetria para o bagaço tratado e sua primeira derivada

Fonte: A autora

O fato da termodegradação do bagaço tratado ter ocorrido à uma faixa de temperatura maior indicou que este material contém um teor reduzido de hemicelulose e, conseqüentemente, um teor mais elevado de celulose e lignina. Foi possível verificar a remoção de hemicelulose também na etapa de termodegradação que ocorreu no bagaço tratado na faixa de 245 a 320°C, que representa 20,5% em

massa do material, enquanto que para o bagaço *in natura*, esta etapa apresenta uma perda de massa de 30,1%.

O maior teor de celulose e lignina apresentado pelo bagaço tratado foi evidenciado na etapa de termodegradação que ocorreu entre 320 e 380°C e representou 41,9% em massa, valor bastante superior ao apresentado pelo bagaço *in natura*. O carvão residual obtido a 800°C (12,8%) também foi maior que o bagaço *in natura*. Isso porque o maior teor de lignina contribuiu para este parâmetro. A temperatura onde ocorreu a máxima degradação térmica foi a mesma encontrada para o bagaço *in natura*, 349°C. Tal fato indicou que não houve alterações estruturais importantes na molécula de lignina, sugerindo que o tratamento químico não degradou consideravelmente a lignina do material.

A Figura 14 exibe uma ampliação destas faixas de temperatura para melhor comparação.

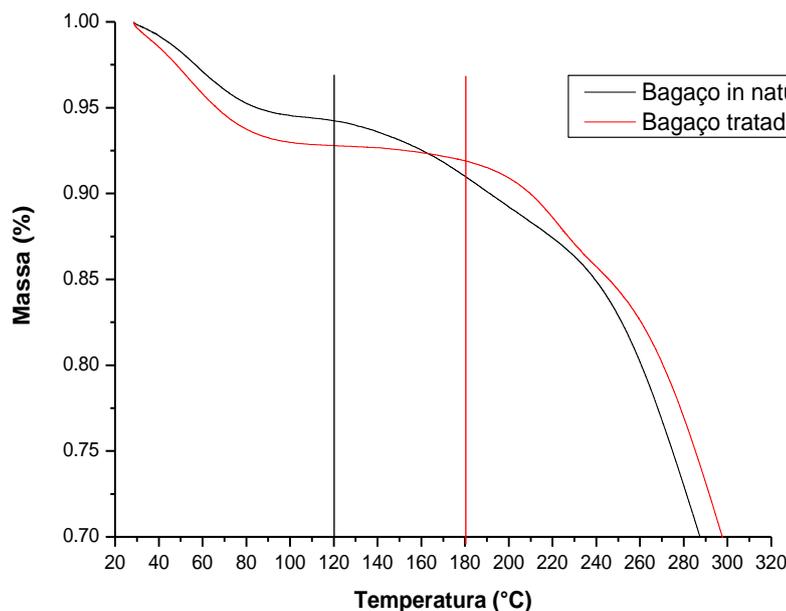


Figura 14 - Curvas de termodegradação do bagaço *in natura* e do bagaço tratado na faixa de 20 a 320°C

Fonte: A autora

4.2 Ensaios de Remoção de Metais

4.2.1 Cobre

A remoção de cobre da solução pelas amostras de bagaço *in natura* e tratado é mostrada na Figura 15. Foi possível perceber que, a partir de uma concentração de $10,09 \text{ mg.L}^{-1}$ de cobre na solução inicial, os dois materiais foram capazes de remover pelo menos metade do cobre nas primeiras 6 horas do ensaio. O bagaço tratado apresentou um melhor desempenho na remoção e, após 48 de tratamento, a concentração de cobre foi reduzida de $10,09$ para $0,78 \text{ mg.L}^{-1}$. No caso do bagaço *in natura*, a redução na concentração de cobre foi de $10,09$ para $2,96 \text{ mg.L}^{-1}$ em 48h.

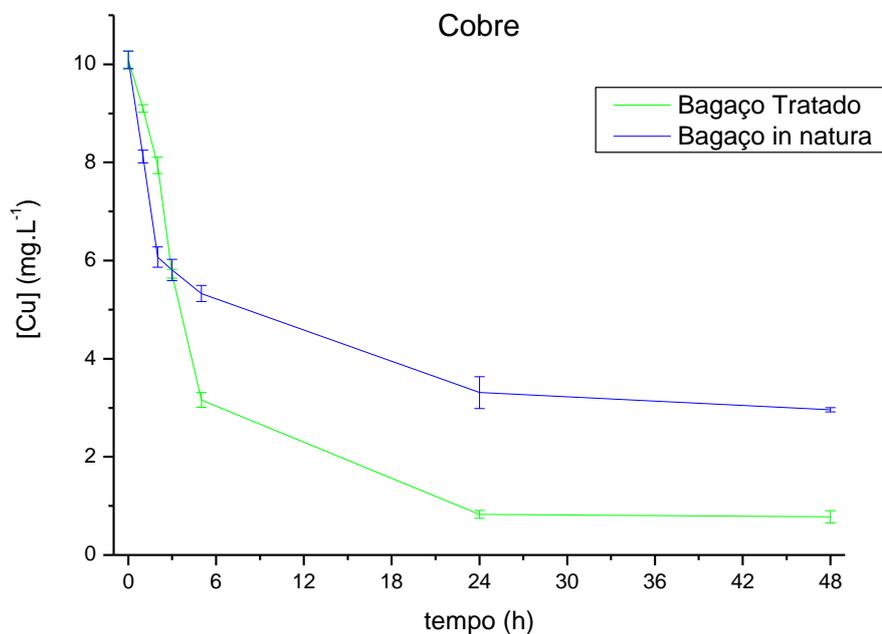


Figura 15 - Remoção do cobre da solução com bagaço de cana *in natura* e tratado

Fonte: A autora

Um fato interessante verificado neste ensaio foi maior remoção de cobre pelo bagaço *in natura* nos tempos iniciais do ensaio, principalmente na primeira hora. Tal comportamento pode estar associado à presença dos extrativos de baixa massa molar que, por sua característica polar, puderam interagir rapidamente com o cobre. Entretanto, a partir da segunda hora do ensaio, o bagaço tratado se mostrou mais eficiente na remoção deste metal da solução.

Uma vez que a concentração máxima de cobre permitida pela Resolução CONAMA Nº430/2011 é de $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$, a Figura 15 mostra que, partindo de uma

solução contendo 10 vezes a quantidade permitida, o bagaço tratado foi capaz de atingir o limite da legislação em 24 horas de tratamento, enquanto que o bagaço *in natura*, mesmo após 48 horas, não conseguiu atingir tal limite.

4.2.2 Zinco

Assim como ocorreu para o cobre, a eficiência de remoção de zinco foi melhor utilizando o bagaço tratado. Tal comportamento é mostrado na Figura 16. Percebe-se que, partindo de uma solução com concentração inicial de $20,04 \text{ mg.L}^{-1}$ de Zinco, o bagaço tratado conseguiu remover metade desta quantidade antes das 5 primeiras horas de tratamento, enquanto que o tratamento com o bagaço *in natura* reduziu a concentração à metade da inicial após cerca de 15 horas de tratamento.

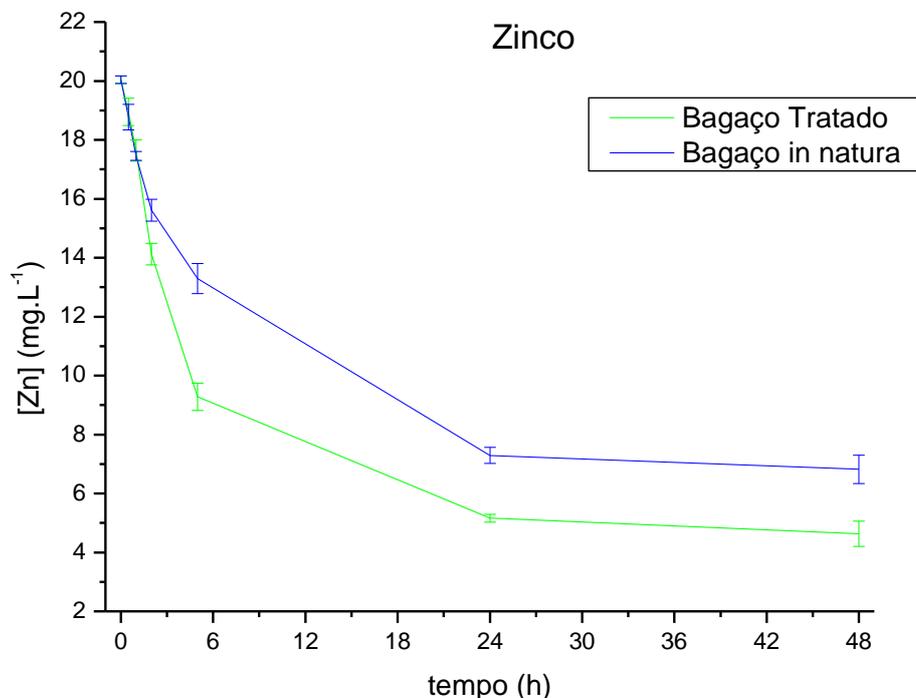


Figura 16 - Remoção de zinco da solução com bagaço de cana *in natura* e tratado

Fonte: A autora

Tomando como base o limite estabelecido pela Resolução CONAMA 430/2011, a concentração de Zinco não pode ultrapassar 5 mg.L^{-1} . Analisando os tratamentos, percebeu-se que o bagaço tratado atingiu tal concentração logo após as primeiras 24 horas de tratamento (concentração = $5,16 \text{ mg.L}^{-1}$), enquanto que o bagaço *in natura* não atingiu tal nível mesmo após as 48 horas.

4.2.3 Níquel

Os resultados da remoção de níquel estão mostrados na Figura 17. No caso deste metal, percebeu-se uma grande discrepância no desempenho de remoção realizado pelo bagaço *in natura* e o tratado. A eficiência de remoção foi claramente maior utilizando o bagaço tratado. Verificou-se que, partindo de uma solução contendo $14,86 \text{ mg.L}^{-1}$ de Níquel, o bagaço tratado foi capaz de reduzir a concentração do metal à metade nas primeiras 5 horas de tratamento, enquanto que no caso do bagaço *in natura*, a remoção não atingiu a metade da concentração inicial nem mesmo após 48 horas de tratamento.

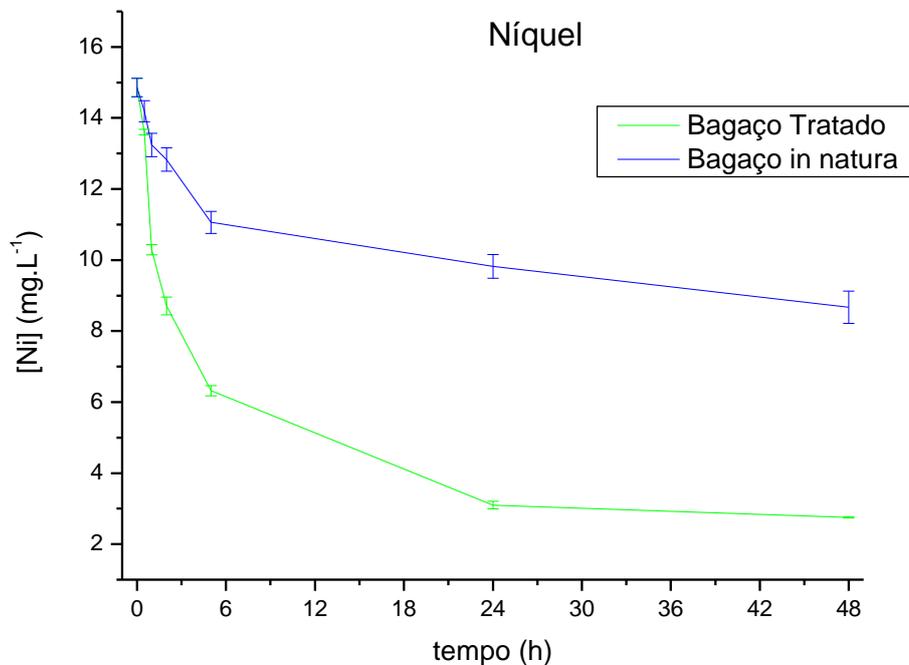


Figura 17 - Remoção de níquel da solução com bagaço de cana *in natura* e tratado

Fonte: A autora

Analisando o processo à luz da Resolução CONAMA N°430/2011, que estabelece o limite de 2 mg.L^{-1} de Níquel como concentração máxima, verificou-se que, em nenhum dos casos foi possível atingir o limite estabelecido pela norma. Após 48h de tratamento, as concentrações de níquel obtidas foram de $8,67$ e $2,75 \text{ mg.L}^{-1}$ para o bagaço *in natura* e tratado, respectivamente.

4.2.4 Cádmi

A remoção de cádmio pelo bagaço *in natura* e tratado é mostrada na Figura 18. A diferença entre os dois tratamentos não se mostrou tão evidente quanto no caso do Níquel. Ainda assim, foi fato que a utilização do bagaço tratado foi mais eficiente na remoção do Cádmi. A partir da concentração inicial de $4,07 \text{ mg.L}^{-1}$, ambos os materiais foram capazes de reduzi-la à metade nas primeiras 3 horas de tratamento.

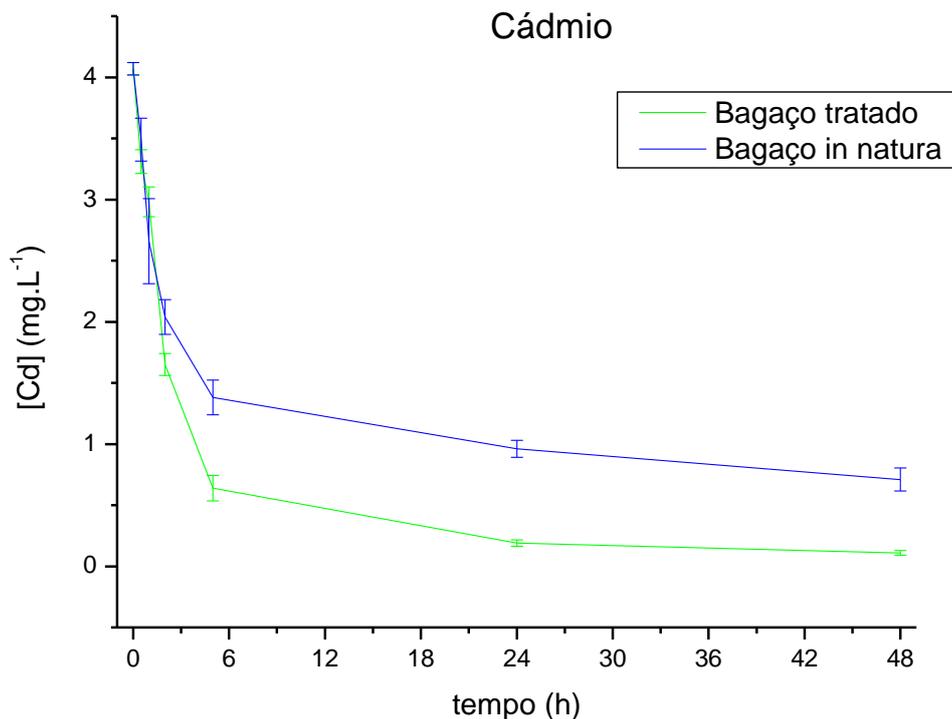


Figura 18 - Remoção de cádmio da solução com bagaço de cana *in natura* e tratado

Fonte: A autora

Após 48 horas, a concentração de Cádmi para o bagaço *in natura* foi de $0,71 \text{ mg.L}^{-1}$ e para o bagaço tratado foi de $0,11 \text{ mg.L}^{-1}$. O limite estabelecido pela Resolução CONAMA Nº 430/2011 é de $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$. Dessa forma, verificou que o bagaço *in natura* não foi capaz de atingir tal limite e, no caso do bagaço tratado atingiu à Resolução.

4.3 Parâmetros cinéticos da absorção de metais

Para uma melhor avaliação da capacidade de remoção dos metais utilizando o bagaço in natura e tratado, foi realizado um estudo cinético da adsorção. Para tal, o modelo de decaimento exponencial mostrado na Equação 2 foi ajustado aos dados por meio do método dos mínimos quadrados, utilizando o software Origin Pro 8. As Figuras 19e 20 mostram os ajustes em cada caso.

$$C(t) = A_1 e^{-kt} + y_0 \quad (2)$$

Onde,

C (t) – concentração do metal analisado ao longo do tempo t (mg.L⁻¹);

A₁ e y₀ – constantes do modelo (mg.L⁻¹), sua soma representa a aproximação da concentração inicial do metal;

k – taxa de remoção do metal (h⁻¹)

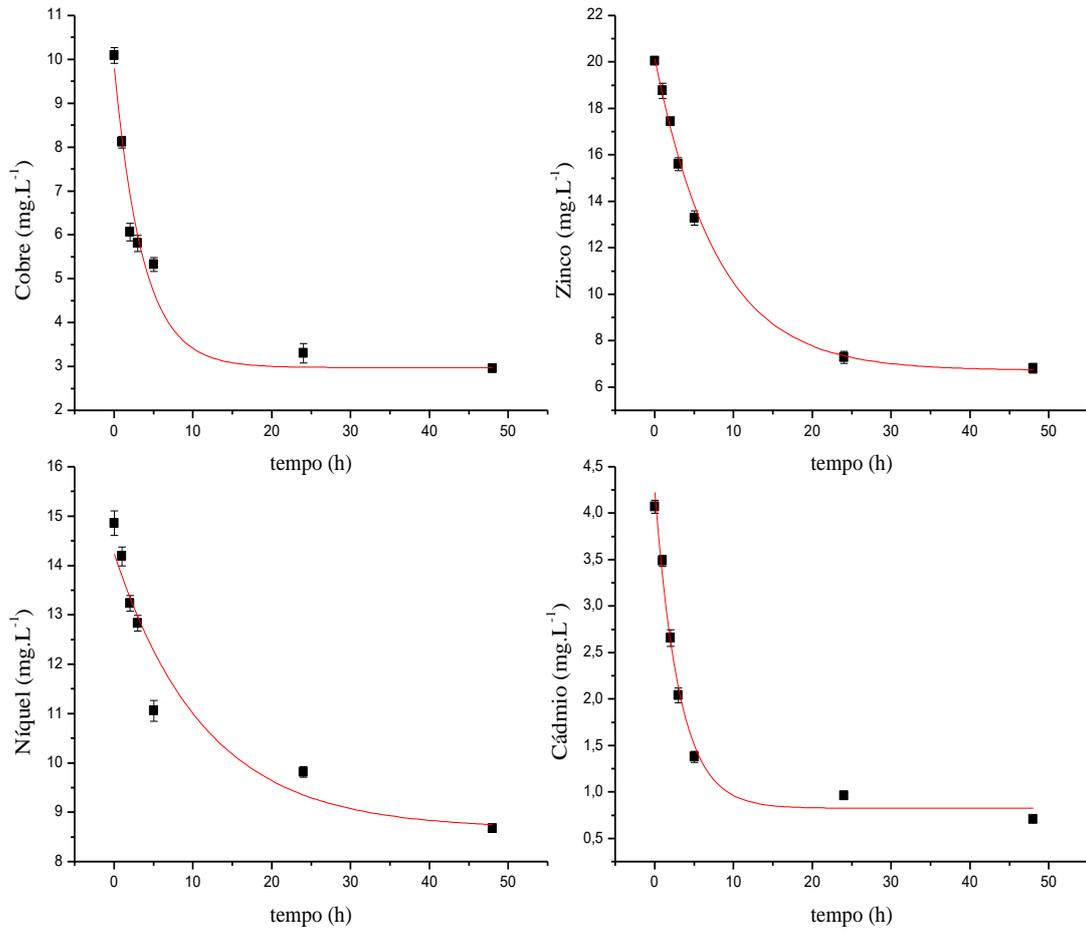


Figura 19- Ajuste dos dados experimentais referentes ao bagaço *in natura* ao modelo cinético de decaimento exponencial.

Fonte: A autora

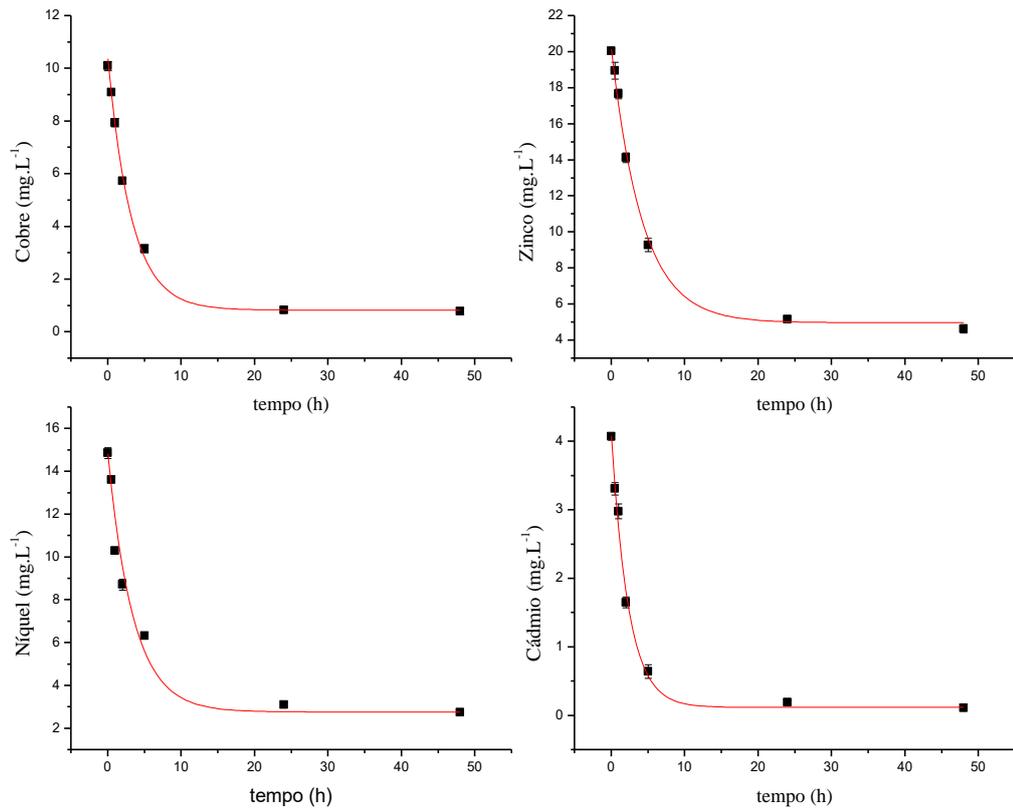


Figura 20 - Ajuste dos dados experimentais referentes ao bagaço tratado ao modelo cinético de decaimento exponencial

Fonte: A autora

Verificou-se, pela análise das figuras, que em todos os casos, os dados se ajustaram ao modelo cinético. Dessa forma, o parâmetro k do modelo pode ser utilizado para comparação da cinética de remoção entre o bagaço *in natura* e o bagaço tratado.

O parâmetro k representa a taxa de remoção do metal ao longo tempo e possui unidade h^{-1} . Assim, quanto maior o valor de k , maior é a velocidade de remoção do metal em relação à concentração inicial.

A tabela 4 mostra os valores dos parâmetros ajustados em cada caso.

Tabela 4: Valores dos Parâmetros ajustados

| Metal | Bagaço | y0 | A1 | k | R² |
|---------------|------------------|---------------|----------------|---------------|----------------------|
| Cobre | <i>in natura</i> | 2,981 ± 0,012 | 6,812 ± 0,474 | 0,276 ± 0,016 | 0,9812 |
| | Tratado | 0,832 ± 0,009 | 9,539 ± 0,225 | 0,313 ± 0,009 | 0,9971 |
| Zinco | <i>in natura</i> | 6,726 ± 0,029 | 13,417 ± 0,320 | 0,127 ± 0,009 | 0,9966 |
| | Tratado | 4,976 ± 0,027 | 15,159 ± 0,309 | 0,236 ± 0,004 | 0,9975 |
| Níquel | <i>in natura</i> | 8,669 ± 0,015 | 5,567 ± 0,291 | 0,087 ± 0,003 | 0,9535 |
| | Tratado | 2,765 ± 0,018 | 12,053 ± 0,423 | 0,290 ± 0,005 | 0,9876 |
| Cádmio | <i>in natura</i> | 0,827 ± 0,007 | 3,401 ± 0,193 | 0,323 ± 0,008 | 0,9770 |
| | Tratado | 0,118 ± 0,002 | 3,967 ± 0,098 | 0,431 ± 0,009 | 0,9969 |

A análise dos parâmetros y_0 e A_1 não nos leva a conclusões acerca da cinética do processo. Por se tratarem de parâmetros de ajuste, a soma de $y_0 + A_1$ representa o ajuste do modelo à concentração inicial de cada situação. Assim, o termo que determina a cinética do processo é o valor de k .

Foi possível perceber na tabela 4 que, para todos os metais analisados, o tratamento dado ao bagaço levou a um aumento na taxa de remoção (k) do metal. Dessa forma, fica comprovada a eficiência do tratamento organosolv na obtenção de um material com melhores propriedades físicas e químicas, capaz de adsorver os metais estudados.

5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos foi possível concluir que:

- O tratamento organosolv foi capaz de remover os extrativos, grande parte das hemiceluloses e parte da lignina do bagaço. Tal comportamento foi verificado pelo aumento da cristalinidade após o tratamento, bem como pela modificação das faixas de temperaturas de degradação do bagaço de cana;
- O bagaço de cana possui propriedades bioSORVENTES para todos os metais estudados. O tratamento organosolv aplicado ao material mostrou-se eficiente em aumentar a capacidade bioSORVENTE do bagaço em todos os casos, fato que justifica sua utilização;
- O estudo cinético da remoção dos materiais forneceu parâmetros matemáticos, onde foi possível verificar a melhora na remoção promovida pelo tratamento organosolv.

6. REFERÊNCIAS

- AGUIAR, M.R.M.P.; NOVAES, A.C. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, v. 25, n. 6, 1145-1154, 2002.
- ALLOWAY, B.J., **Heavy metals in soil**, Glasgow Chapman &, 1990. 339p.
- BATISTA, T.S. **Estudo de adsorção de metais pesados de efluentes utilizando a casca da tangerina como biomassa adsorvente**. Monografia (Graduação em Química Industrial). Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2014
- CANDIDO, R.G.; **Utilização da celulose de resíduos lignocelulósicos para obtenção de produtos de alto valor agregado**. Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade de São Paulo. Lorena, 2011.
- CAVALLET, L.E.; CARVALHO, S.G.; FORTES NETO, P. Heavy metals in the waste and in the water discharge area of municipal solid waste. **Revista Ambiente e Água**, v. 8, 2013
- CLAYDEN, J.; GREEVES, N.; WARREN, S. **Organic Chemistry**. 2nd ed. Oxford UK Print, 2012.
- DEVLIN, T. M. **Manual de Bioquímica com correlações clínicas**. 7^a Ed. Blucher, 2011.
- DOMINGOS, B.S.B.; COSTA, L.M.; SANTOS, F.S.; PEREIRA, A.C.C.; SANTOS, A.M. Avaliação do potencial de uso da biomassa seca de Aguapé na descontaminação de soluções aquosas contendo nitrato e zinco. **Cadernos UniFOA**. v. 23, p. 9-14, 2013.
- EK, M.; GELLERSTEDT, G.; HENRIKSSON, G. **Wood chemistry and wood biotechnology**. Berlin: Walter de Gruyter, v.1, p. 121-146, 2009
- FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood – Chemistry, Ultrastructure, Reactions**. Berlin: Walter de Gruyter, 1989.
- FERREIRA, D.C.; SILVA, N.A.; LIMA, A.F.; BEGNINI, M.L. Biossorção de chumbo e níquel pelas fibras do *Cocos nucifera* L. **Revista FAZU**, n. 9, 2012.
- GAMBARATO, B. C. **Estabelecimento e validação de modelos de oxidação de lignina**. Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade de São Paulo. 2010.

- GAMBARATO, B. C. **Isolamento e caracterização de ligninas de palha de cana de açúcar**. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade de São Paulo. 2014.
- GOLIN, D.M. **Remoção de chumbo de meios líquidos através de adsorção utilizando carvão ativado de origem vegetal e resíduos vegetais**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.
- GUSMÃO, K. A. G. **Estudo de adsorção em solução aquosa de dois corantes catiônicos eumaeteramina usando bagaço de cana modificado quimicamente**. (Mestrado) – Mestrado em Engenharia Ambiental - PROAMB, UFOP, Ouro Preto - MG, 2011.
- HAYASHI, A. M., **Remoção de Cromo Hexavalente Através de Processos de Biossorção em Algas Marinhas**, Campinas: FEQ, UNICAMP, 2001. Tese de Doutorado.
- HENRIKSSON, G.; LENNHOLM, H. Cellulose and Carbohydrate Chemistry. In EK, M.; GELLERSTEDT, G.; HENRIKSSON, G. **Wood chemistry and wood biotechnology**. Berlin: Walter de Gruyter, v. 1, p. 71-100, 2009.
- HOMEM, E. M.; **Remoção de Chumbo, Níquel e Zinco em Zeólita Utilizando Sistema de Leito Fixo Fluidizado**. Dissertação de Mestrado FEQ / UNICAMP, Campinas – SP, 2001.
- ICZ. Instituto de Metais Não Ferrosos. O zinco e a indústria. Disponível em: <http://www.icz.org.br/zinco-industria.php>. Acesso em: 04 fev. 2016.
- KARNITZ, O. **Modificação química do bagaço de cana de açúcar e celulose usando anidrido do EDTA. Uso destes materiais na adsorção de metais pesados em solução aquosa**. (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos - PROAGUA, UFOP, Ouro Preto - MG, 2007.
- LAURICHESSE, S.; AVÉROUS, L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 39, p. 1266-1290, 2014.
- MARK, H.F.; KIRK, R.E.; OTHMER, D.F.; OVERBERGER, C.G.; SEABORG, G.T. **Kirk-Othmer concise encyclopedia of chemical technology**, USA. John Wileyand Sons, 1996
- MAZIERO, P. **Estudos topoquímicos durante obtenção de etanol a partir de celulose de bagaço e palha de cana-de-açúcar**. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade de São Paulo, 2013.
- Mc DONOUGH, T.J., The chemistry for ganosolv de lignification. **Tappi J.** v. 76, n. 8, p. 186-193. 1993

- Mc DOUGALL, G. J.; MORRISON, I. M.; STEWART, F.; WEYERS, J. D. B. R.; HILLMAN, J. R. Plant fibres: botany, chemistry and processing for industrial use. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 62, p. 1-20, 1993.
- MILEO, P.C. **Aplicações da celulose de palha de cana-de-açúcar: obtenção de derivados partindo de celulose branqueada e de biocompósitos com poliuretana obtida a partir de óleo de mamona**. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia Industrial). Universidade de São Paulo, 2011.
- MORI, N.R. **Etanol celulósico a partir da palha e do bagaço de cana-de-açúcar: pré-tratamentos e conversão biotecnológica não convencionais**. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade de São Paulo, 2015.
- MOURA, M. C. P. A., **Utilização de Microemulsões como Agentes Modificadores de Superfícies para Remoção de Íons Metálicos**. Tese de Doutorado, PPGEQ, UFRN, Natal/RN, 2001.
- RESOLUÇÃO CONAMA N° 357/2005. Disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf> Acesso em 28/04/2016.
- RESOLUÇÃO CONAMA N° 430/2011. Disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/res43011.pdf> Acesso em 28/04/2016.
- ROCHA, G. J. M.; SILVA, F. T.; ARAÚJO, G. T.; CURVELO, A. A. S.A fast and accurate method for determination of cellulose and polyoses by HPLC. In: BRAZILIAN SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF LIGNIN AND OTHER WOOD COMPONENTS. 1997 **Anais**, v. 5.
- RODRIGUES, A.C.D.; SANTOS, A.M.; SANTOS, F.S.; PEREIRA, A.C.C.; SOBRINHO, N.M.B.A. Mecanismos de respostas das plantas à poluição por metais pesados: Possibilidade de uso de macrófitas para remediação de ambientes aquáticos contaminados. **Revista Virtual de Química**, 8(1), 262 – 276, 2016.
- RUZENE, D.S.; GONÇALVES, A.R.; TEIXEIRA, J.A. DE AMORIM, M.T.P. Carboxymethylcellulose obtained by ethanol/water organosolv process under acid conditions. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 136, p. 572-582, 2007
- SARKANEN, K. V. Chemistry of solvent pulping. **TAPPI pulping conference**. v. 73, n. 10, p. 215-219, 1990.
- SCHUCHARDT, U.; RIBEIRO, M.L.; GONÇALVES, A.R. A indústria petroquímica no próximo século: como substituir o petróleo como matéria-prima? **Química Nova**, vol 24, n. 2, 247-251, 2001.

- SEGAL, L. *et al.* An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. **Textile Research Journal**, v. 29, p. 786-794, 1959.
- SILVA, R. P. **Remoção de metais pesados em efluentes sintéticos utilizando vermiculita como adsorvente**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2010.
- SPIRO, T. G.; STIGLIANI, W.M. **Chemistry of the Environment**. 2a ed. Prentice Hall, 2002.
- UNICA, União da Indústria de Cana-de-açúcar. Disponível em www.unicadata.com.br. Acesso em 10/05/2016.
- VIANA, I.; BATISTA, A. Avaliação e Aplicação de coco verde e cana de açúcar na retenção de níquel e zinco. IN: **Anais do II SIC da UFABC**. Universidade Federal do ABC, Santo André, 2009.
- YAWALATA, D. **Catalytic selectivity in alcohol organosolv pulping of spruce wood**. Dissertação (Mestrado), University of British Columbia, Vancouver – BC, Canada, 2001.
- ZHAO, X.; CHENG, K.; LIU, D. Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis. **Applied Microbiology Biotechnology**, v. 82, p. 815-827, 2009.