



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



DEFESA DE DISSERTAÇÃO

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

FERNANDA RODRIGUES DA SILVA

ORIENTADOR: PROF. DR. BRUNO CHABOLI GAMBARATO

VOLTA REDONDA, 07/10/2016

- A **CONTAMINAÇÃO DA ÁGUA 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;
- 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, CÁDMIO, CHUMBO, NÍQUEL E CROMO** SÃO FREQUENTEMENTE ENCONTRADOS EM EFLUENTES INDUSTRIAIS, APRESENTANDO CRUCIAL TOXICIDADE À VIDA AQUÁTICA E TERRESTRE, INCLUINDO A HUMANA.
- 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.

- DIVERSAS ESTRATÉGIAS DE REMEDIAÇÃO DE ÁGUAS CONTAMINADAS COM METAIS PESADOS TÊM SIDO ESTUDADAS COMO:
- **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 TAMBÉM DESPERTA INTERESSE DA COMUNIDADE CIENTÍFICA, POIS, ALÉM DA DESPOLUIÇÃO DA ÁGUA, OFERECE AINDA UMA FORMA DE UTILIZAÇÃO DESSES RESÍDUOS;
- 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, PRINCIPALMENTE BAGAÇO E PALHA.**
- 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
- **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.
- 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;
- 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.**

OBJETIVOS:

- O PRINCIPAL OBJETIVO DESTE TRABALHO É UTILIZAR O BAGAÇO DE CANA NA DESCONTAMINAÇÃO DE SOLUÇÕES CONTENDO METAIS PESADOS (**COBRE, ZINCO, NÍQUEL, CÁDMIO**).
- PARA ISSO, TEMOS OS SEGUINTEs OBJETIVOS ESPECÍFICOS:
- 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.

COBRE

- 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 ESTRUTURAS COMO O COLÁGENO E A ELASTINA, NA SÍNTESE DO NEUROTRANSMISSOR NORADRENALINA, NA FORMAÇÃO DA MELANINA E NO METABOLISMO CELULAR DO FERRO.
- A INDÚSTRIA DO COBRE PRODUZ COBRE METÁLICO PARA DIVERSAS APLICAÇÕES COMO:
 - LIGAS METÁLICAS E CONDUTORES ELÉTRICOS.
 - 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.

ZINCO

- É ENCONTRADO PRINCIPALMENTE COMBINADO AO ENXOFRE E OXIGÊNIO, SOB A FORMA DE SULFETO E ÓXIDO, ASSOCIADO A CHUMBO, COBRE, PRATA E FERRO.
- 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 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 AS 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.**

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, PODE SER AINDA UTILIZADO NO DESENVOLVIMENTO DE BATERIAS, LIGAS DE AÇO, CONFECÇÕES DE MOEDAS E NA SÍNTESE DE PRODUTOS QUÍMICOS E FARMACÊUTICOS.
- A EXPOSIÇÃO AO NÍQUEL PODE OCORRER ATRAVÉS DE CONTATO COM A PELE E PELA INGESTÃO DE ALIMENTOS E ÁGUAS CONTAMINADAS .
- 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.

- NOS ÚLTIMOS ANOS, SEU USO TEM SIDO AUMENTADO 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.
- 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 RENAIAS, HIPERTENSÃO, LESÕES NO FÍGADO E DANOS AO TRATO RESPIRATÓRIO. SE INALADO, O CÁDMIO PODE CAUSAR, ALÉM DAS ENFERMIDADES CITADAS, FIBROSES E EDEMAS NA FARINGE.

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 Nº 357/2005.

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 Nº357/2005
Efluentes	0,2	1,0	2,0	5,0	Res.CONAMA Nº430/2011

- DIVERSOS TRABALHOS TÊM SIDO PUBLICADOS NA LITERATURA RECENTEMENTE TRATANDO DA REMOÇÃO DE METAIS PESADOS UTILIZANDO FIBRAS VEGETAIS COMO AGENTES DE BIOSSORÇÃO.
- BATISTA (2014) ESTUDOU A REMOÇÃO DE CROMO E CHUMBO DE EFLUENTES SINTÉTICOS UTILIZANDO A CASCA DE TANGERINA E A CASCA DE ABACAXI.

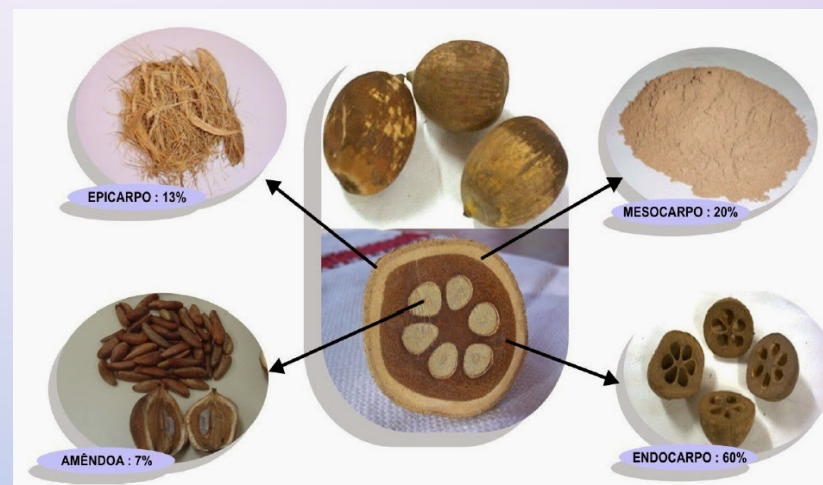


Casca de tangerina



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.



Babaçu

A FIBRA DE COCO TAMBÉM APRESENTA UM EXCELENTE POTENCIAL DE BIOSSORÇÃO DE METAIS DE EFLUENTES. FERREIRA *ET AL* (2012) UTILIZOU A 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.



Fibra de coco



Bagaço de cana de açúcar

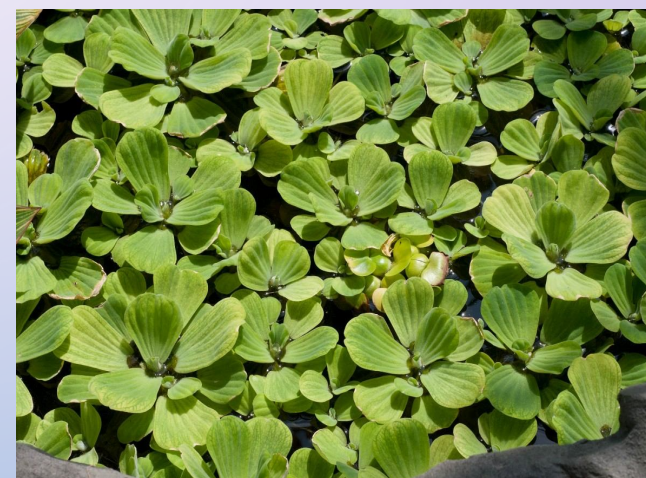
- OUTRA BIOMASSA INTERESSANTE PARA A BIODISSORÇÃO DE METAIS É AQUELA DERIVADA DE MACRÓFITAS, COMO É O CASO DO **AGUAPÉ** (*EICHHORNIA CRASSIPES*), **ORELHA DE ONÇA** (*SALVÍNIA MINIMOS*) E **ALFACE D'ÁGUA** (*PISTIA STRATIOTES*).
- OS TRABALHOS DE RODRIGUES *ET AL* (2016) E DE DOMINGOS *ET AL* (2013) TRATAM DA UTILIZAÇÃO DESSAS BIOMASSAS NA BIODISSORÇÃO DE DIFERENTES METAIS, ALÉM DE NITRATO



Aguapé



Orelha de onça



Alface d' água

MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS

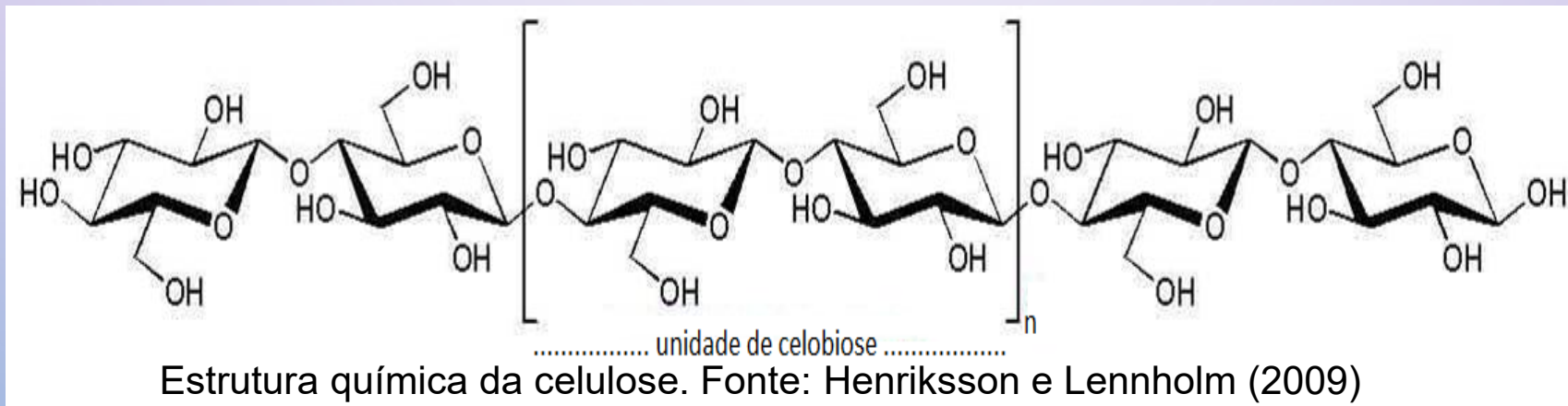
A biomassa vegetal, também chamada de **fitobiomassa**, é representante da classe dos materiais lignocelulósicos, assim como a madeira.

É constituída, principalmente, de **celulose, hemiceluloses, 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.

CELULOSE

- A CELULOSE É UM **POLÍMERO FORMADO POR UNIDADES DE GLICOSE** LIGADAS VIA LIGAÇÃO ÉTER DO TIPO BETA (1,4). 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 BISSORÇÃO. O MONÔMERO, UM DÍMERO DE **B-D-GLICOSE**, É DENOMINADO **CELOBIOSE**, MOSTRADO NA FIGURA ABAIXO:



A macromolécula de celulose apresenta tanto regiões **crystalinas** e **amorfos**. Foi sugerido que a **crystalinidade** é resultado de ligações de hidrogênio que ocorrem nas hidroxilas inter e intramoleculares

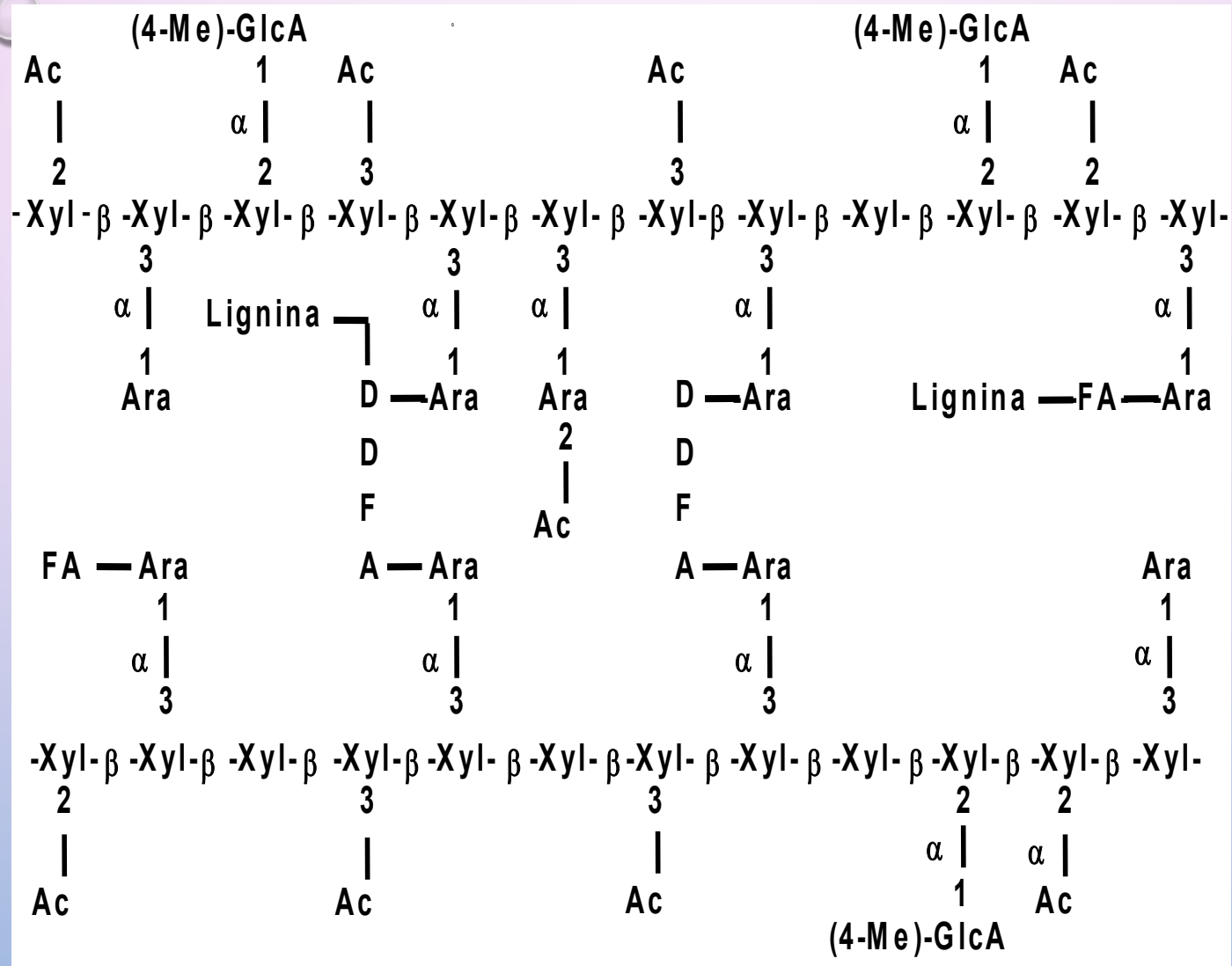
HEMICELULOSES

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.

DEVIDO À **AUSÊNCIA DE CRISTALINIDADE**, SUA BAIXA MASSA CELULAR E **CONFIGURAÇÃO IRREGULAR**, AS HEMICELULOSES ABSORVEM ÁGUA FACILMENTE.

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.



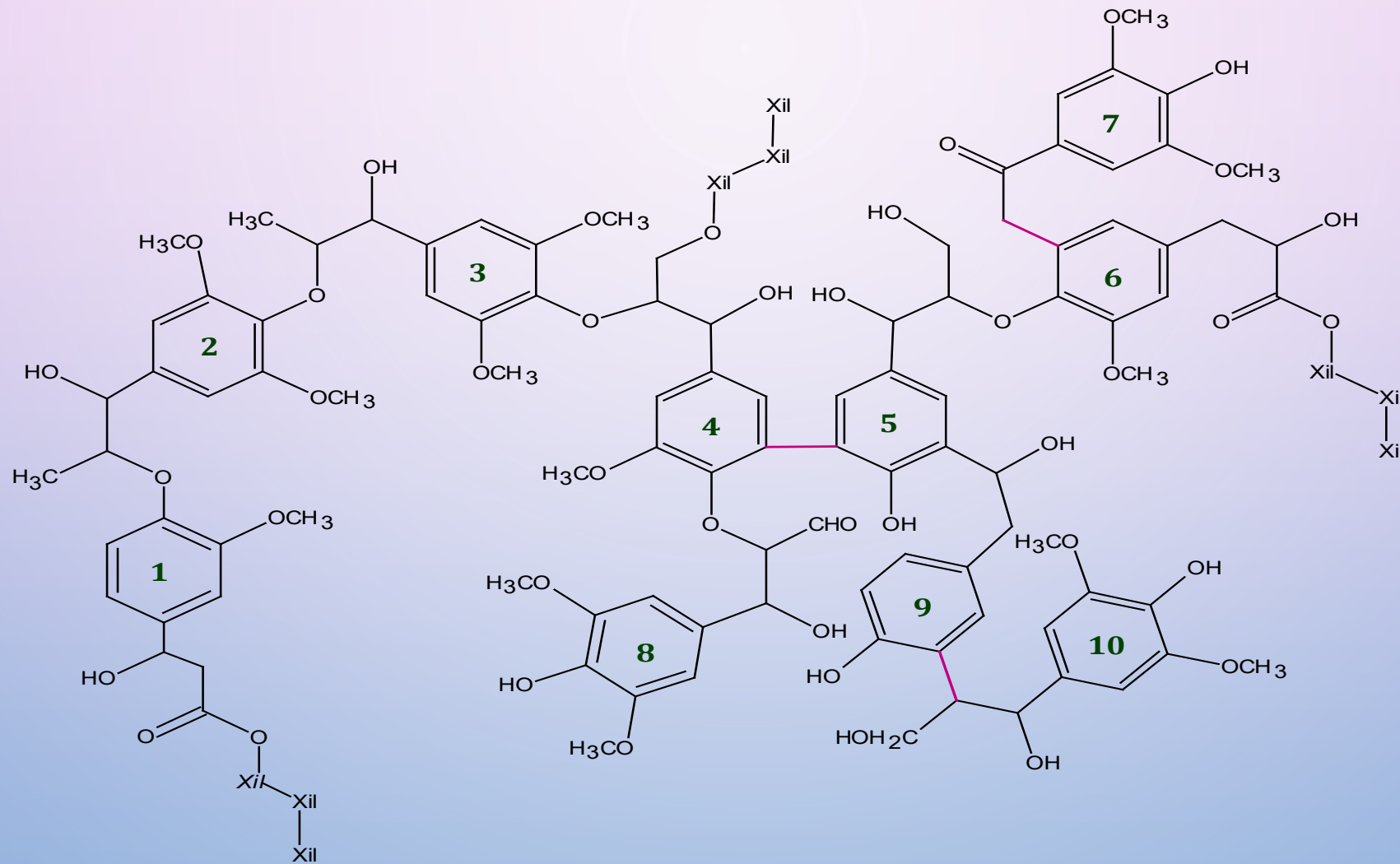
Representação esquemática de uma xilana de gramínea mostrando alguns grupos substituintes. **Xyl** = D-xilopiranosose; **Ara** = L arabinofuranose; **(4 Me)-GlcA** = ácido (4-O-metil)-D-glicopiranurônico; **Ac** = acetil; **FA** = ácido ferúlico; **DDFA** = ácido desidroferúlico.

Fonte: McDOUGALL et al (1993)

LIGNINA

- A LIGNINA É UMA MACROMOLÉCULA DE ESTRUTURA BASTANTE COMPLEXA. É FORMADA PELA LIGAÇÃO ENTRE **3 ALCOÓIS PRECURSORES**: O ÁLCOOL P-CUMARÍLICO, O ÁLCOOL CONIFERÍLICO E O ÁLCOOL SINAPÍLICO.
- 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.
- A GRANDE DIVERSIDADE DE ESTRUTURAS PRESENTES NA LIGNINA É RESPONSÁVEL POR SUAS **EXCELENTES PROPRIEDADES QUÍMICAS, QUE INCLUEM, UMA ELEVADA POLARIDADE, ELEVADA REATIVIDADE EM MEIOS ALCALINOS, SUA SOLUBILIZAÇÃO PARCIAL EM ALGUNS SOLVENTES ORGÂNICOS, ALÉM DE SUA RESISTÊNCIA MECÂNICA E À AÇÃO DE FUNGOS.**

A FIGURA MOSTRA UMA ESTRUTURA DE LIGNINA ISOLADA DA PALHA DE CANA DE AÇÚCAR, DETERMINADA POR DIVERSAS TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS.

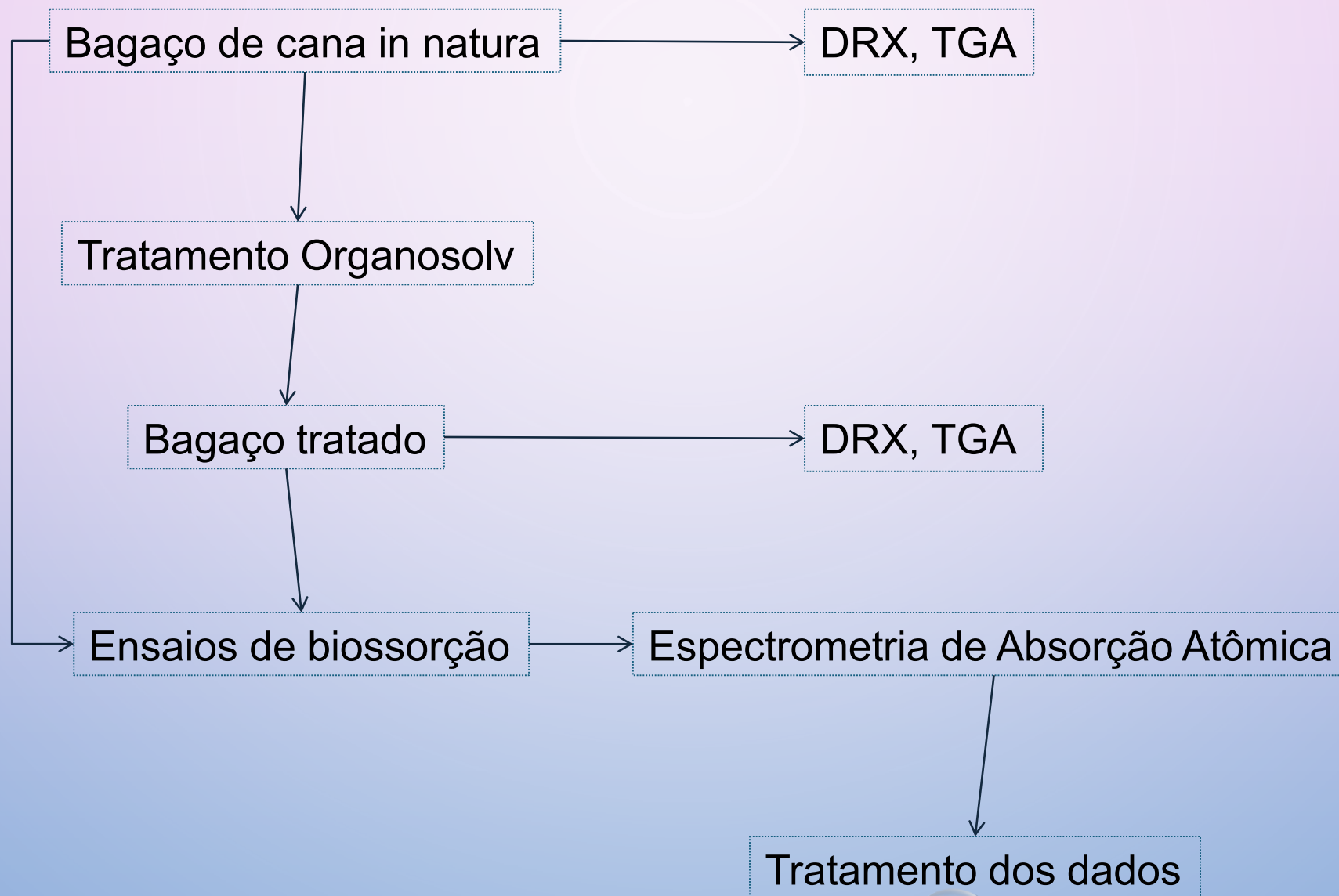


Estrutura química da lignina da palha de cana de açúcar. Fonte: Gambarato(2014)

- **TRATAMENTO ORGANOSOLV** - É USADO UM SOLVENTE ORGÂNICO.
- 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.
- 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.**

-

- TRATA-SE DE UM PROCESSO PARA EXTRAIR A 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.
- 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.



- **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.

- **PRÉ-TRATAMENTO ALCALINO**

- CERCA DE 100 G DE BAGAÇO MOÍDO FORAM COLOCADAS EM APROXIMADAMENTE 1L DE SOLUÇÃO CONTENDO 0.1 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 TOTAL DE 48 HORAS, SENDO, DESSAS, APROXIMADAMENTE 24 HORAS NO SOL.

-

TRATAMENTO ORGANOSOLV

- O MATERIAL PRÉ-TRATADO ALCALINAMENTE FOI SUBMETIDO À UM PROCESSO DE POLPAÇÃO ORGANOSOLV. O OBJETIVO DESTE TRATAMENTO É **DEGRADAR PARTE DA LIGNINA POR SOLVÓLISE E REMOVER PARTE DA HEMICELULOSE DO MATERIAL**. ASSIM, OBTÊM-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 $80 \text{ }^\circ\text{C}$, 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.

• PREPARO DAS SOLUÇÕES CONTENDO METAIS

- AS SOLUÇÕES FORAM PREPARADAS DE ACORDO COM A TABELA:

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	CuCl₂ . 2H₂O	26,83	10	1
Cádmio	CdCl₂ . H₂O	7,16	4	0,2
Zinco	ZnSO₄ . 7H₂O	87,93	20	5
Níquel	Ni(NO₃)₂ . 6H₂O	101,91	15	2

Composição das soluções contendo metais utilizadas nesse trabalho

ENSAIOS DE BIOSSORÇÃO DE METAIS

- OS ENSAIOS DE BIOSSORÇÃO 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 NATURA OU 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).

- **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 AANALYST 800, COM FORNO DE GRAFITE, DISPONÍVEL NOS LABORATÓRIOS DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO.



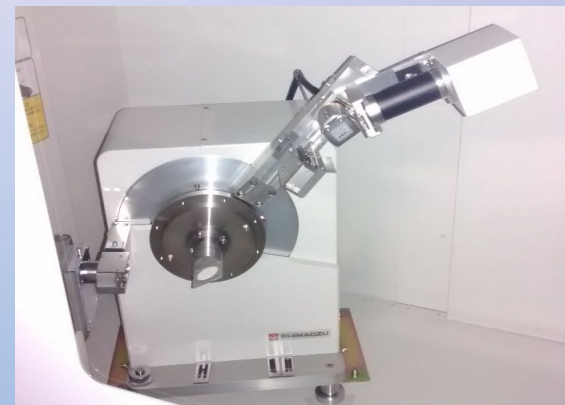
Espectrômetro de Absorção Atômica

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, DISPONÍVEL NO LABORATÓRIO DE PROCESSAMENTO DE MATERIAIS DO CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA – UNIFOA, COM FONTE DE RADIAÇÃO $CuK\alpha$, E VOLTAGEM DE 40 KV, CORRENTE DE 40 MA, VARREDURA 0,05 ($2\theta/5S$) PARA VALORES DE 2θ ENTRE 10 E 50°.



Difratômetro de Raios x

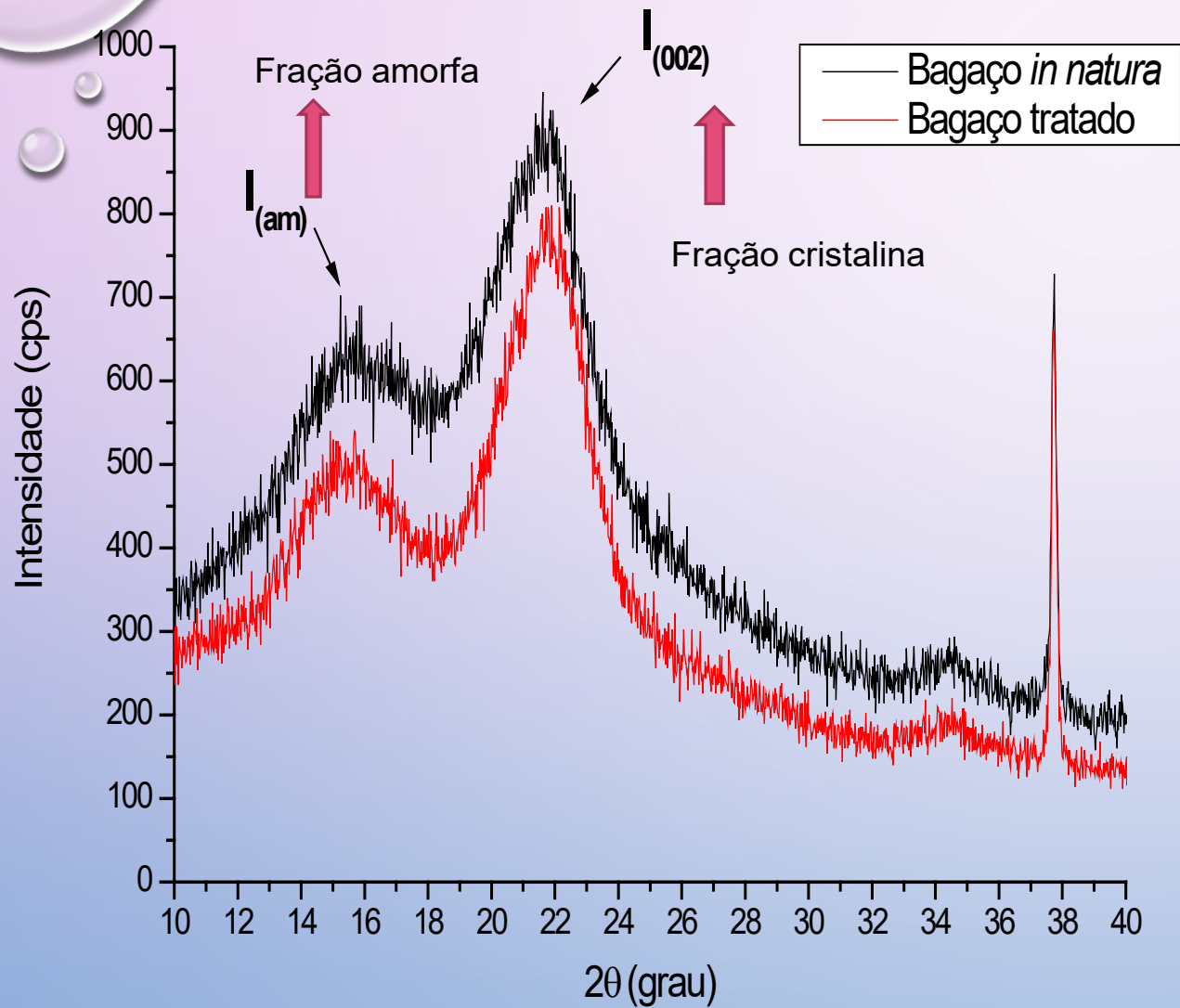


• ANÁLISE TÉRMICA

- 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, UTILIZANDO UMA TAXA DE AQUECIMENTO DE $10^{\circ}\text{C. MIN}^{-1}$ NUMA FAIXA DE TEMPERATURA DE 30 A 800°C .



Analizador Térmico Perkin Elmer STA 600



Difratogramas de Raios X do bagaço in natura e do bagaço tratado

Parâmetros de cristalinidade do materiais

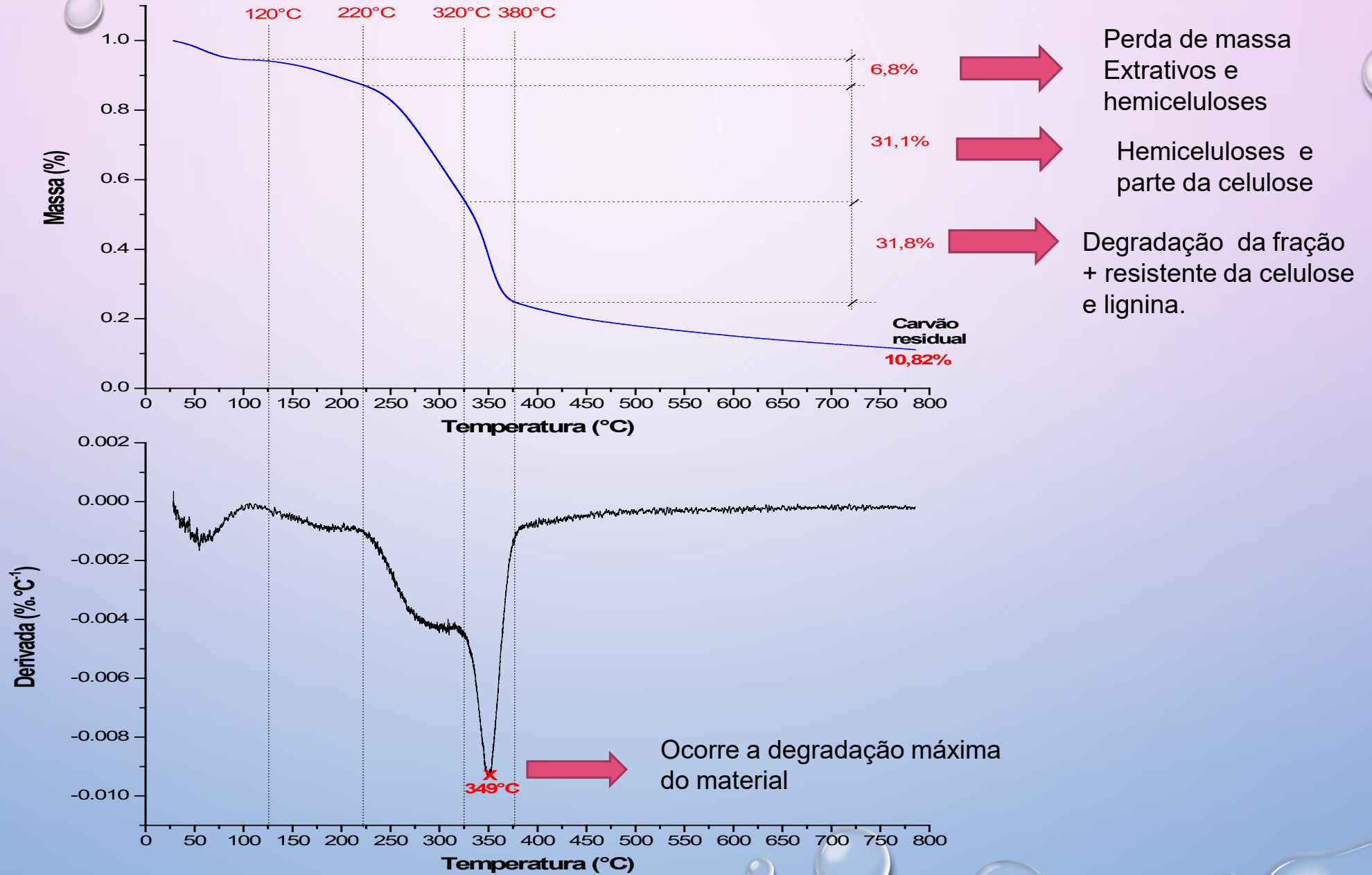
Material	$I_{(002)}$	$I_{(am)}$	I_C (%)
Bagaço in natura	890	642	27.9
Bagaço tratado	762	478	37.3

O aumento do grau de cristalinidade, pós o tratamento sugere que parte da hemicelulose e da lignina foram removidas do material. É 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.**

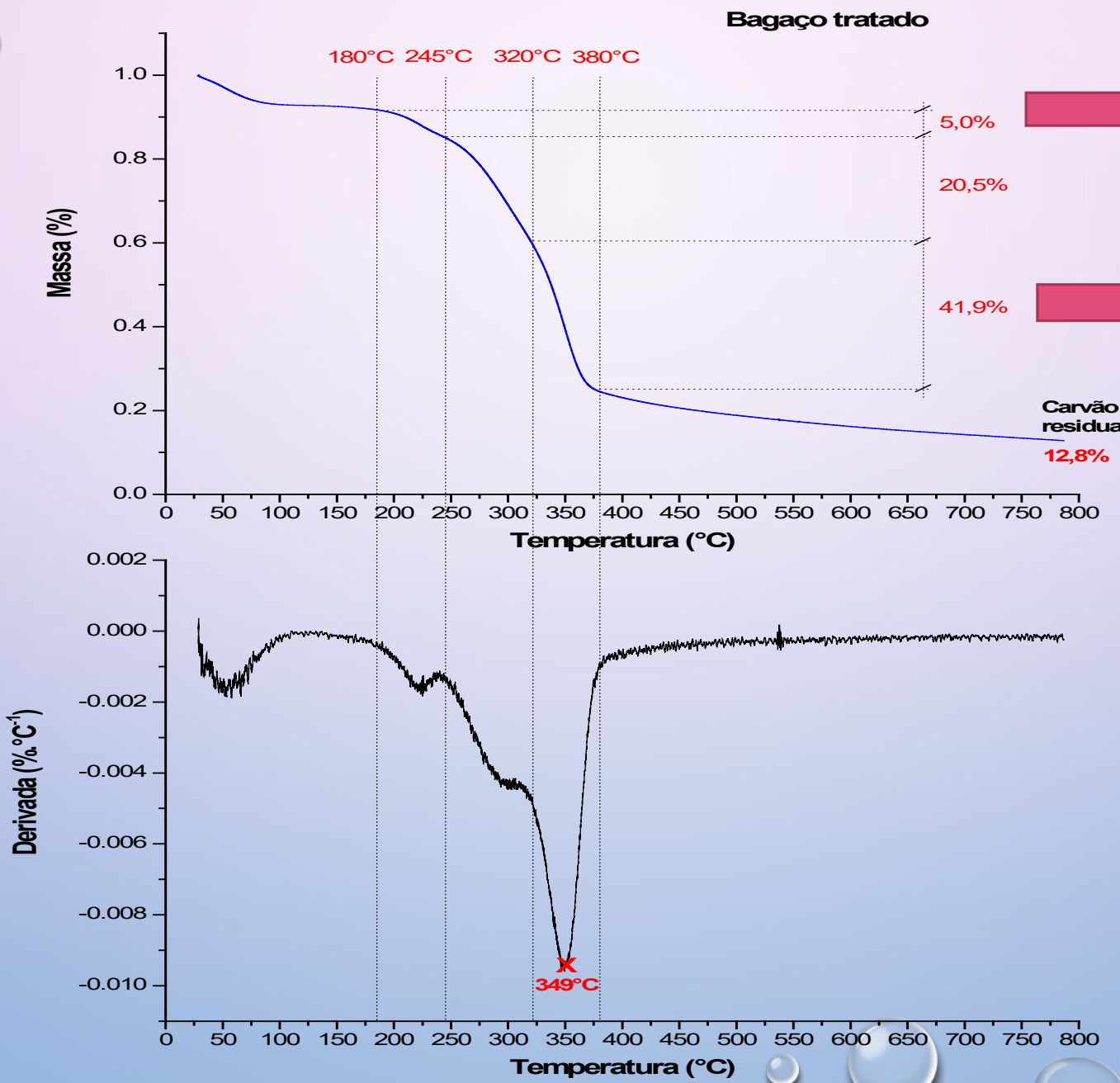
ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

- 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 A SEGUIR:

Bagaço in natura



Curva de termogravimetria para o bagaço in natura e sua primeira derivada.

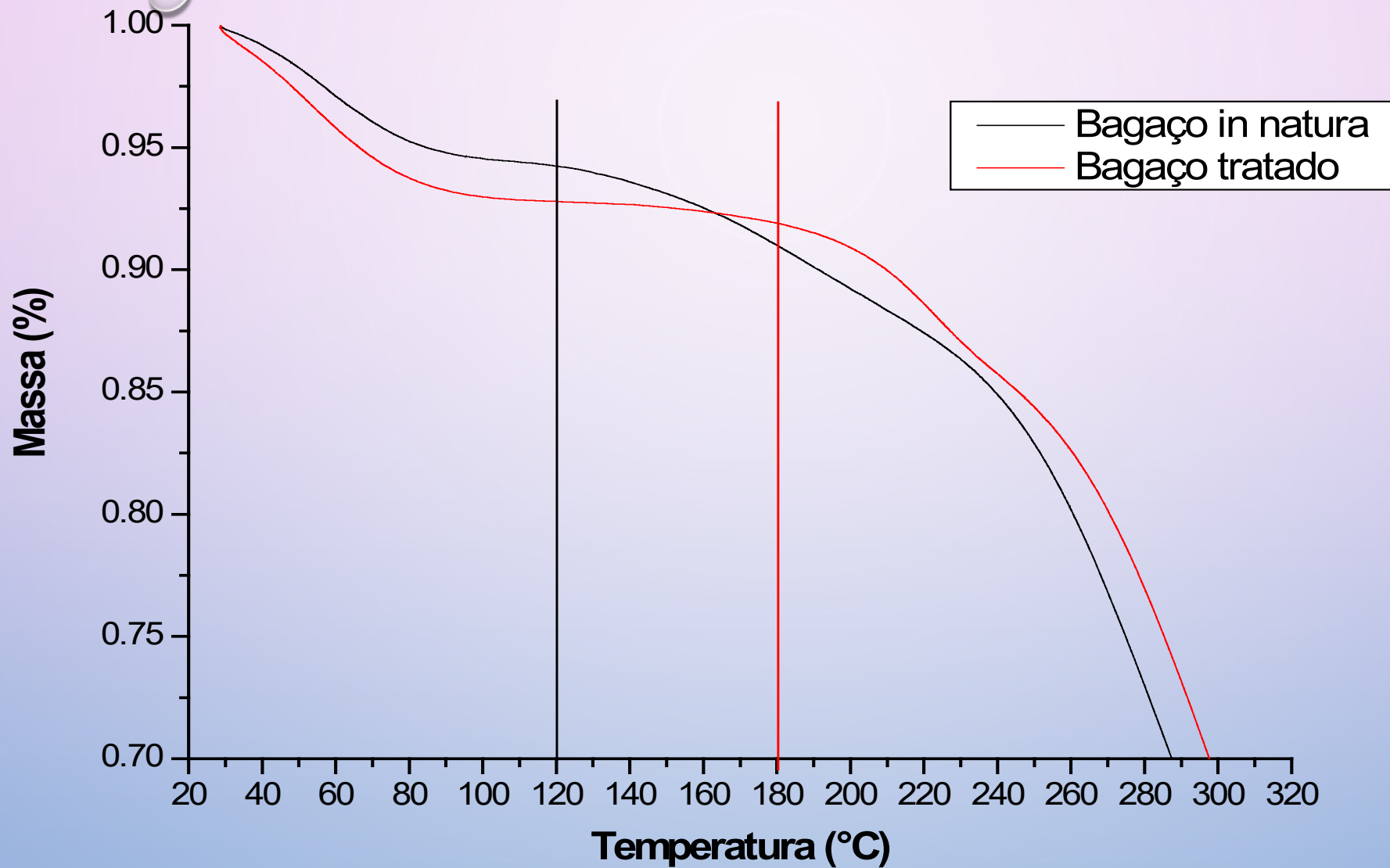


Há uma perda de massa da hemicelulose.

Parece ter removido ou degradado parte da lignina

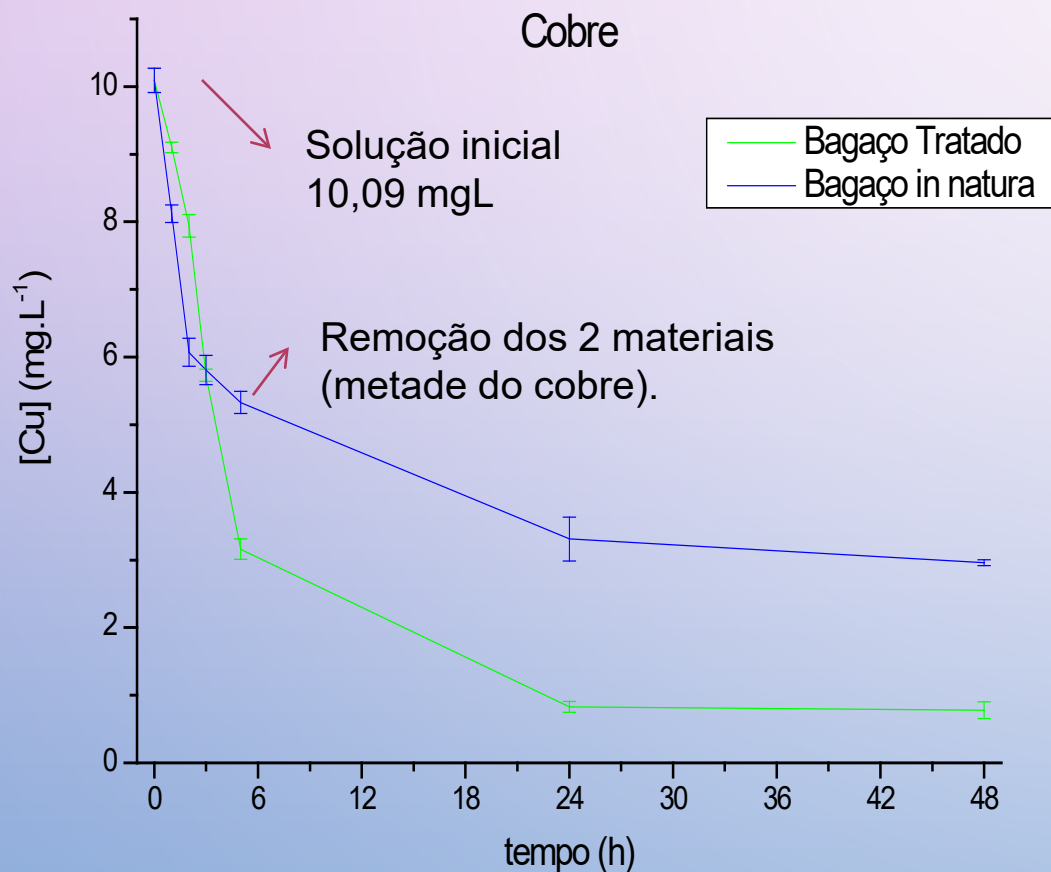
Maior que o in natura, isso porque o teor de lignina contribuiu.

Curva de termogravimetria para o bagaçõ tratado e sua primeira derivada



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

ENSAIOS DE REMOÇÃO DE METAIS



Remoção do cobre da solução com bagaço de cana in natura e tratado

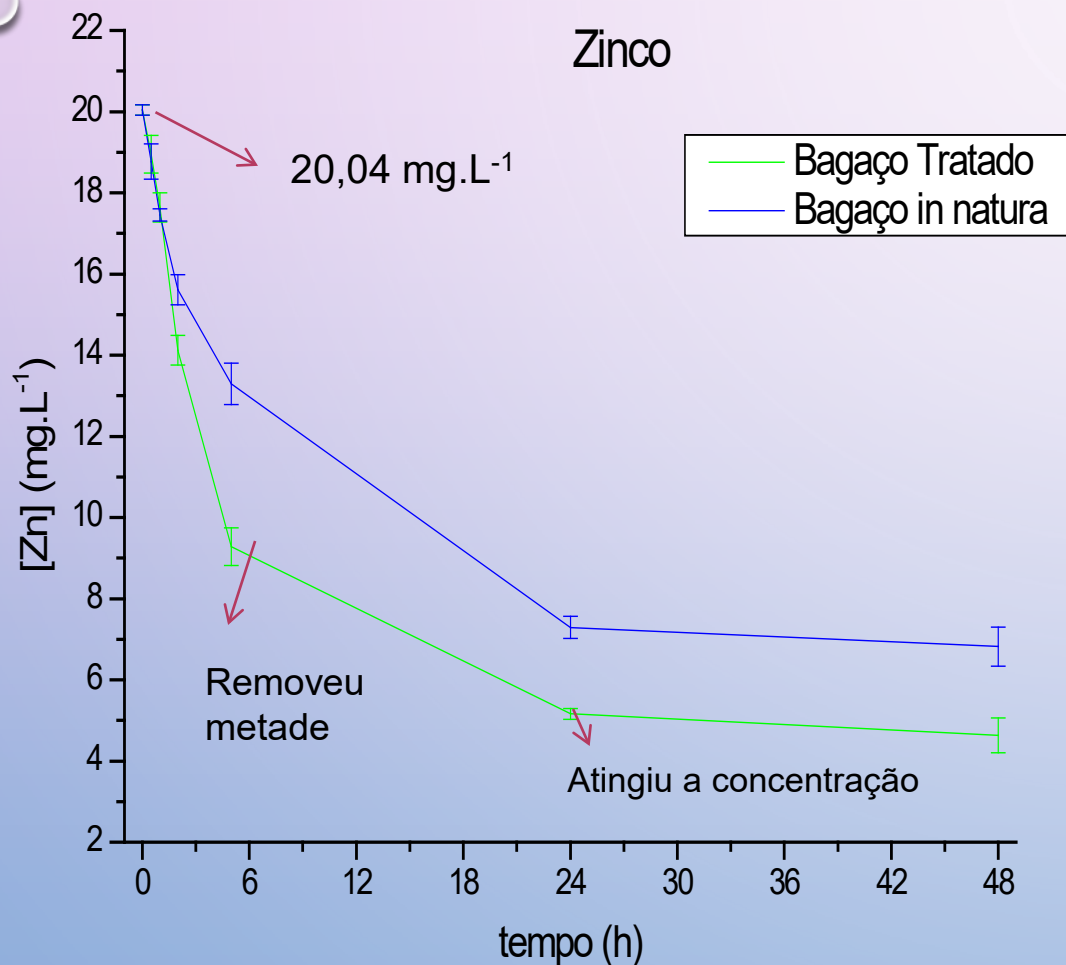
Os dois materiais foram capazes de remover pelo menos metade do cobre nas **6 primeiras horas**.

O bagaço tratado apresentou um melhor desempenho após 48 horas :

Bagaço tratado - reduzida de 10,09 para 0,78 mgL.⁻¹

Bagaço in natura 10,09 para 2,96 mgL.⁻¹

Resolução CONAMA é de 1,0 mgL.⁻¹ o bagaço tratado foi capaz de atingir a legislação em **24h**.

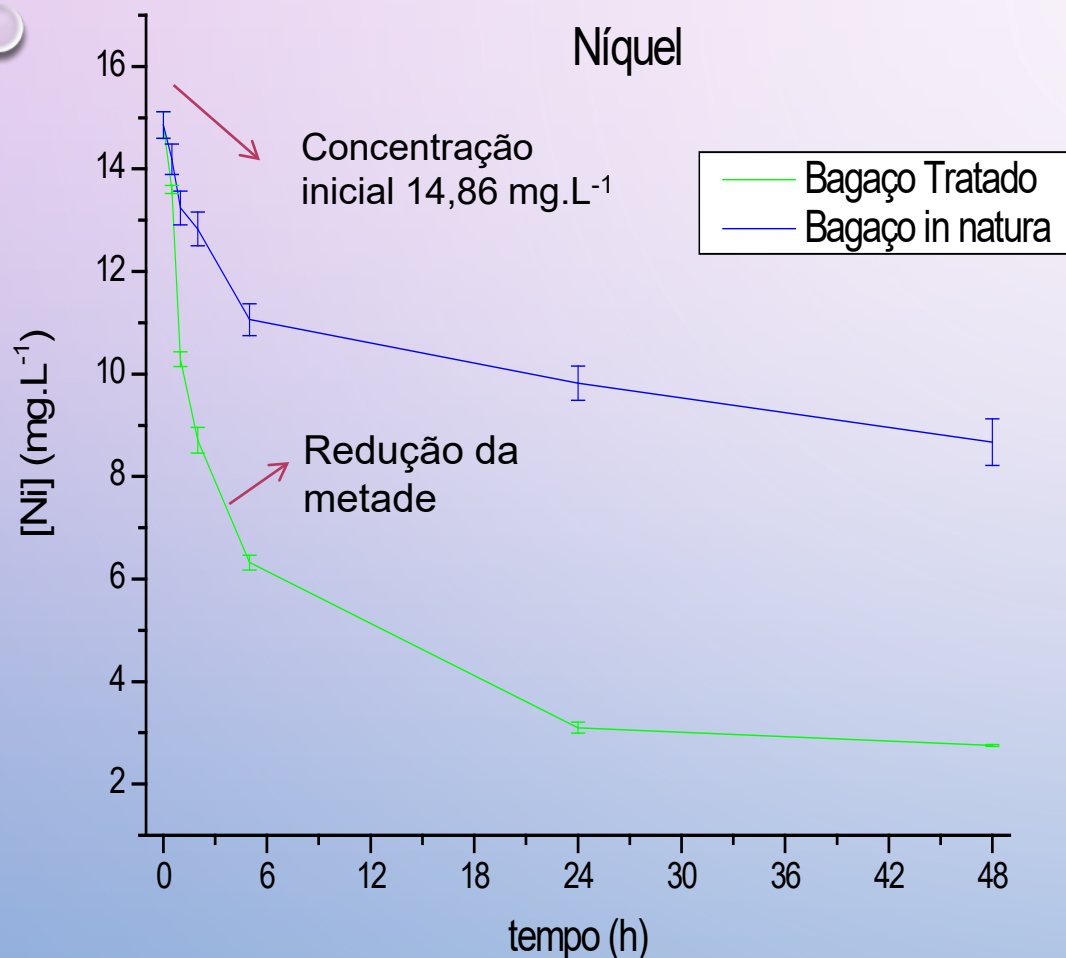


Remoção de zinco da solução com bagaço de cana in natura e tratado

A remoção do zinco foi melhor utilizando o bagaço tratado.

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.

De acordo com a Resolução CONAMA 430/2011, a concentração de Zinco não pode ultrapassar **5 mg.L⁻¹**. Analisando os tratamentos, percebe-se que o bagaço tratado atinge tal concentração logo após **as primeiras 24 horas de tratamento (Concentração = 5,16 mg.L⁻¹)**, enquanto que o bagaço in natura não atinge tal nível mesmo após as 48 horas.



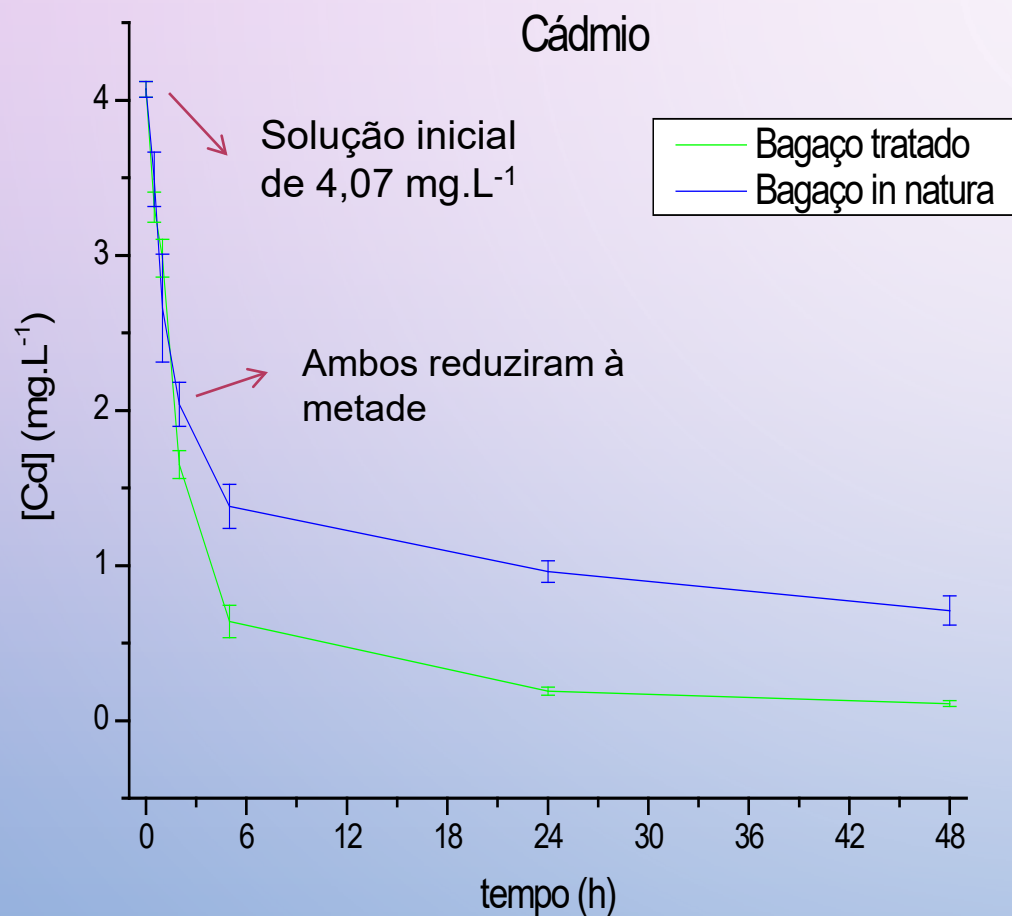
A eficiência de remoção foi claramente maior utilizando o **bagaço tratado**.

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.

A Resolução CONAMA 430/2011, que estabelece o limite **de 2 mg.L⁻¹ de Níquel** como concentração máxima, verifica-se que, em nenhum dos casos foi possível atingir **o limite estabelecido pela norma**.

Após 48h de tratamento – Foram de 8,67 e 2,75 mg.L⁻¹ para o **bagaço in natura e tratado, respectivamente**.

Remoção de níquel da solução com bagaço de cana in natura e tratado



Remoção de cádmio da solução com bagaço de cana in natura e tratado.

A diferença entre os dois tratamentos não se mostrou tão evidente quanto ao Níquel.

O bagaço tratado foi mais eficiente. Ambos os materiais foram capazes de reduzi-la à metade nas primeiras **3 horas de tratamento**.

Após 48 horas, a concentração de Cádmio foi:

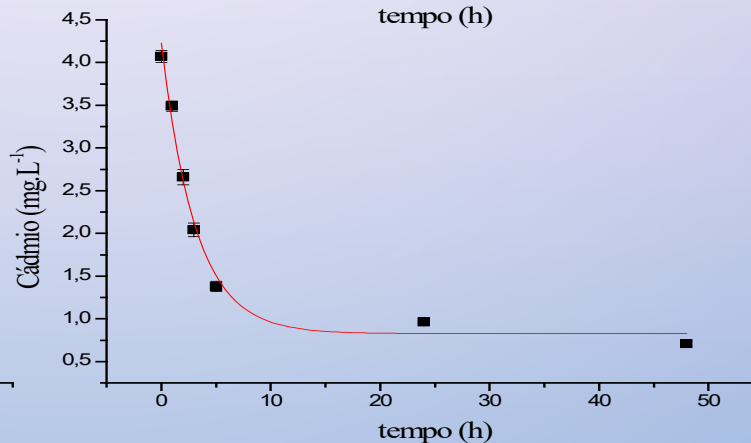
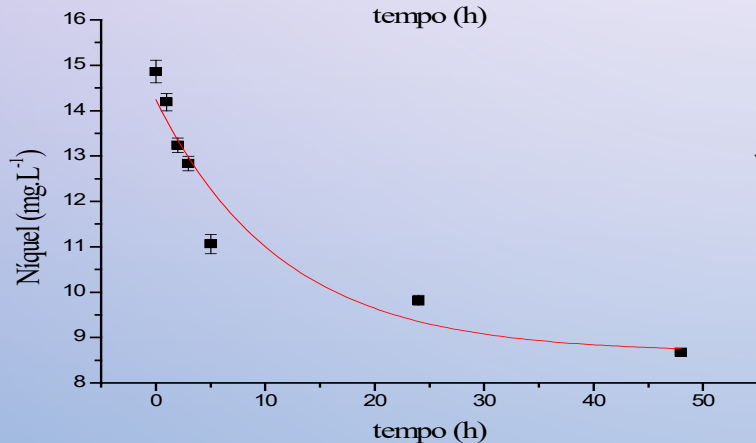
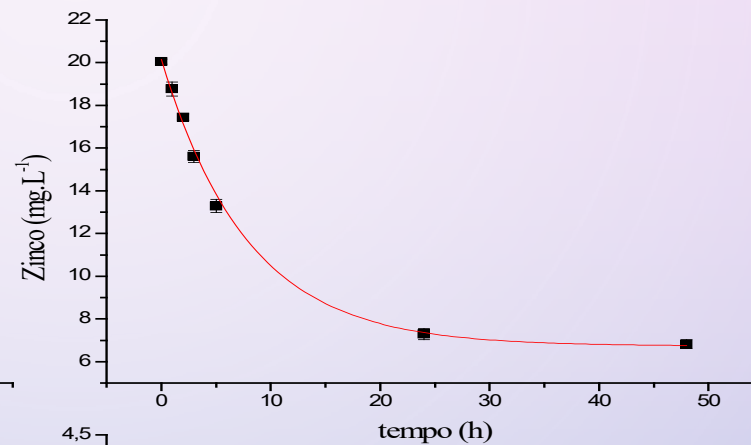
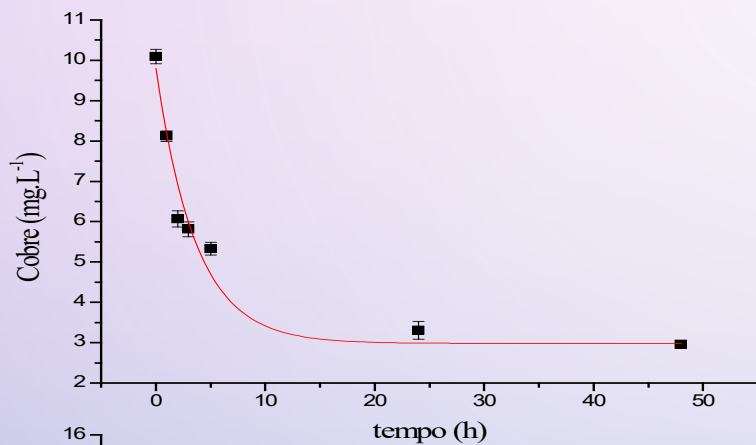
Bagaço in natura foi de 0,71 mg.L⁻¹

Bagaço tratado foi de 0,11 mg.L⁻¹.

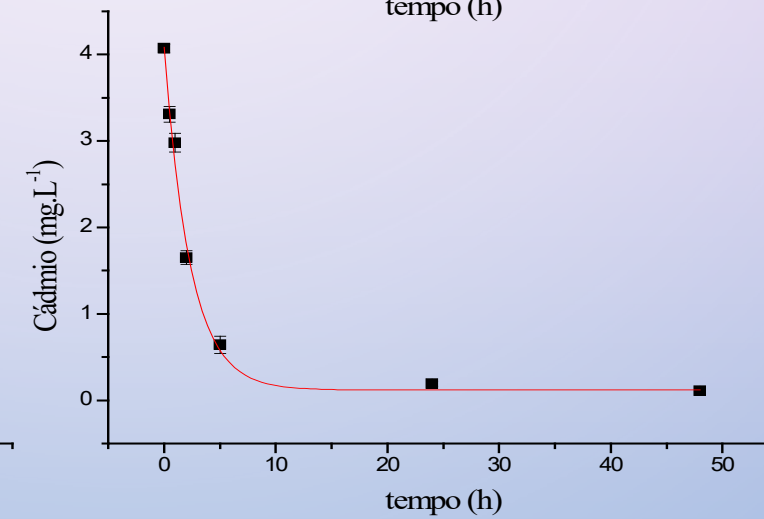
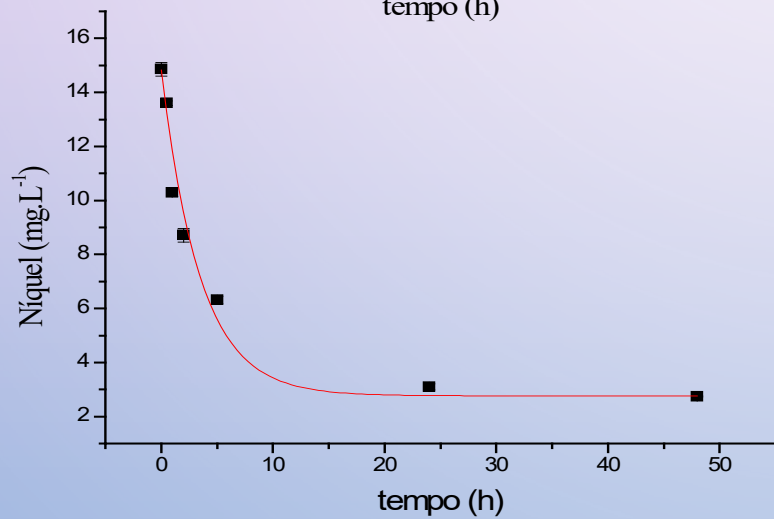
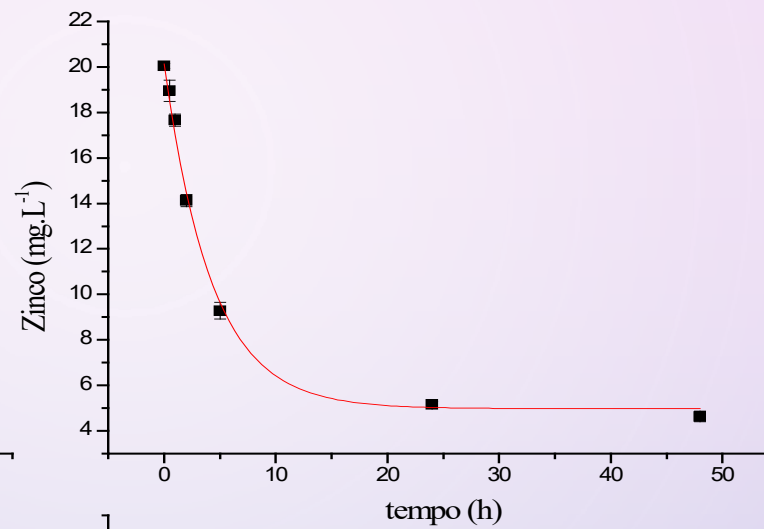
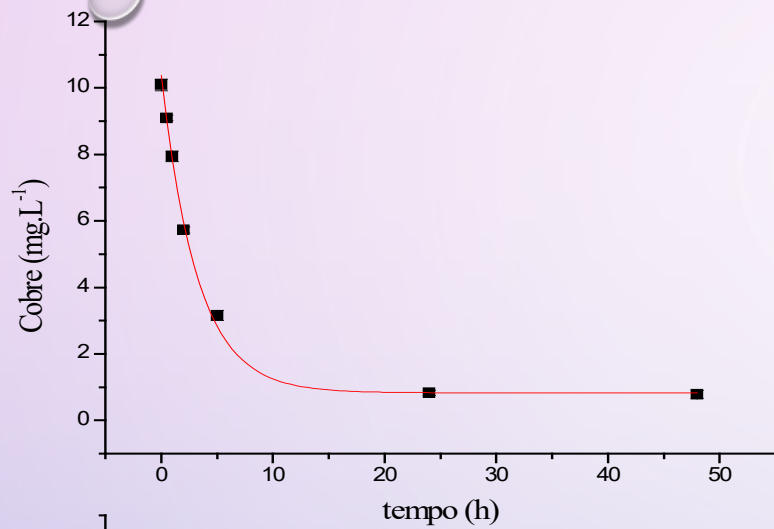
O limite estabelecido pela Resolução CONAMA 430/2011 é de **0,2 mg.L⁻¹**.

Sendo assim o bagaço tratado atingiu a concentração.

PARÂMETROS CINÉTICOS DA ABSORÇÃO DE METAIS



Ajuste dos dados experimentais referentes ao **bagaço *in natura*** ao modelo cinético de decaimento exponencial



Ajuste dos dados experimentais referentes ao **bagaço tratado** ao modelo de decaimento exponencial.

RESULTADOS : PARÂMETROS CINÉTICOS

- 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 ABAIXO MOSTRA OS VALORES DOS PARÂMETROS AJUSTADOS:

Metal	Bagaço	y0	A1	k	R ²
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

Todos os metais analisados, o tratamento dado ao bagaço levou a um aumento na taxa de **remoção (K) do metal**.

A partir dos resultados deste trabalho, fica comprovada a eficiência do **tratamento organosolv** na obtenção de um material com melhores propriedades físicas e químicas, capaz de adsorver os metais estudados.

CONCLUSÕES

- 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 BISSORVENTES PARA TODOS OS METAIS ESTUDADOS.
- O TRATAMENTO ORGANOSOLV APLICADO AO MATERIAL MOSTROU-SE EFICIENTE EM **AUMENTAR A CAPACIDADE BISSORVENTE 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.

The background is a light purple-to-blue gradient. It features several realistic water droplets of various sizes, some in the top-left and top-right corners, and others in the bottom-right corner. A large, faint white circle is centered in the upper half of the image.

Obrigada!!!