



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

ADRIANA JESUS DA CUNHA

**FIBRA NATURAL DE ALGODÃO MODIFICADA COM ÁCIDO
CÍTRICO:
UM BIOSORVENTE PARA METAIS PESADOS**

ADRIANA JESUS DA CUNHA

**FIBRA NATURAL DE ALGODÃO MODIFICADA COM ÁCIDO
CÍTRICO:
UM BIOSSORVENTE PARA METAIS PESADOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Química dos Recursos Naturais, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Alberto da Silva Alfaya.

Co-orientadora: Prof^a Dr^a Rení Ventura da Silva Alfaya.

Londrina
2010

**Catálogo elaborado pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da
Universidade Estadual de Londrina**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

C972f Cunha, Adriana Jesus da.
Fibra natural de algodão modificada com ácido cítrico : um
biossorvente para metais pesados / Adriana Jesus da Cunha. – Londrina,
2010.
78 f. : il.

Orientador: Antonio Alberto da Silva Alfaya.
Co-orientador: Rení Ventura da Silva Alfaya.
Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos Naturais) – Universidade
Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-
Graduação em Recursos Naturais, 2010.
Inclui bibliografia.

1. Metais pesados – Adsorção e absorção – Teses. 2. Fibra de algodão –
Ácido cítrico – Teses. 3. Fibra de algodão – Biossorvente – Teses. I.
Alfaya, Antonio Alberto da Silva. II. Alfaya, Rení Ventura da Silva. III.
Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa
de Pós-Graduação em Química dos Recursos Naturais. IV. Título.

CDU 541.18

ADRIANA JESUS DA CUNHA

**FIBRA NATURAL DE ALGODÃO MODIFICADA COM ÁCIDO
CÍTRICO:
UM BIOSSORVENTE PARA METAIS PESADOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Química dos Recursos Naturais, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Antonio Alberto da Silva Alfaya
UEL – Londrina - PR

Prof. Dr. Celso Aparecido Bertran
UNICAMP – Campinas - SP

Prof. Dr. Dimas Augusto Morozin Zaia
UEL – Londrina - PR

Londrina, 22 de novembro de 2010.

"Existem apenas duas maneiras de ver a vida;
Uma é pensar que não existem milagres e a
outra é que tudo é um milagre".

(EINSTEIN, Albert)

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Antonio Alberto da Silva Alfaya, pela orientação neste trabalho, paciência, e compreensão e à professora Dra. Rení Ventura da Silva Alfaya por toda colaboração e amizade.

À Universidade Estadual de Londrina, por me oportunizar a realização deste trabalho.

Ao Instituto Agronômico do Paraná (IAPAR – Londrina) na pessoa do Dr. Marcos Antonio Pavan pelas análises de ICP realizadas neste trabalho.

Ao Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem do Instituto de Química da Unicamp pelas imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura.

À Cooperativa Central de Algodão de Ibiporã – PR (COCEAL) pelo fornecimento das fibras de algodão.

Aos professores e amigos do Programa de Mestrado em Química dos Recursos Naturais – UEL.

À minha família por toda a ajuda, estímulo e por nunca desistirem de mim, especialmente minha mãe Rosalina e ao Vitor, amor, companheiro e com quem tudo compartilho.

A Deus, pela força, sustento e luz que permitiu que eu chegasse até aqui.

CUNHA, Adriana Jesus. **Fibra natural de algodão modificada com ácido cítrico:** um bioissorvente para metais pesados. 2010. 78 f. Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos Naturais) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

RESUMO

Neste trabalho foi preparado um novo bioissorvente a partir da modificação superficial de fibras naturais de algodão com ácido cítrico. As características da superfície do novo material foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por espectroscopia na região do infravermelho. Em seguida avaliou-se o potencial da fibra natural de algodão modificada superficialmente com ácido cítrico (FNAMAC), como bioissorvente para a remoção de íons Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} de soluções aquosas diluídas. Estudos de adsorção foram realizados avaliando-se a influência do pH da solução, do tempo de contato e da concentração do íon metálico sobre o processo de adsorção, pela técnica da batelada e em fluxo (coluna). Os dados experimentais foram tratados segundo os modelos de adsorção de Langmuir e de Freundlich. A ordem de adsorção dos íons em solução pelo adsorvente foi de $\text{Pb} > \text{Cd} > \text{Cu} > \text{Zn}$ e seus valores foram de 21,62, 8,22, 6,11 e 4,56 (mg g^{-1}), respectivamente. O pH ótimo do processo de adsorção foi determinado como sendo igual a 5,0 e o PCZ (ponto de carga zero) do adsorvente igual a 3,2. Os estudos da cinética de bioissorção demonstraram que o processo é rápido (15 min.) e o modelo cinético que melhor se ajusta aos dados experimentais é o de pseudossegunda ordem. Estudo em coluna de leito fixo apresentou uma curva de ruptura típica em “S” e os dados experimentais foram aplicados aos modelos matemáticos de Thomas e o de Yoon-Nelson.

Palavras-chave: Fibra natural de algodão. Metais pesados. Ácido cítrico. Bioissorção.

CUNHA, Adriana Jesus. **Fibra natural de algodão modificada com ácido cítrico:** um bioissorvente para metais pesados. 2010. 78 f. Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos Naturais) – Universidade Estadual de Londrina. Londrina.

ABSTRACT

In this work was developed a new biosorbent done through the modification of natural fibers surface using citric acid. The new material surface characteristics were analyzed by scanning electronic microscopy (SEM) and infrared spectroscopy. Next was evaluated the potential of the natural cotton fiber surface modified with citric acid, as adsorbent to remove ions of Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} , from diluted aqueous solution. Adsorption studies were conducted to evaluate the influence of solution pH, contact time and concentration of metal ion on the adsorption process using the batch technique and flow (column). The experimental data was treated according to the adsorption models of Langmuir and Freundlich. The order of adsorption of ions in solution by the adsorbent was $\text{Pb} > \text{Cd} > \text{Cu} > \text{Zn}$ and their values were 21.62, 8.22, 6.11 and 4.56 (mg g^{-1}), respectively. The optimum pH of adsorption was determined as being equal to 5.0 and the PZC (point of zero charge) the adsorbent equal to 3.2. Studies of the kinetics of biosorption showed that the process in quick (15 min) and the kinetic model that best fits the experimental data is to pseudo-second order. Studies in fixed bed column curves was a typical break in "S" and the experimental data was applied to mathematical models of the Thomas and Yoon and Nelson.

Keywords: Natural cotton fiber. Heavy metals. Citric acid. Biosorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Representação da celulose	18
Figura 2	Tipos de isotermas: irreversível, favorável, linear e desfavorável	33
Figura 3	Representação esquemática do(s) grupo(s) carboxilato introduzido(s) na superfície da celulose da fibra de algodão	47
Figura 4	Espectros de infravermelho do ácido cítrico (Curva A), da FNAT (Curva B) e da FNAMAC (Curva B)	48
Figura 5	Imagem de MEV da fibra natural de algodão.	50
Figura 6	Imagem de MEV da fibra natural de algodão tratada (FNAT).....	51
Figura 7	Imagem de MEV da fibra natural de algodão modificada com ácido cítrico FNAMAC).....	52
Figura 8	EDS da fibra natural de algodão	53
Figura 9	EDS da fibra natural de algodão tratada com hidróxido de Sódio (FNAT).....	54
Figura 10	EDS da fibra natural de algodão modificada com ácido cítrico (FNAMAC).....	54
Figura 11	EDS da FNAMAC após adsorção de Cu^{2+}	55
Figura 12	EDS da FNAMAC após adsorção de Zn^{2+}	55
Figura 13	EDS da FNAMAC após adsorção de Cd^{2+}	56
Figura 14	EDS da FNAMAC após adsorção de Pb^{2+}	56
Figura 15	Isotermas de tempo de contato dos íons Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} na concentração de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ com o bioissorvente FNAMAC	58
Figura 16	Comportamento da adsorção de íons Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} na concentração de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ com a variação do pH da solução usando o bioissorvente FNAMAC com tempo de contato de uma hora	59
Figura 17	Isotermas de concentração dos íons Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em solução com pH ajustado em 5,0 e tempo de contato de uma hora com o material FNAMAC	61
Figura 18	Isotermas de Langmuir da adsorção dos íons Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} sobre o material FNAMAC	62

Figura 19	Teste de pseudossegunda ordem para os íons Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+}	63
Figura 20	Curvas de ruptura para a adsorção dos íons Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em FNAMAC: massa do bioissorvente = 2, 039g; vazão = 2,5 mL min ⁻¹ ; $C_0 = 1,0 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ ; pH 5,0	65
Figura 21	Modelo matemático de Thomas para a adsorção dos íons Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em FNAMAC: massa do bioissorvente = 2, 039g; vazão = 2,5 mL min ⁻¹ ; $C_0 = 1,0 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ ; pH 5,0	67
Figura 22	Modelo matemático de Yoon e Nelson para a adsorção dos íons Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em FNAMAC: massa do bioissorvente = 2, 039g; vazão = 2,5 mL min ⁻¹ ; $C_0 = 1,0 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ ; pH 5,0	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Composição química aproximada da fibra de algodão	17
Tabela 2	Limites máximos de cobre, zinco, cádmio e chumbo segundo CONAMA.....	22
Tabela 3	Capacidades de máxima adsorção de íons metálicos por diferentes biossorventes.....	29
Tabela 4	Bandas características da celulose no IV.....	49
Tabela 5	Parâmetros de Langmuir obtidos pelo tratamento dos dados experimentais.	62
Tabela 6	Parâmetros cinéticos obtidos com o modelo de pseudossegunda ordem	64
Tabela 7	Capacidade máxima de adsorção de íons metálicos no material FNAMAC usando sistema de coluna de leito fixo	66
Tabela 8	Parâmetros obtidos com o modelo de Thomas.....	68
Tabela 9	Parâmetros obtidos com o modelo de Yoon e Nelson.	68

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

B	Constante de afinidade de Langmuir
C	Concentração do metal na solução eluída
C _e	Concentração do metal no equilíbrio (fase líquida)
C _o	Concentração inicial do metal
COCEAL	Cooperativa Central de Algodão de Ibiporã – PR
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
EDS	Energy Dispersive System
FNAMAC	Fibra natural de algodão modificada com ácido cítrico
FNAT	Fibra natural de algodão tratada
FT-IR	Fourier transform infrared spectroscopy
ICP	AES Inductively coupled Plasma – atomic emission spectrometry
IV	Infravermelho
k ₁	Constante de velocidade da reação de pseudoprimera ordem
k ₂	Constante de velocidade da reação de pseudosegunda ordem
K _f	Coeficiente de Freundlich relacionado à capacidade do material em reter o sorvato.
K _i	Coeficiente de difusão intrapartícula
K _{TH}	Constante de Thomas
k _{YN}	Constante de Yoon-Nelson (parâmetro cinético)
M	Massa do algodão (g)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
N	Coeficiente de Freundlich relacionado à distribuição dos sítios energéticos do adsorvente.
N _f	Número de mg do metal adsorvido
N _i	Número de mg do metal inicialmente adicionado
N _s	Número de mg do metal presente no sobrenadante no equilíbrio
OMS	Organização Mundial de Saúde
pH	Potencial hidrogeniônico
Q _e	Quantidade de metal adsorvido no equilíbrio (N _f)
Q _m	Capacidade de adsorção máxima
Q _t	Quantidade do adsorvato retido no adsorvente no tempo t
R ²	Coeficiente de correlação

r_h	Raio hidratado
R_L	Parâmetro de equilíbrio
T	Tempo (minuto)
τ	Tempo (min) necessário para se atingir 50% da curva de ruptura
V	Volume recolhido
Z	Carga relativa

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO GERAL	14
1.1	INTRODUÇÃO	15
1.1.1	O Algodão	16
1.1.2	A Celulose	18
1.2	OBJETIVOS	19
1.2.1	Objetivo Geral	19
1.2.2	Objetivos Específicos	19
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1	METAIS PESADOS	21
2.1.1	Cobre	22
2.1.2	Zinco	23
2.1.3	Cádmio	24
2.1.4	Chumbo	25
2.2	MÉTODOS DE REMOÇÃO DE METAIS PESADOS	26
2.2.1	Métodos Convencionais De Tratamento De Efluentes Contaminados Com Metais Pesados	27
2.2.2	Biossorção, Uma Alternativa No Tratamento De Efluentes	28
2.2.3	Exemplos De Biossorbentes Utilizados Na Remoção De Metais Pesados	28
2.3	ADSORÇÃO	30
2.3.1	Isotermas De Adsorção	31
2.3.1.1	Isoterma de Langmuir	31
2.3.1.2	Isoterma de Freundlich	33
2.4	CINÉTICA DE ADSORÇÃO	34
2.4.1	Modelo De Pseudoprimeira Ordem	34
2.4.2	Modelo De Pseudossegunda Ordem	35
2.4.3	Modelo De Difusão Intrapartícula	36
2.5	ESTUDOS EM COLUNA	36
2.5.1	Modelo De Thomas	37
2.5.2	Modelo De Yoon e Nelson	37
3	PARTE EXPERIMENTAL	39
3.1	REAGENTES E SOLVENTES	40

3.2	TRATAMENTO DAS FIBRAS NATURAIS DE ALGODÃO	40
3.3	MODIFICAÇÃO COM ÁCIDO CÍTRICO DAS FIBRAS NATURAIS DE ALGODÃO, FNAT	40
3.4	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	41
3.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	41
3.6	CARACTERIZAÇÃO POR EDS	41
3.7	ESTUDOS DE ADSORÇÃO	41
3.7.1	Determinação Do Ponto De Carga Zero	42
3.7.2	Influência Do Tempo De Contato.....	42
3.7.3	Influência Do pH Da Solução.....	42
3.7.4	Influência Da Concentração.....	43
3.8	ESTUDOS DA COLUNA.....	43
3.9	ANÁLISES QUÍMICAS	43
3.10	TRATAMENTO DOS RESÍDUOS.....	44
4	RESULTADO E DISCUSSÃO	45
4.1	PREPARAÇÃO DO BIOSSORVENTE	46
4.2	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	47
4.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	49
4.4	CARACTERIZAÇÃO POR EDS	52
4.5	ESTUDOS DE ADSORÇÃO	56
4.5.1	Determinação Do Ponto De Carga Zero	57
4.5.2	Influência Do Tempo De Contato.....	57
4.5.3	Influência Do pH Da Solução.....	59
4.5.4	Influência Da Concentração.....	60
4.5.5	Modelo De Adsorção de Langmuir	61
4.6	MODELOS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO	63
4.7	ESTUDOS DA COLUNA.....	64
4.7.1	Modelo De Thomas	67
4.7.2	Modelo De Yoon e Nelson.....	68
5	CONCLUSÕES	70
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO GERAL

1.1 INTRODUÇÃO

Os metais pesados são considerados como uma das principais fontes de poluição do meio ambiente, uma vez que têm efeito significativo sobre a sua qualidade ecológica ¹, principalmente pela sua indegradabilidade e bioacumulação na cadeia alimentar ². O cádmio e o chumbo são metais tóxicos, como não têm função biológica não existe nem um mecanismo para eliminá-los do organismo. Cobre e zinco são essenciais ao metabolismo humano, porém em concentrações elevadas podem causar intoxicação como necrose hepática, icterícia e lesão renal, náuseas, vômitos, dor epigástrica, diarreia e tonturas ³.

A industrialização de muitas regiões aumentou a geração de efluentes contendo metais pesados, sendo necessária a elaboração e implantação de normas ambientais que exigem o tratamento adequado destes efluentes, a fim de se minimizar o impacto ambiental por eles causado ⁴. Em geral, os métodos convencionais de tratamento para a remoção de metais pesados de águas residuais envolvem precipitação química, membrana de separação, troca iônica, evaporação e eletrólise e são frequentemente caros ou ineficientes, especialmente no caso de soluções bastante diluídas. Em vista disto torna-se extremamente importante a busca por biomateriais adsorventes, eficazes e econômicos, também por serem renováveis e biodegradáveis ⁵.

Inúmeros trabalhos têm sido realizados com o objetivo de se aproveitar matérias-primas agrícolas, ou resíduos destas, bem como a utilização de algas e bactérias para a remoção de metais pesados ^{2, 4-15}, avaliando-se a sua capacidade de adsorção sob diferentes tratamentos e para diferentes metais ¹¹.

Na literatura encontram-se alguns tipos de biomassa tratada com ácido cítrico para a obtenção de novos adsorventes modificados como, por exemplo: serragem de madeira ¹², sabugo de milho ⁴, casca de soja ¹³ e palha de arroz ¹⁴. Neste trabalho a fibra de algodão natural, um vegetal pertencente à família das Malváceas do gênero *Gossypium* ¹⁵, cuja fibra é composta principalmente por celulose (94% de sua constituição) ¹⁶ foi utilizada como material modificado com ácido cítrico superficialmente devido a suas propriedades peculiares como elemento filtrante. Vale ressaltar que na literatura, encontrou-se apenas um trabalho que trata da modificação com ácido cítrico da fibra natural de algodão ¹⁷.

A celulose é passível de modificações químicas pela reação de ancoramento de diferentes grupos funcionais com os diversos grupos hidroxila, presentes no biopolímero. A mesma tem se apresentado bastante atraente quanto ao sequestro de metais pesados, quando a ela são introduzidos grupos funcionais como carboxilato e amina ^{2,14, 46}.

O presente trabalho trata da preparação e do estudo de adsorção de um novo adsorvente para a remoção de metais pesados como cobre, zinco, cádmio e chumbo de soluções aquosas através da modificação superficial com ácido cítrico da fibra natural de algodão.

1.1.1 O Algodão

O algodão é uma fibra branca ou esbranquiçada obtida dos frutos de algumas espécies do gênero *Gossypium*, família Malvaceae ¹⁵.

Há muitas espécies nativas das áreas tropicais da África, Ásia e América, tendo indícios da utilização do algodão há cerca de 7.000 anos. Nos dias atuais cinco espécies são aproveitadas de forma significativa, das quais duas se destacam: o *American Upland (Gossypium hirsutum)*, originário do México responde a 95% da produção mundial também cultivado no Brasil e o *Pima Americano (Gossypium barbadense)*, de origem peruana, responde a 5% da produção mundial ¹⁸.

O algodoeiro tem como principal produto o seu fruto, cuja massa é composta pelas sementes (52%), fibras (40%) e demais estruturas botânicas (8%). As sementes contêm aproximadamente 15% de óleo, 3% de fibras, 40% de proteínas e 42% de tegumentos. Já as fibras, estruturas compostas de celulose, são o principal produto econômico do algodoeiro ¹⁸. Na Tabela 1 é apresentada a composição química aproximada da fibra de algodão.

Os principais usos da fibra do algodão incluem: cosméticos, embalagens, filmes, estofamentos para móveis, cordas e tecidos. A fibra do algodão é comercializada segundo suas propriedades físicas, estas, determinam a sua qualidade ou valor tecnológico. No entanto, o conceito de qualidade do algodão sofreu modificações no passado em função das determinações tecnológicas comumente realizadas. Antigamente o valor do algodão era considerado apenas em função do comprimento da fibra e do tipo comercial, sendo o primeiro determinado

manualmente pelos classificadores e o segundo, visualmente, em função da limpeza, aparência, cor e aspectos de beneficiamento. A pesquisa tem revelado a importância de outras características físicas, utilizando aparelhos adequados, cuja evolução foi rápida nas últimas décadas. Hoje em dia, a maioria das indústrias já leva em consideração o *Índice Micronaire* (indicativo do complexo finura / maturidade da fibra) e a tenacidade da fibra por exemplo ¹⁹.

Tabela 1 Composição química aproximada da fibra de algodão ¹⁶.

Composição	Porcentagem (%)
Celulose	94
Proteínas	1,3
Cinzas	1,2
Substâncias pécticas	0,9
Ácidos málicos, cítricos, etc	0,8
Cera	0,6
Açúcares totais	0,3
Não dosados	0,9

A fibra do algodão não traz fortes impactos se descartada indevidamente no meio ambiente, uma vez que seu material é orgânico, e leva cerca de três a seis meses para se decompor completamente. Por outro lado, a reciclagem das fibras de algodão apresenta dificuldade moderada, já que não existem tecnologias de fácil acesso para isto. Seu impacto pode ser maior durante sua cultura se feito incorretamente, pois é necessário grande espaço físico para sua agricultura, e são utilizados diversos tipos de vermífugos, adubos químicos, inseticidas entre outros agrotóxicos ²⁰.

O Brasil é o quinto produtor mundial depois de: China, Índia, Estados Unidos e Paquistão e o quarto maior exportador da fibra. Os maiores produtores brasileiros são os Estados do Mato Grosso, Bahia, Goiás e Mato Grosso do Sul. Cerca de 90% do algodão brasileiro é produzido no cerrado (Centro Oeste, oeste da Bahia, sul do Maranhão e Piauí), região que oferece condições favoráveis à expansão da lavoura, como clima, baixo custo de produção e condições topográficas ideais para a mecanização do plantio e da colheita. O restante é plantado no norte e oeste do Paraná e oeste e sul de São Paulo. O algodão de baixa tecnologia, de

subsistência, é produzido no Nordeste. Na safra 2006/2007, o Brasil produziu 1,5 milhões de toneladas. A safra mundial atingiu 25,858 milhões de toneladas ²¹.

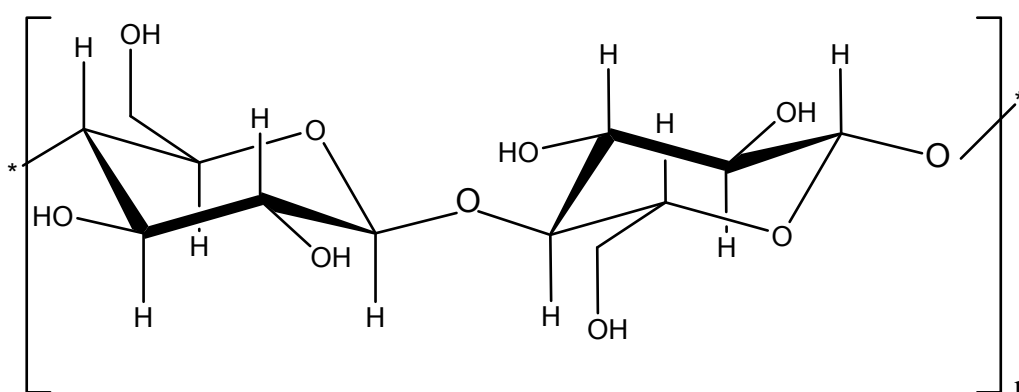
1.1.2 A Celulose

A celulose é o composto orgânico mais abundante do planeta. Trata-se de um polissacarídeo de cadeia longa composto de um só monômero ($C_6H_{10}O_5$)_n (d-glicose) ²². É um dos principais constituintes das paredes celulares das plantas (cerca de 33% do peso da planta), em combinação com a lignina, com hemicelulose e pectina e não é digerível pelo homem, constituindo uma fibra dietética. Alguns animais, particularmente os ruminantes, podem digerir a celulose com a ajuda de microrganismos simbióticos.

Este biopolímero foi primeiramente isolado e caracterizado pelo químico francês Anselme Payen em 1838. Sua hidrólise completa leva à d-glicose ²³.

A unidade repetitiva da celulose é composta por duas moléculas de glicose esterificadas por ligações β -1,4-glicosídicas (Figura 1). De acordo com a literatura, estas unidades (n) se repetem em valores que variam entre 500 e 12500 vezes dependendo da origem e tratamento da matéria prima, a celulose da fibra do algodão apresenta n que varia de 400 a 5000 ³⁹.

Figura 1 Representação da celulose



Esta configuração dos carbonos anoméricos da celulose faz com que suas cadeias sejam lineares ²⁴.

O arranjo linear das unidades de glicose ligadas em β da celulose apresenta uma distribuição uniforme dos grupos hidroxila do lado de fora de cada

cadeia. Quando duas ou mais cadeias de celulose entram em contato, os grupos hidroxila encontram-se favoravelmente posicionados para unir-se em cadeias, formando pontes de hidrogênio. O entrelaçamento de muitas cadeias de celulose desta maneira forma um polímero fibroso muito insolúvel e rígido que é ideal como material da parede celular das plantas²³.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo geral preparar a fibra natural modificada com ácido cítrico e avaliar a sua capacidade para a adsorção de íons Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} de soluções aquosas diluídas.

1.2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- ❖ Preparar a fibra de algodão natural modificada com ácido cítrico de forma reprodutível e caracterizar esta modificação na fibra.
- ❖ Realizar estudos de adsorção do novo material para avaliar a influência do pH da solução aquosa, do tempo de contato e da concentração do íon metálico sobre o processo de adsorção, pela técnica da batelada.
- ❖ Estudar o processo de adsorção dos íons metálicos em sistema de fluxo.
- ❖ Avaliar os dados experimentais em batelada segundo os modelos matemáticos de adsorção de Langmuir e de Freundlich, e os dados em coluna de leito fixo através dos modelos de Thomas e o de Yoon e Nelson.
- ❖ Avaliar a cinética de biossorção do material para cada íon metálico e estudar os dados experimentais conforme os modelos matemáticos de pseudoprimeira e de pseudossegunda ordem visando a melhor compreensão do processo de adsorção.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 METAIS PESADOS

São considerados como metais pesados, aqueles que possuem densidade relativa maior que 5 g cm^{-3} ou número atômico superior a 20²⁵. Contudo como muitos destes metais são comprovadamente tóxicos, habituou-se identificar como metal pesado qualquer metal tóxico, independentemente de sua densidade relativa²⁶.

Os metais pesados encontram-se divididos em dois grupos²⁷:

❖ Os micronutrientes (oligoelementos): são os requeridos em pequenas quantidades por plantas e animais, essenciais aos seus metabolismos, podendo ser tóxicos em concentrações elevadas. Neste grupo se encontram o B, Co, Cr, Cu, Mo, Mn, Ni, Se e Zn.

❖ Os que não possuem função biológica: são tóxicos em determinadas quantidades no organismo causando doenças; além de serem bioacumulados pelos organismos. Estão neste grupo, principalmente o Cd, Hg, Pb, Sb, Bi.

A problemática dos metais pesados reside no fato de que mesmo estando em concentrações reduzidas, uma vez lançados em cursos d'água, como por exemplo, em rios, mares e lagoas, por não integrarem o ciclo metabólico dos organismos, são neles armazenados e, em consequência, sua concentração é ampliada nos tecidos dos seres vivos que integram a cadeia alimentar do ecossistema²⁸.

Os metais pesados ocorrem no ambiente aquático sob diversas formas como em solução como íons ou como complexos solúveis orgânicos ou inorgânicos; formando ou estando retidos às partículas coloidais minerais ou orgânicas; retidos no sedimento; ou incorporados à biota²⁶.

A toxicidade dos metais pesados é muito alta. Sua ação direta sobre os seres vivos acontece através do bloqueio de atividades biológicas, especificamente pela inativação enzimática devido à formação de ligações entre o metal e alguns grupos funcionais das proteínas, causando danos irreversíveis em diversos organismos²⁹. A fim de se combater tais efeitos, aumentados pela industrialização de muitas regiões, a elaboração e implantação de normas ambientais que exigem o tratamento adequado destes efluentes, tornaram-se essenciais.

A Tabela 2 apresenta os limites máximos permitidos, segundo a orientação do CONAMA – 357³⁰ das concentrações de cobre, zinco, cádmio e chumbo que são os metais estudados no presente trabalho, em águas da classe 2 – águas que podem ser destinadas: ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional; à proteção das comunidades aquáticas; à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho, bem como, o limite máximo das concentrações dos íons destes elementos em efluentes a serem lançados direta ou indiretamente nos corpos de água.

Tabela 2 Limites máximos de cobre, zinco, cádmio e chumbo segundo o CONAMA.

Elemento	Limite em águas Classe 2		Limite em efluentes	
	mg L ⁻¹	mmol L ⁻¹	mg L ⁻¹	mmol L ⁻¹
Cobre dissolvido	0,009	0,14 x 10 ⁻³	1,0	16 x 10 ⁻³
Zinco total	0,18	2,75 x 10 ⁻³	5,0	76 x 10 ⁻³
Cádmio total	0,001	0,009 x 10 ⁻³	0,2	1,73 x 10 ⁻³
Chumbo total	0,01	0,05 x 10 ⁻³	0,5	2,41 x 10 ⁻³

Fonte Adaptado CONAMA, Resolução 357 de 2005.

A seguir são apresentadas algumas características das espécies metálicas que são objetos de estudo desta dissertação.

2.1.1 Cobre

O cobre é o vigésimo quinto elemento mais abundante, em massa, na crosta terrestre, ocorrendo na proporção de 68 ppm. É encontrado na natureza como sulfetos, carbonatos, entre outros, sendo que o minério mais comum é a calcopirita, CuFeS₂, que possui brilho metálico e aparência semelhante à pirita. Ocorre na natureza nos estados de oxidação 1+ e 2+, sendo que este último forma um grande número de sais de vários ânions, a maioria dos quais são hidrossolúveis; além de uma variedade de complexos³¹.

O uso de cobre está associado a vários processos. O metal é utilizado na indústria elétrica, por causa da sua elevada condutividade, e em tubulações de água, por causa de sua inércia química. Existem mais de mil ligas diferentes de cobre, sendo citados como exemplos o bronze (cobre e estanho) e o

latão (cobre, zinco e outro metal em pequena quantidade). Na agricultura, diversos compostos de cobre, além do metal finamente pulverizado, são utilizados como fungicidas. Existe também, um enorme interesse pelos óxidos mistos de cobre, do tipo $\text{La}_{(2-x)}\text{Ba}_x\text{CuO}_{(4-y)}$, pois eles apresentam propriedades supercondutoras, a temperaturas inferiores a 50 K ³¹.

O cobre é um micronutriente essencial ao metabolismo humano, incorporado a enzimas metabólicas envolvidas na formação da hemoglobina, no metabolismo de carboidratos, na biossíntese de catecolaminas e em ligações cruzadas de colágeno, elastina e queratina do cabelo ^{31,32}.

Entre os micronutrientes, o cobre é o menos móvel em razão de sua forte adsorção nos colóides orgânicos e inorgânicos do solo. Na matéria orgânica, o cobre é retido principalmente pelos ácidos húmicos e fúlvicos, formando complexos estáveis. Assim, os complexos orgânicos de Cu exercem importante papel na mobilidade e na disponibilidade deste para as plantas ²⁵.

A ingestão diária segura de cobre para o ser humano adulto está em torno de 2,0 mg ³³. Administrações acima de 15 mg causam náuseas, vômitos, diarreia e cólicas intestinais. Em casos severos de intoxicação pode causar anemia e até levar à morte. A sua acumulação em mamíferos é dada em órgãos internos, principalmente rins e fígado, causando cirrose e icterícia ²⁵.

O limite permitido de concentração de cobre para descarte de efluentes é de 1,0 mg L⁻¹ (Tabela 2). As principais fontes de contaminação antropogênica de cobre são as águas residuárias municipais, os efluentes dos processos de manufatura de peças de cobre e a da descarga de linhas de vapor e de esgoto ²⁵.

2.1.2 Zinco

O zinco ocorre na crosta terrestre na proporção de 132 ppm, em peso. É o vigésimo quarto elemento mais abundante. É explorado comercialmente como sulfeto de zinco, sendo conhecido como esfarelita nos Estados Unidos e como blenda na Europa. Seu estado de oxidação mais importante é o 2+ ³⁴.

O zinco é usado em grandes quantidades para revestir objetos de ferro e evitar a corrosão pela aplicação de uma fina película de zinco por eletrólise. Grandes quantidades de zinco são utilizadas na fabricação de ligas. A liga mais

comum é o bronze, (uma liga de cobre e zinco). O zinco é o metal mais usado na fundição de peças metálicas. O zinco também é usado como o eletrodo negativo nas pilhas secas. O óxido de zinco pode ser usado como pigmento branco em tintas. É particularmente brilhante, pois absorve luz ultravioleta e a reemite como luz branca³⁴.

O zinco é um nutriente essencial ao metabolismo, presente em cerca de 20 enzimas diferentes, o que demonstra sua importância, dentre estas, destacam-se³⁴.

- ❖ A anidrase carbônica presente nas células vermelhas do sangue, participante do processo de respiração.

- ❖ A carboxipeptidase, presente no suco pancreático. Está envolvida no processo de digestão de proteínas pelos animais e, também, participa do metabolismo de proteínas em plantas e animais.

- ❖ A fosfatase alcalina: liberação de energia.

- ❖ As desidrogenases e aldolases: metabolismo de glicídios.

- ❖ A álcool desidrogenase: metabolismo do álcool.

Grande parte do zinco liberado no ambiente deve-se a atividades humanas como a mineração, a produção de aço, a queima de derivados do petróleo e a incineração de resíduos. O zinco adere-se ao solo, sedimentos e partículas de pó no ar, porém, dependendo do tipo de solo alguns compostos de zinco podem mobilizar-se para águas subterrâneas, lagoas e rios, podendo acumular-se em peixes e outros organismos^{35,36,37}.

Os efeitos não favoráveis à saúde humana se dão pela exposição ao zinco em altas quantidades, que pode causar dor de estômago, enjôo, vômitos e irritação na pele. Quando ocorre a exposição a grandes quantidades por períodos prolongados, pode haver a ocorrência de anemia e esterilidade^{35,36}.

2.1.3 Cádmi

O elemento químico é relativamente raro, sendo sua abundância na Terra de 0,16 ppm e ocupando a 65ª posição na ordem relativa de abundância. O cádmio é encontrado em quantidades traço na maioria dos minérios de zinco, sendo extraídos dos mesmos. Como os demais elementos desse grupo, o íon do cádmio apresenta estado de oxidação 2+. Sua utilização está empregada para a proteção

do aço da corrosão pela formação de películas de Cd por eletrodeposição. O cádmio é ótimo absorvedor de nêutrons, sendo usado na obtenção de barras de controle para reatores nucleares³⁸. Também é usado em baterias de Ni/Cd, empregadas nas pilhas recarregáveis de Ni/Cd, usadas em rádios e outros equipamentos eletrônicos. O CdS é um pigmento amarelo importante, mas caro; é utilizado em tintas³⁴.

As principais fontes de contaminação dos recursos hídricos por cádmio são efluentes industriais e de mineração, a queima do carvão, de lixo contendo cádmio, como pilhas e baterias e a reciclagem de aço tratado com cádmio. O solo pode ser contaminado por este elemento quando se utiliza fertilizantes agrícolas a base de fosfato que contem cádmio iônico, tornando os alimentos ali cultivados contaminados por Cd devido a sua similaridade com o zinco³⁹.

Os efeitos tóxicos do cádmio aos seres humanos incluem: distúrbios renais, insuficiência pulmonar, lesões ósseas, câncer, hipertensão, doença Itai-Itai (fraturas nos ossos) e perda de peso⁴⁰.

A ingestão semanal temporária tolerada de cádmio, estabelecida em 1988 e ratificada em 1993 pelo "Joint Expert Committee on Food Additives", é de 7 µg por kg de peso corpóreo⁴¹. O CONAMA em sua resolução 357 estabelece que os limites de cádmio em águas da Classe 2 seja de até 0,001 mg L⁻¹ e em efluentes de 0,2 mg L⁻¹ (Tabela 2, item 1.3).

2.1.4 Chumbo

Minérios de chumbo, embora pouco abundante vêm sendo utilizados desde os tempos bíblicos. O chumbo é encontrado no minério galena, PbS. Aproximadamente 55% do chumbo produzido é utilizado na fabricação de baterias e acumuladores de chumbo/ácido. O chumbo também é utilizado na fabricação de placas, tubulações e soldas. A fabricação de PbEt₄ como aditivo para gasolina já consumiu de 10 a 20% da produção de chumbo, mas vem diminuindo rapidamente. Os compostos de chumbo são empregados na produção de tintas e pigmentos, além da fabricação de "vidros cristal" e para vitrificar materiais cerâmicos e proteção contra corrosão⁴².

As atividades anteriormente descritas são fontes de contaminação por chumbo. Estas podem ocorrer por via direta, durante a fabricação e utilização de produtos a base de chumbo, ou indireta, pelo contato com água, ar ou alimentos

contaminados através do lançamento de poluentes no meio ambiente. Em certas atividades profissionais, existe também a possibilidade de absorção do chumbo através da pele ²⁵.

Nos seres humanos o chumbo pode ser transferido através da placenta desde a décima segunda semana de gestação e continua ao longo do desenvolvimento. As crianças absorvem quatro ou cinco vezes mais chumbo do que os adultos e a meia-vida biológica de chumbo pode ser consideravelmente maior em crianças do que nos adultos. O chumbo geralmente acumula-se nos ossos. As lactantes, crianças até 6 anos de idade e mulheres grávidas são as pessoas mais vulneráveis aos efeitos adversos do chumbo. O chumbo é tóxico para o sistema nervoso central e periférico. Estudos revelam que a exposição pré-natal ao chumbo pode ter efeitos no desenvolvimento mental que persistem até quatro anos de idade ³³.

Recomenda-se que os níveis do metal não devam exceder a 0,01 mg L⁻¹ nas águas destinadas ao abastecimento público (CONAMA, classe 2). Valor também tido como referência para a Organização Mundial de Saúde (OMS). No Brasil, o limite estabelecido para descartes contendo chumbo é de 0,5 mg L⁻¹ ³⁰.

2.2 MÉTODOS DE REMOÇÃO DE METAIS PESADOS

A preocupante questão da contaminação por metais pesados e o surgimento de normas ambientais cada vez mais exigentes tem levado a uma crescente busca de novos métodos de tratamento de efluentes.

Em geral, os métodos convencionais de tratamento para a remoção de metais pesados de águas residuais envolvem precipitação química, membrana de separação, troca iônica, evaporação e eletrólise e são frequentemente caros ou ineficientes, especialmente no caso de soluções bastante diluídas. Em vista disto torna-se extremamente atual a busca por adsorventes, eficazes e econômicos, que sejam à base de materiais renováveis e biodegradáveis ^{2,5,43}.

2.2.1 Métodos Convencionais de Tratamento de Efluentes Contaminados com Metais Pesados

❖ **Precipitação química:** Um dos processos mais utilizados. Consiste na adição de um reagente alcalino – hidróxido – que atua reduzindo a solubilidade do constituinte metálico e favorecendo assim a sua precipitação ⁴⁴.

-*Vantagens:* Processo simples e barato.

-*Desvantagens:* Gera grande quantidade de lamas contaminadas, não é indicada para baixas concentrações ^{45,46}.

❖ **Membrana de separação:** A separação por membrana envolve separar componentes de um fluxo de fluido líquido ou gasoso, forçando a passagem do mesmo sob pressão através de uma membrana. Essa tecnologia é na verdade uma família de processos que inclui osmose reversa, nanofiltração, ultrafiltração e microfiltração. Componentes menores que o tamanho do poro da membrana podem atravessar a membrana enquanto os componentes maiores são retidos ⁴⁷.

-*Vantagens:* Baixa geração de resíduos sólidos, baixo consumo de produtos químicos, necessidade de espaço pequeno, possivelmente seletivo.

-*Desvantagens:* Altos custos de capital inicial, de manutenção e operação, baixa reutilização, taxas de fluxo limitadas ⁴⁶.

❖ **Evaporação:** Consiste na evaporação do solvente por aquecimento ou aplicação de pressão negativa.

-*Vantagens:* Pureza.

-*Desvantagens:* Requer fonte de energia, custo elevado, produção de lamas contaminadas ³⁵.

❖ **Eletrólise:** O princípio de funcionamento do processo eletrolítico consiste na aplicação de um potencial elétrico a uma solução aquosa, através de eletrodos metálicos, promovendo reações eletroquímicas que provocam a precipitação de contaminantes para posterior remoção ⁴⁸.

-*Vantagens:* Processo seletivo, recuperação dos metais.

-*Desvantagens:* Exige altas concentrações e o custo é elevado ³⁵.

❖ **Troca iônica:** A troca iônica baseia-se na troca de íons de um material (por ex.: resina) com outros íons existentes numa solução.

-*Vantagens:* É um processo efetivo que permite a recuperação do metal e regeneração do adsorvente (resina).

-*Desvantagens*: resinas de alto custo e sensível à presença de partículas ⁴⁸.

2.2.2 Biossorção, uma Alternativa no Tratamento de Efluentes

O termo biossorção pode ser definido como a propriedade que certas biomassas apresentam de se ligar e concentrar íons ou moléculas de soluções aquosas ^{40,50}. As vantagens da biossorção que podem ser destacadas são:

- ❖ ser de baixo custo e materiais de grande disponibilidade na natureza ⁵⁰;
- ❖ ser indicada para o tratamento de soluções bastante diluídas ⁴⁵;
- ❖ pode ser reversível, tornando possível a recuperação do sorvente, ou seja, retira-se os íons metálicos adsorvidos no biossorvente por meio da passagem de solução ácida ou básica diluída ⁴⁶.

Os mecanismos responsáveis pela biossorção, embora ainda entendida de forma limitada, envolvem a troca iônica, a complexação, a coordenação, a interação eletrostática, a quelação e a microprecipitação, atuando isoladamente ou de forma combinada ^{45,51}.

Trata-se de um processo passivo que se baseia principalmente na afinidade entre o biossorvente e o sorvato, diferente de um fenômeno bem mais complexo de bioacumulação baseado no transporte ativo de metabólicos ⁵². Este processo inovador utiliza biomateriais, tais como matérias-primas agrícolas, resíduos destas ou de processos industriais, além de algas marinhas, bactérias e fungos ^{50,53}.

2.2.3 Exemplos de Biossorventes Utilizados na Remoção de Metais Pesados

Encontra-se na literatura diferentes tipos de biomateriais ^{5,11-13,54-56}, sob diferentes tratamentos com o objetivo de se potencializar suas capacidades adsorventes. A Tabela 3 apresenta alguns exemplos de biomassas inativas, que são aquelas já mortas ou materiais agrícolas, utilizadas como novos compósitos adsorventes, bem como suas capacidades máximas para certos íons metálicos.

Tabela 3 Capacidades de máxima adsorção de íons metálicos por diferentes bioissorventes.

Bioissorvente	Íon Metálico	Adsorção (mg g ⁻¹)	Referência
Palha de cereais	Pb ²⁺	12,5	55
Casca de laranja	Pb ²⁺	252,8	11
Celulose	Cu ²⁺	30,4	
Modificada com anidrido succínico	Cd ²⁺	86,0	5
	Pb ²⁺	205,9	
Casca de coco verde	Cu ²⁺	2,75	
Casca de coco verde	Zn ²⁺	2,21	57
Casca de coco verde	Cd ²⁺	3,66	
Casca de coco verde	Pb ²⁺	3,06	
Serragem de Madeira	Cu ²⁺	59,78	12
Serragem de Madeira	Cd ²⁺	62,95	
Casca de soja	Cu ²⁺	155,1	13
<i>Alga Caulerpa lentillifera</i>	Cu ²⁺	5,57	
<i>Alga Caulerpa lentillifera</i>	Zn ²⁺	2,66	56
<i>Alga Caulerpa lentillifera</i>	Cd ²⁺	4,66	
<i>Alga Caulerpa lentillifera</i>	Pb ²⁺	28,7	

Os ensaios de remoção são basicamente de dois tipos ³⁵:

❖ Ensaios em batelada: a solução do metal em concentrações diferentes é colocada em contato com o adsorvente por um tempo determinado, que pode variar de horas a dias, sendo a solução separada por centrifugação ou filtração.

❖ Ensaios contínuos: o adsorvente é colocado na coluna e a solução do metal passa através desta. A determinação da quantidade de metal adsorvido é feita indiretamente pela concentração residual na solução, ou diretamente no adsorvente carregado após a eluição do metal.

Em geral, a análise do teor de metal é feita por espectrofotometria de absorção atômica, fluorescência de raios X, absorção molecular ou emissão de plasma ³⁵.

2.3 ADSORÇÃO

A adsorção é um fenômeno físico-químico muito importante devido a suas variadas aplicações na indústria. É um processo que ocorre na superfície do adsorvente ³⁵. Durante a adsorção de um gás, ou de um soluto em solução, suas moléculas acumulam-se sobre a superfície de outro material. O processo de sorção envolve uma fase sólida (sorvente) e uma fase líquida (solvente, geralmente a água) que contem as espécies dissolvidas que serão sorvidas (solvato, os íons do metal). O processo inverso à adsorção é a dessorção ³⁵.

Existem dois tipos principais de adsorção: física e química. A *adsorção física* é não-específica, rápida e reversível. O adsorbato encontra-se ligado à superfície somente por forças de van der Waals (forças dipolo-dipolo e forças de polarização, envolvendo dipolos induzidos). A *adsorção química* é específica e seletiva, pois depende da natureza das espécies envolvidas, as moléculas, átomos ou íons reagem quimicamente com a superfície do adsorvente ⁵⁷.

A quantidade de substância adsorvida na superfície, geralmente decresce com o aumento da temperatura, já que a maioria dos processos de adsorção são exotérmicos. A uma temperatura constante a quantidade adsorvida aumenta com a concentração do adsorbato (em solução ou na fase gasosa), e a relação entre a quantidade adsorvida e a concentração é conhecida como *isoterma de adsorção* ⁵⁷.

Somente em concentrações baixas é que a concentração do adsorbato é proporcional à quantidade adsorvida. Geralmente a quantidade adsorvida aumenta menos do que proporcionalmente à concentração, devido à saturação gradual da superfície ⁵⁷.

2.3.1 Isotermas de Adsorção

São encontrados na literatura diversos modelos para descrever os dados experimentais das isotermas de adsorção, entre os quais, dois são bastante aplicados aos fenômenos de adsorção líquido-sólido: o de Langmuir e o de Freundlich.

A quantidade da substância adsorvida, ou seja, o número de mg do metal fixo por grama de adsorvente, N_f , para cada ponto, em volume constante, é determinado pela aplicação da equação:

$$N_f = (N_i - N_s) / m \quad (1)$$

Na qual,

N_i é o número de mg do metal inicialmente adicionado,

N_s é o número do metal no sobrenadante no estado de equilíbrio com a fase sólida, respectivamente, e

m a massa (em gramas) do adsorvente.

2.3.1.1 Isoterma de langmuir

No modelo de adsorção proposto por Langmuir, a superfície de adsorção é homogênea, a adsorção é constante e independente da extensão da cobertura da superfície. A adsorção ocorre em sítios específicos sem interação com as moléculas do soluto e torna-se máxima quando uma camada monomolecular cobre totalmente a superfície. O modelo de Langmuir não dá informações sobre o mecanismo químico da reação além de constituir um procedimento de ajuste de curva, no qual os parâmetros obtidos apenas são válidos para as condições em que o mecanismo foi desenvolvido⁵⁸.

A isoterma de Langmuir é representada pela equação:

$$C_e / Q_e = 1 / Q_m b + C_e / Q_m \quad (2)$$

Na qual,

C_e é a concentração do metal no equilíbrio,

Q_e é a quantidade de metal adsorvido no equilíbrio (N_f) e

Q_m e b são constantes relacionadas com a capacidade de adsorção máxima e a constante de afinidade de Langmuir, respectivamente.

A forma linear da isoterma de Langmuir é obtida pelo gráfico C_e/Q_e versus C_e de onde se obtém os valores do coeficiente angular da reta que corresponde a $1/Q_m$ e o coeficiente linear que corresponde a $1/Q_m b$. Uma característica importante da isoterma pode ser expressa pela constante adimensional chamada parâmetro de equilíbrio (R_L), relacionada à energia de ligação soluto-superfície do adsorvente que permite avaliar a forma da isoterma e prever a viabilidade de um processo em particular; R_L é definida segundo a equação³⁵:

$$R_L = 1 / (1 + bC_0) \quad (3)$$

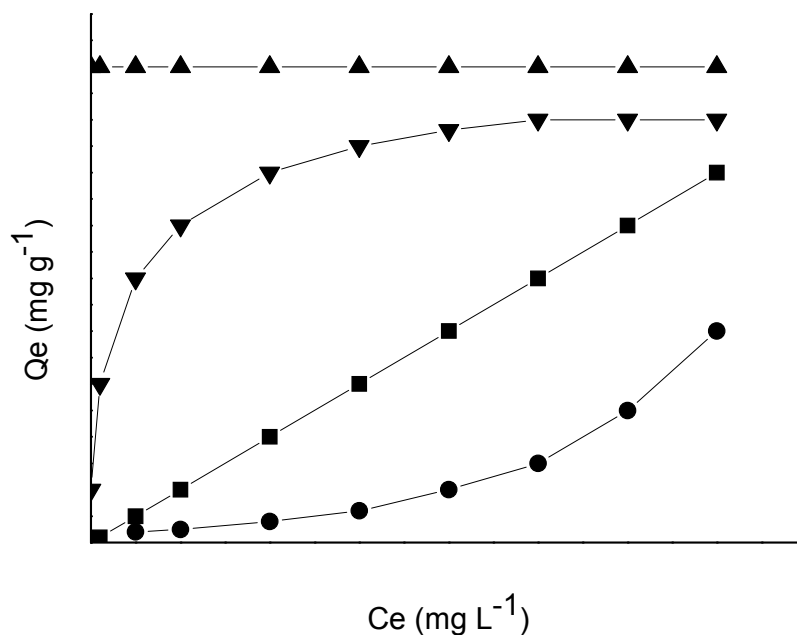
Na qual,

C_0 é a concentração inicial do metal mais alta e

b é a constante de afinidade de Langmuir.

Para valores de R_L entre 0 e 1 temos uma adsorção favorável, pois a capacidade de sorção aumenta rapidamente com a concentração C_e . O platô alcançado nesse tipo de isoterma, indicando que houve saturação de sítios ativos no sorvente, permite obter a capacidade máxima de sorção. Quando se tem valores do tipo $R_L = 0$, isto, descreve uma adsorção irreversível, onde a quantidade adsorvida independe da concentração C_e . Valores de $R_L = 1$ ou $R_L > 1$ descrevem uma adsorção linear e desfavorável, respectivamente. As isotermas de forma côncava ($R_L > 1$) são ditas desfavoráveis, pois para grandes concentrações de sorvato na solução em equilíbrio existem pequenas quantidades de sorvato no material sorvente, nas isotermas lineares, a quantidade adsorvida é sempre proporcional à concentração da espécie em solução^{59, 64}. A Figura 2 apresenta os vários tipos de isotermas, aqui comentados.

Figura 2 Tipos de isotermas: irreversível (▲), favorável (▼), linear (■) e desfavorável (●).



2.3.1.2 Isoterma de Freundlich

O modelo de adsorção proposto por Freundlich é aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas em sorção multicamada³⁵.

A expressão matemática da isoterma de Freundlich é:

$$Q_e = K_f C_e^n \quad (4)$$

Na qual,

Q_e é a quantidade no equilíbrio do adsorvato (metal) na fase sólida (N_f),

C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio na fase líquida e K_f e n são chamados de coeficientes de Freundlich.

A isoterma de Freundlich é frequentemente utilizada na forma linear, aplicando logaritmos a ambos os lados da equação temos:

$$\log Q_e = (1/n) \log C_e + \log K_f \quad (5)$$

Os parâmetros K_f e n podem ser obtidos a partir do gráfico de $\log Q_e$ versus $\log C_e$. O n está relacionado com a distribuição dos sítios energéticos no

adsorvente e K_f está relacionado com a capacidade de um material em reter determinado soluto. Este coeficiente (K_f) pode ser entendido como uma medida de distribuição do equilíbrio entre as fases sólidas e líquidas para um determinado material sólido. Assim quanto maior a capacidade adsortiva maior será o valor de K_f ⁶⁰.

2.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção é fundamental para avaliar a eficiência da remoção dos metais pesados pelo biossorvente e também para o projeto de sistemas de tratamento de efluentes, desta forma pode-se determinar o tempo de residência do efluente no sistema de tratamento para que se atinjam os níveis de concentração legalmente exigidos ⁶¹.

As análises da cinética da adsorção são realizadas por meio de modelos matemáticos que relacionam a taxa de variação da quantidade de metal adsorvido pela biomassa no tempo, uma vez que os dados cinéticos contribuem na identificação do mecanismo de biossorção ⁶¹.

Para avaliar os modelos cinéticos são necessários dados experimentais. Existem na literatura diversos modelos cinéticos para representar a cinética de adsorção utilizando biomassa morta, sendo que os modelos cinéticos mais utilizados são o de pseudoprimeira ordem e o de pseudossegunda ordem ⁶².

Caso os modelos acima não forneçam um mecanismo definitivo, o modelo de difusão intrapartícula proposto por Weber e Morris será testado ⁶³.

2.4.1 Modelo de Pseudoprimeira Ordem

O modelo de Lagergren (1898) foi o primeiro a ser desenvolvido para um processo de sorção de um sistema sólido-líquido, sendo o mais utilizado para determinar a taxa de sorção de um soluto em uma solução líquida, é representado pela equação ³⁵:

$$dQ_t/dt = k_1 (Q_e - Q_t) \quad (6)$$

A integração para as condições limites, $t = 0$ a $t = t$ e $Q_t = 0$ a $Q_t = Q_t$, fornece a forma linear desta equação:

$$\ln (Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (7)$$

Na qual,

Q_e é a quantidade de adsorvato retido no adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}),

Q_t é a quantidade de adsorvato retido no adsorvente no tempo t (mg g^{-1}) e

k_1 é a constante de velocidade da reação de pseudoprimera ordem (min^{-1}), que é obtido pelo coeficiente angular da reta.

A aplicabilidade do modelo de pseudoprimera ordem é verificada quando da expressão $\ln(Q_e - Q_t)$ versus t é obtida uma reta. Esse modelo considera que a velocidade de ocupação dos sítios ativos é proporcional ao número de sítios ativos disponíveis no material sorvente⁶⁴. Porém, na maioria dos casos a equação de primeira ordem de Langergren não se ajusta bem para toda a faixa de tempo e geralmente é aplicável apenas para os 20-30 minutos iniciais do processo de biossorção³⁵.

2.4.2 Modelo de Pseudosegunda Ordem

O modelo de pseudosegunda ordem baseia-se também na capacidade de sorção do sorvente. Contudo, diferentemente do modelo anterior, este modelo prediz o comportamento cinético sobre toda a faixa de tempo de adsorção³⁵. O modelo de pseudosegunda ordem pode ser expresso pela seguinte equação:

$$dQ_t/dt = k_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (8)$$

Integrando para as condições limites, $t = 0$ a $t = t$ e $Q_t = 0$ a $Q_t = Q_t$, a equação acima pode ser reescrita na forma linearizada:

$$t/Q_t = 1/k_2(Q_e)^2 + t/Q_e \quad \text{qual,} \quad (9)$$

k_2 é a constante de velocidade de pseudosegunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

O modelo cinético de pseudosegunda ordem será aplicável se a curva t/Q_t versus t for linear⁶⁴.

2.4.3– Modelo de Difusão Intrapartícula

Se os mecanismos do processo de adsorção não forem obtido pelos modelos cinéticos descritos, então, o modelo da difusão intrapartícula pode ser empregado. De acordo com Weber e Morris, 1963, o coeficiente de difusão intrapartícula (K_i) pode ser definido como ⁶⁵:

$$K_i = Q_t / t^{0,5} \dots\dots\dots(10)$$

Na qual,

Q_t é a quantidade do adsorvato adsorvida no tempo t (mg g^{-1}) e

t é o tempo de agitação (min).

O valor de K_i ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{0,5}$) é a inclinação da curva do gráfico Q_t versus $t^{0,5}$.

2.5 ESTUDOS EM COLUNA

Dados obtidos a partir de estudos de equilíbrio em batelada são úteis para adquirir informações que relacione a natureza do adsorvente com o metal. Entretanto, eles não geram dados com exatidão, pois normalmente em escala industrial é empregado o sistema de fluxo contínuo. Por esta razão, há uma necessidade de realizar estudos em coluna, como sistemas em leito fixo, para estimar previamente o potencial de um sistema em escala industrial ^{66,67}.

A adsorção em leito fixo é uma técnica de separação altamente seletiva que pode remover até traços de componentes iônicos de grandes volumes de soluções diluídas. Os sistemas mais empregados são o de fluxo por pressão descendente ou ascendente, embora também existam por ação da gravidade ⁶⁶.

A compreensão dos efeitos de transferência de massa e da dinâmica destes processos é de fundamental importância, principalmente, em aplicações em efluentes industriais ⁶⁶. Porém os modelos completos que demonstram condições de não equilíbrio, devido à complexidade matemática e/ou a necessidade de conhecer multiparâmetros a partir de experimentos separados, tornam-se inconvenientes para o uso prático ⁶⁸. É necessário, portanto, compreender os dados de equilíbrio para que se possa complementar os dados dinâmicos ⁶⁶.

Vários modelos matemáticos podem ser usados para descrever a adsorção em leito fixo. Dentre estes, destacam-se o modelo de Thomas e o de Yoon e Nelson que são os mais utilizados.

2.5.1 Modelo de Thomas

O modelo proposto por Thomas (1948) assume a cinética de Langmuir de processos de adsorção-dessorção e não dispersão axial, e é deduzido pelo princípio das reações cinéticas reversíveis de segunda ordem que regem o processo de adsorção^{66,68}.

A forma linear da equação do modelo de Thomas é dada pela equação:

$$\ln \left(\frac{C_0}{C} - 1 \right) = k_{TH} Q_{max} m / Q - k_{TH} C_0 V / Q \quad (11)$$

Na qual,

C_0 é a concentração inicial do metal (mg mL^{-1}).

C é a concentração de saída do metal (mg mL^{-1}).

Q_{max} é a capacidade máxima de soluto adsorvida (mg g^{-1}) nas determinadas condições.

V é o volume do efluente (mL).

Q é a vazão (mL min^{-1}).

m é a massa do adsorvente e

k_{TH} a constante de Thomas ($\text{mL mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

A partir desta equação é possível plotar o gráfico de $\ln [(C_0/C) - 1]$ *versus* V , o qual terá um coeficiente angular de $(k_{TH} C_0)/Q$, que indica a eficiência do processo e um coeficiente linear de $k_{TH} Q_{max} m / Q$, onde se obtém a capacidade máxima de adsorção em determinadas condições.

2.5.2 Modelo de Yoon e Nelson

Yoon e Nelson (1984) desenvolveram um modelo mais simples para descrever o processo de adsorção de gases em carvão ativado. Este modelo é baseado na suposição de que a probabilidade de adsorção de uma molécula de

adsorbato é inversamente proporcional à cobertura da superfície e à probabilidade de não adsorção sobre o adsorvente ⁷⁰. Apesar do modelo de Yoon e Nelson ser menos completo que os outros, ele não requer dados relativos às características do adsorbato, do tipo de adsorvente e das propriedades físicas do leito ⁷¹.

A equação do modelo de Yoon e Nelson na forma linear é dada por:

$$\ln [C / (C_0 - C)] = k_{YN} t - k_{YN} \tau \quad (12)$$

Na qual,

C_0 é a concentração inicial do metal (mg L^{-1}).

C é a concentração de saída do metal (mg L^{-1}).

t é o tempo (min).

τ é o tempo (min) necessário para atingir 50% da curva de ruptura pelo adsorbato e

k_{YN} é o coeficiente cinético (min^{-1}).

Com esta equação, plota-se o gráfico de $\ln [C / (C_0 - C)]$ versus t , obtendo-se o coeficiente angular k_{YN} e o coeficiente linear de $k_{YN} \tau$.

CAPÍTULO 3

PARTE EXPERIMENTAL

3.1 REAGENTES E SOLVENTES

Os reagentes utilizados neste trabalho foram todos de grau analítico (HCl, NaOH, ácido cítrico, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) e a água utilizada em todos os experimentos possuía qualidade MilliQ_{plus}.

O algodão natural de fibras longas foi cedido pela COCEAL – Cooperativa Central de Algodão de Ibiporã – PR para este estudo.

3.2 TRATAMENTO DAS FIBRAS NATURAIS DE ALGODÃO

O algodão natural foi submetido a um processo manual para a retirada das sujidades maiores como gravetos e sementes. Em seguida o material foi lavado com água e seco a 333 K até peso constante. Uma massa correspondente a 200 g do material foi dispersa em 1,5 L de solução aquosa $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de hidróxido de sódio, a mistura foi aquecida a 373 K por 1 hora. Este procedimento com hidróxido de sódio foi repetido mais seis vezes, até que a solução residual estivesse praticamente incolor. Em seguida a mistura foi filtrada e as fibras foram lavadas com 1,5 L de solução aquosa $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido clorídrico e com água deionizada e então foram secas a 333 K até peso constante. Este material será chamado de fibra natural de algodão tratada, FNAT.

3.3 MODIFICAÇÃO COM ÁCIDO CÍTRICO DAS FIBRAS NATURAIS DE ALGODÃO, FNAT

Para a modificação da FNAT com ácido cítrico, utilizou-se o método descrito por Vaughan et al ⁴ com as algumas modificações. Uma quantidade correspondente a 4,0 g de FNAT foi transferida para um béquer de 500 mL e adicionou-se 150 mL de solução $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido cítrico e a mistura foi colocada sob agitação por 30 minutos na temperatura ambiente. Em seguida, a mistura foi colocada na temperatura de 333 K por 24 horas, e logo a seguir foi deixada na temperatura de 393 K por 2 horas. O material foi lavado com água deionizada abundantemente e seco na temperatura de 333 K até peso constante. O material assim obtido será denominado de fibra natural de algodão modificada com ácido cítrico, FNAMAC.

3.4 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos do material prensado em disco com KBr a 2% (em massa) em um espectrofotômetro FT-IR Shimadzu, modelo 8300. Os espectros foram registrados após 200 acumulações com uma resolução de 4 cm^{-1} .

3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As imagens de microscopia de varredura foram obtidas pela deposição do material sobre uma fita de carbono condutora com dupla face (3MTM) previamente fixada sobre um suporte de ouro. A amostra foi recoberta com um filme condutor de ouro utilizando-se a técnica de deposição em um metalizador Balzers, modelo MED 020. O microscópio eletrônico utilizado foi um JEOL JSM 6360LV conectado a um detector de elétrons secundários da Noran System Six, para analisar a energia dispersiva de raios-X.

3.6 CARACTERIZAÇÃO POR EDS (ENERGY DISPERSIVE SYSTEM)

Os gráficos de EDS foram obtidos pela deposição do material sobre uma fita de carbono dupla face, em seguida, levado para o equipamento Sputer Coater SCD-050 onde recebeu uma camada micrométrica de carbono. O microscópio eletrônico utilizado foi o Quanta 200 FEI, e o espectrofotômetro modelo INCAX-Sight da Oxford Instruments.

3.7 ESTUDOS DE ADSORÇÃO

Utilizou-se o método da batelada na obtenção das isotermas de tempo de contato, na influência do pH da solução e nas isotermas de variação da concentração dos íons metálicos (Cu, Zn, Cd e Pb) em solução pelo material FNAMAC. Neste procedimento 0,2 g de FNAMAC foi disperso em 50 mL da solução do metal em erlenmeyer fechado. Este foi colocado em mesa agitadora orbital em ambiente termostaticado a 25°C e o sistema foi agitado a 170 rpm por um tempo determinado. Uma alíquota da fase líquida foi retirada para análise em ICP e o

número de mg do metal fixo por grama de adsorvente, N_f , para cada ponto foi determinado pela aplicação da equação 1(item II.3.1).

3.7.1 Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ)

O método utilizado para se determinar o ponto de carga zero (PCZ) foi o mesmo descrito por Moreno-Castilla et al ⁷², Leyva-Ramos et al ⁷³ e Dandan Lu et al ⁷⁴. O PCZ do biossorvente FNAMAC foi determinado através do seguinte procedimento: 100mL de água destilada foi aquecida em erlenmeyer tampado com algodão por 20 minutos após a ebulição para eliminar o CO₂ nela dissolvido, em seguida o frasco foi tampado para evitar nova dissolução de gás carbônico. Transferiu-se 30 mL da água livre de CO₂ para outro erlenmeyer contendo 0,4 g do biossorvente, este foi devidamente tampado e posto em agitação constante por 48 horas em temperatura ambiente. Em seguida, o pH do filtrado foi medido e este valor é o ponto de carga zero.

3.7.2 Influência do Tempo de Contato

Para a determinação do tempo de contato necessário para que o material FNAMAC atinja o máximo de adsorção do íon metálico, foram realizadas isotermas, pela técnica de batelada. A isoterma foi obtida mantendo-se a concentração do íon metálico constante em estudo (50 mL de uma solução $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹) e variando-se o tempo de contato da solução com o adsorvente FNAMAC de 1 a 240 minutos.

3.7.3 Influência do pH da Solução

Para se determinar o pH ótimo, onde ocorre a máxima adsorção dos metais estudados, foi realizado o método de batelada. Dispersou-se 0,2 g do adsorvente FNAMAC em 50 mL de solução $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ do metal fixando-se o tempo de contato em uma hora em mesa agitadora orbital. O pH das soluções utilizadas variou de 1,0 a 6,0 e o valor do pH da solução foi ajustado com soluções de HCl ou NaOH.

3.7.4 Influência da Concentração

Utilizando-se do método da batelada com o tempo de contato fixado em uma hora e o pH da solução em 5,0, as isotermas de concentração foram obtidas. A concentração do metal nas soluções utilizadas variou de $1,0 \times 10^{-5}$ a $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, sendo o volume da solução de 50 mL e a massa da FNAMAC de 0,2 g.

3.8 ESTUDOS DA COLUNA

Utilizou-se como coluna uma bureta de 25 mL onde foi adicionado 2,039 g FNAMAC. Para preparar a coluna, a mesma, passou por um período aproximado de 12 horas com água milli-Q para que as fibras fossem hidratadas e o leito acomodado. A altura resultante do algodão úmido na coluna foi de 18,5 cm e o seu volume de 12 mL.

A fim de se estudar o processo de adsorção na coluna preenchida com a biossorvente FNAMAC, percolou-se solução aquosa contendo os íons Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} na concentração de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e pH 5,0, recolhendo-se 15 mL para cada ponto, totalizando 60 pontos, em uma vazão de $2,5 \text{ mL min}^{-1}$.

3.9 ANÁLISES QUÍMICAS

As análises de determinação do teor dos íons metálicos em solução nos estudos de adsorção foram realizadas em espectrofotômetro acoplado de plasma induzido ICAP 61 E-Thermo Jarrel Ash (ICP-AES) com as amostras nas devidas diluições em água.

3.10 TRATAMENTO DOS RESÍDUOS

Os resíduos de soluções de HCl e NaOH foram neutralizados entre si e descartados em pia após alta diluição com pH entre 6,5 e 7,5.

Os resíduos das soluções contendo metais pesados foram evaporados lentamente a 80°C , originando-se 50 mL de resíduo concentrado a partir de cada cinco litros. O resíduo concentrado, após ser transferido para recipiente plástico teve o seu pH ajustado para 10 com cal de construção, deixado em repouso

por 24 horas para a total precipitação dos íons metálicos e então, filtrado. A parte sólida foi encaminhada para o setor de resíduos do Departamento de Química da UEL para ser descartada de forma conveniente após sua identificação e a parte líquida foi neutralizada entre pH 6,5 e 7,5 e altamente diluída para o descarte em pia. A fase líquida antes do descarte foi analisada por ICP e para os metais em estudo o resultado foi abaixo do limite de detecção.

CAPÍTULO 4

RESULTADO E DISCUSSÃO

4.1 PREPARAÇÃO DO BIOSORVENTE

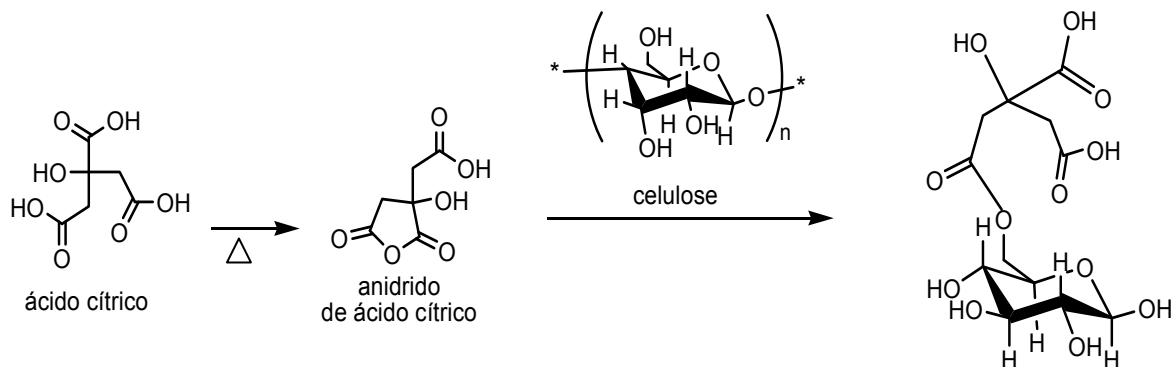
O tratamento da fibra natural de algodão a quente com NaOH, foi necessário para a remoção da lignina, das resinas e das gorduras naturais, deixando as fibras de algodão brancas e hidrofílicas, facilitando desta forma a reação com o ácido cítrico. Este procedimento foi repetido seis vezes. Em seguida o algodão foi lavado com solução de ácido clorídrico para remover o excesso de base e, finalmente, lavado com bastante água até pH constante. O material obtido desta forma foi denominado de fibra natural de algodão tratada, FNAT.

Em testes preliminares, percebeu-se, que a modificação com ácido cítrico da FNAT sofre grande influência da temperatura, tanto durante a secagem a 333 K para a retirada da água, e principalmente durante a reação do ácido cítrico e sua incorporação a 393 K (item III.2). O método de preparação da FNAMAC deve ser feito de forma altamente reprodutível para se obter um material de bom desempenho.

A fibra natural de algodão é composta principalmente por celulose, esta possui em sua estrutura um grande número de hidroxilas, formando pontes de hidrogênio inter e intramoleculares¹⁷, passíveis de reação de ancoramento por diferentes grupos funcionais². O tratamento com ácido cítrico seguido de aquecimento do sistema leva à formação de produtos de condensação tal como o anidrido de ácido cítrico¹³. O anidrido reage com os grupos hidroxila da celulose introduzindo grupos carboxilato no material permitindo a adsorção de cátions. A estabilidade da estrutura formada neste processo pode ser atribuída às propriedades da celulose que se apresenta como um suporte sólido bastante atraente por causa de sua estabilidade mecânica e química e sua disponibilidade com alto grau de pureza, devido ao grande número de ligações de hidrogênio, que não são facilmente rompidas³⁹.

A modificação química da fibra natural de algodão pode ser representada de forma esquemática pela equação (Figura 3):

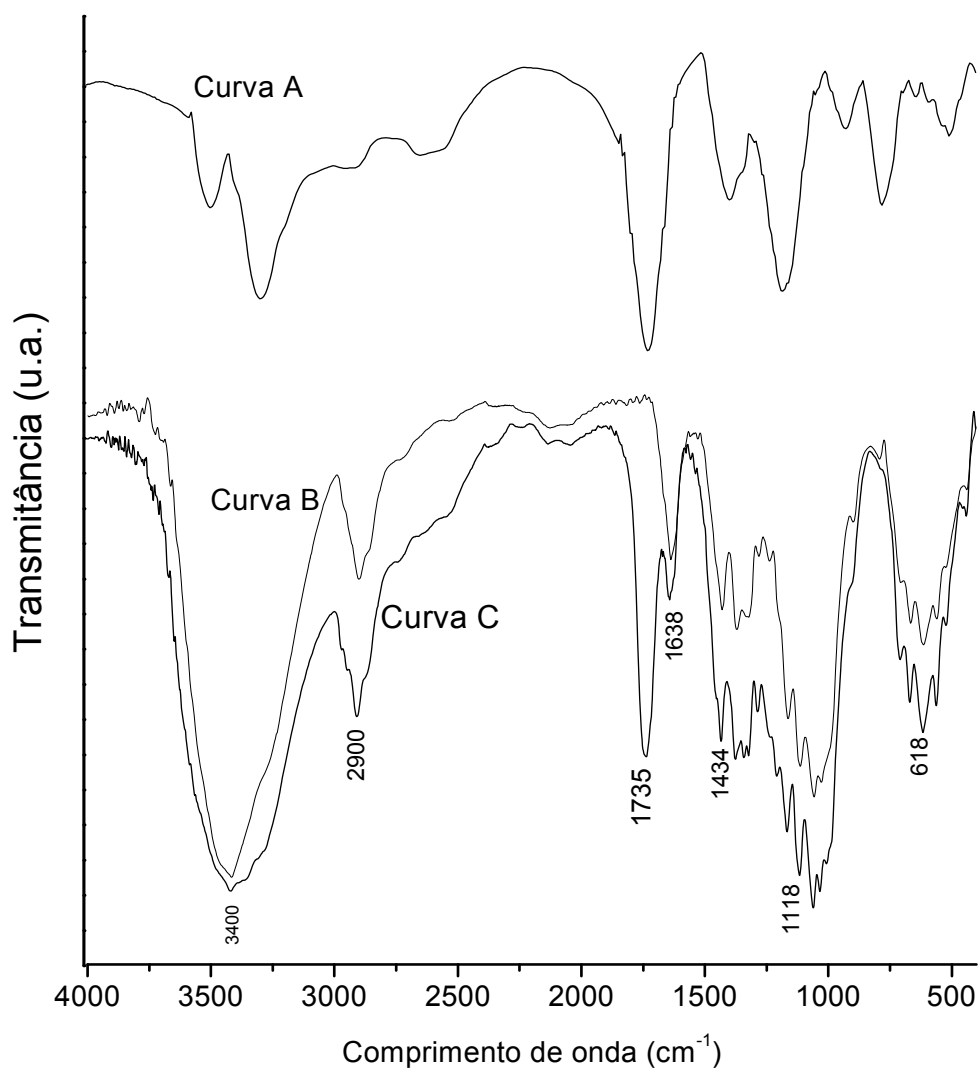
Figura 3 Representação esquemática do(s) grupo(s) carboxilato introduzido(s) na superfície da celulose da fibra de algodão.



4.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A espectroscopia na região do infravermelho foi empregada para comprovar a reação da fibra natural de algodão com o ácido cítrico, através do aparecimento de banda característica de grupamentos carbonila. A Figura 4 mostra os espectros na região do infravermelho para o ácido cítrico, para FNAT e para FNAMAC. Analisando o espectro da FNAT (Figura 4), observa-se a presença de uma banda larga, com pico na região de 3400 cm^{-1} que pode ser atribuída à deformação axial da ligação O–H dos grupos CHOH e CH_2OH presentes na estrutura da celulose; na região de 2900 cm^{-1} a banda de absorção observada pode ser atribuída à deformação axial de ligações C–H, cuja deformação angular simétrica gera banda em 1432 cm^{-1} . A banda observada em 1638 cm^{-1} pode ser atribuída às vibrações da ligação O–H. A deformação angular da ligação O–H gera banda na região entre $1420 - 1330\text{ cm}^{-1}$ e observa-se uma em 1336 cm^{-1} , a deformação axial do conjunto C–O–C apresenta banda de absorção com pico em 1236 cm^{-1} , a deformação axial da ligação C–O de grupos álcoois primário e secundário apresentam respectivamente, bandas de absorção em 1056 e 1116 cm^{-1} . As bandas observadas abaixo de 1000 cm^{-1} são geralmente associadas à absorção de grupos alcoólicos.

Figura 4 Espectros de infravermelho do ácido cítrico (Curva A), da FNAT (Curva B) e da FNAMAC (Curva C).

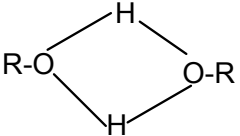


Ao serem comparados os espectros de FNAT e FNAMAC pode-se observar a grande semelhança entre eles, no entanto no espectro de FNAMAC verifica-se a presença de uma banda em 1735 cm^{-1} . Esta banda é atribuída à presença de grupos carbonila (C=O) pertencente a um grupo -COOH, não ionizado,

confirmando a incorporação do ácido cítrico à estrutura da celulose que constitui as fibras do algodão¹².

Um detalhamento mais minucioso das bandas de absorção com o grupo por ela responsável não foi possível em virtude da sobreposição das bandas, isto acontece quando grupos diferentes absorvem em regiões muito próximas do espectro. A Tabela 4 apresenta as bandas características de absorção da celulose pura⁷⁵ observadas na região de 4000 a 400 cm^{-1} .

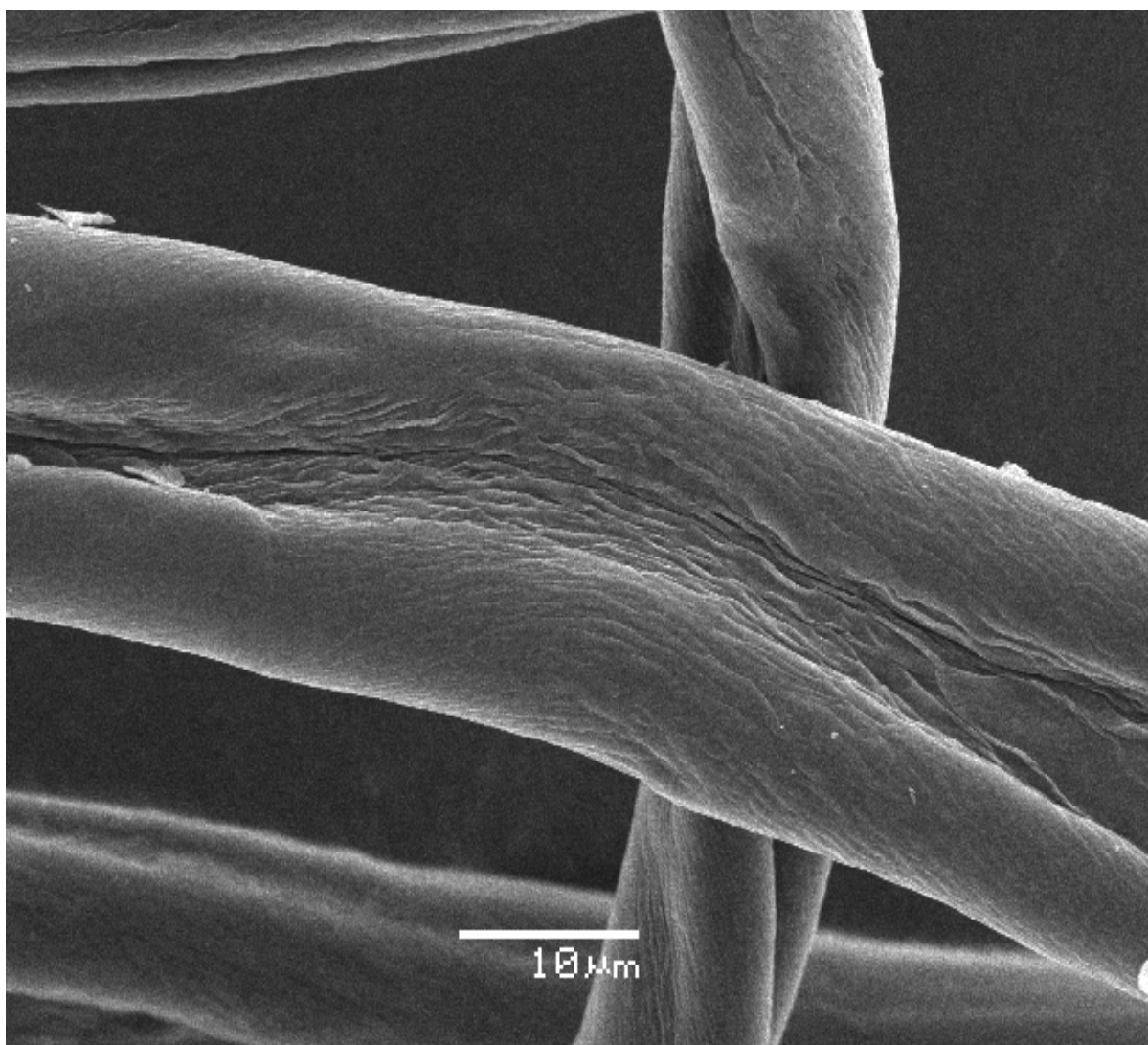
Tabela 4 Bandas características da celulose no IV⁷⁵.

Grupos	Bandas de absorção (cm^{-1})
-CHOH e -CH ₂ OH	3400 3350 3300
	3000 2500
-CHOH	2967 2851 2907
CH e CH ₂ grupos alifáticos	2967 2851 2907
-CH ₂ OH	1200 1450
-C-O de álcoois	1100 1200

4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

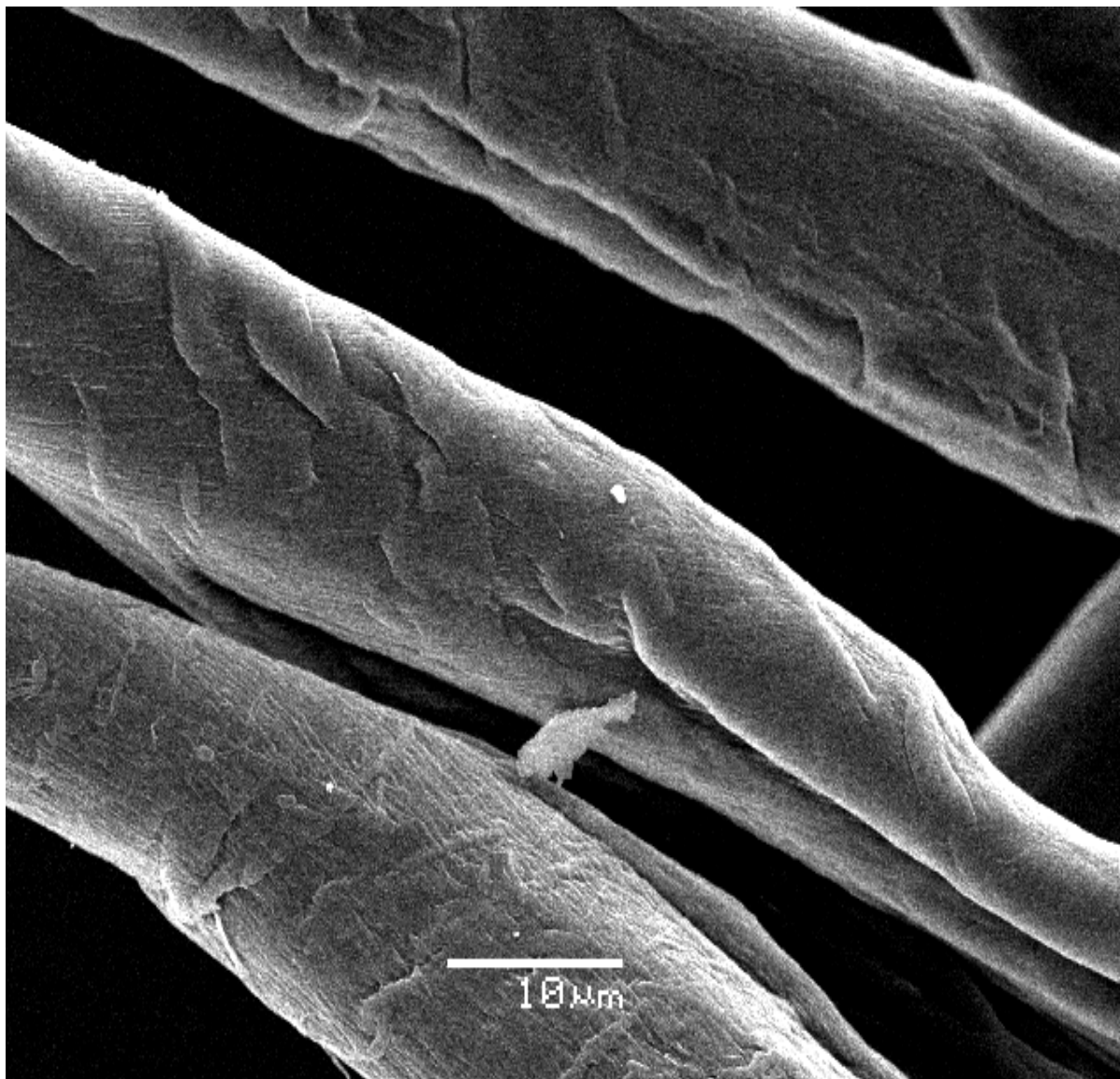
As imagens da fibra natural de algodão, da fibra natural de algodão tratada com hidróxido de sódio (FNAT) e a da fibra natural de algodão modificada com ácido cítrico (FNAMAC) são apresentadas nas Figuras 5, 6 e 7 respectivamente.

Figura 5 Imagem de MEV da fibra natural de algodão.



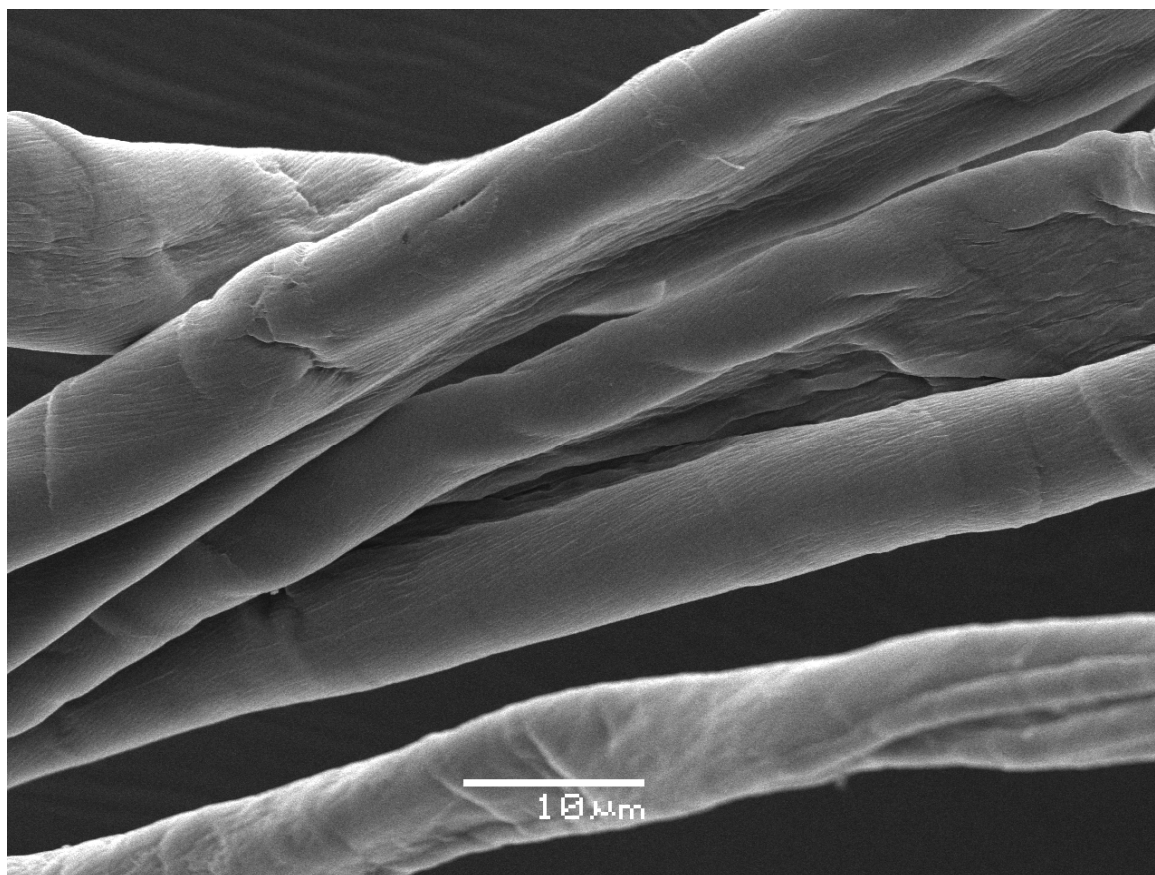
Ao se comparar o algodão natural (Figura 5) e a fibra natural de algodão tratada (Figura 6), observa-se que na segunda ocorreu descamação das fibras que pode ser atribuída à retirada das gorduras naturais do algodão durante o processo de tratamento com NaOH, deixando as fibras mais “abertas” e permeáveis para a reação com o ácido cítrico em solução aquosa.

Figura 6 Imagem de MEV da fibra natural de algodão tratada (FNAT).



Após a modificação com ácido cítrico (Figura 7), as fibras apresentam novamente um aspecto liso demonstrando que o ácido cítrico foi incorporado de maneira dispersa, sem destruir a estrutura das fibras de algodão.

Figura 7 Imagem de MEV da fibra natural de algodão modificada com ácido cítrico (FNAMAC).



4.4 CARACTERIZAÇÃO POR EDS

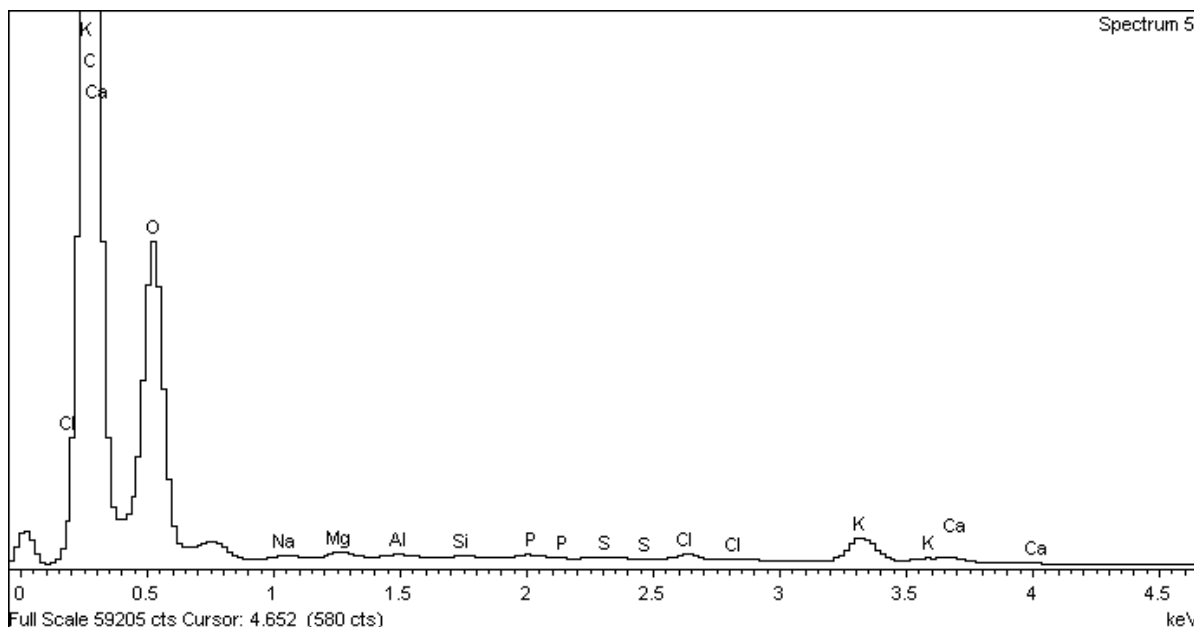
O EDS possibilita a determinação da composição qualitativa e semiquantitativa das amostras a partir da emissão de raios X característicos sendo o limite de detecção da ordem de 0,5%.

Para confirmar a identidade dos íons metálicos no bioissorvente, análises de EDS foram empregadas, antes e após o processo de bioissorção, sendo que esta se deu pelo contato da fibra natural de algodão modificada com ácido cítrico (FNAMAC) sob agitação com soluções $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ dos íons Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} por 1 hora, sendo então as amostras lavadas com água milli-Q abundante e secas por 24 horas em estufa a 333 K.

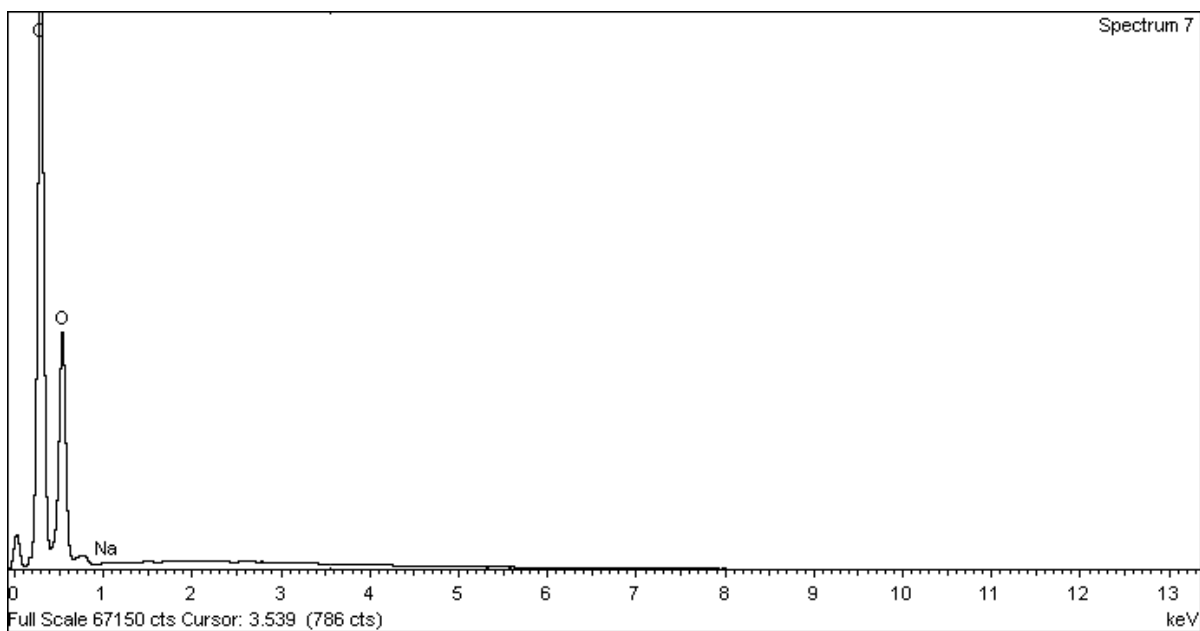
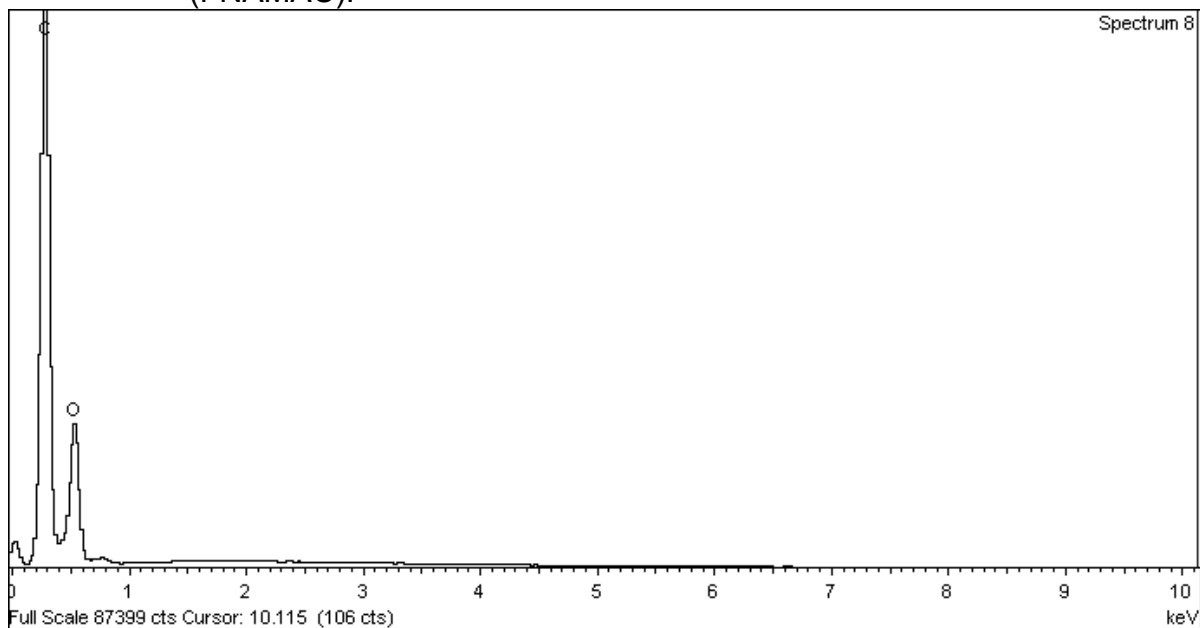
Na Figura 8 é apresentado o EDS da fibra natural de algodão, sem nem um tipo de tratamento, pode-se observar a presença de vários elementos químicos, que fazem parte da composição da fibra de algodão bruta, como também provenientes dos processos de produção e colheita do algodão. Vale ressaltar, que

a presença de forte banda atribuída ao carbono, deve-se, além do carbono constituinte da fibra, do carbono utilizado na metalização do material para as análises.

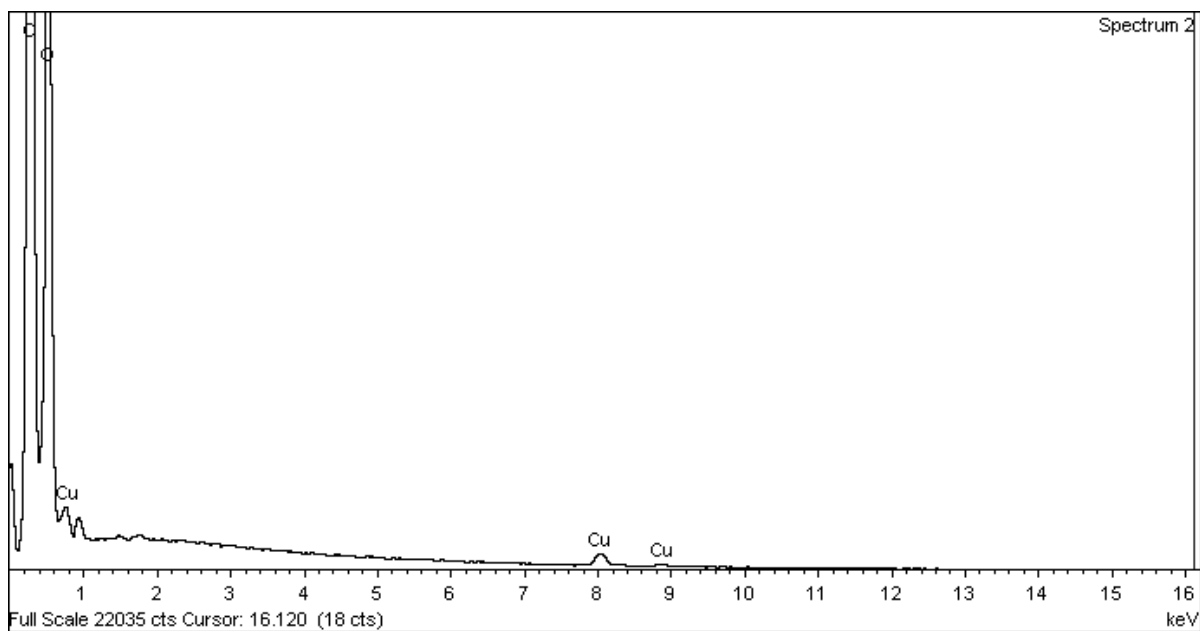
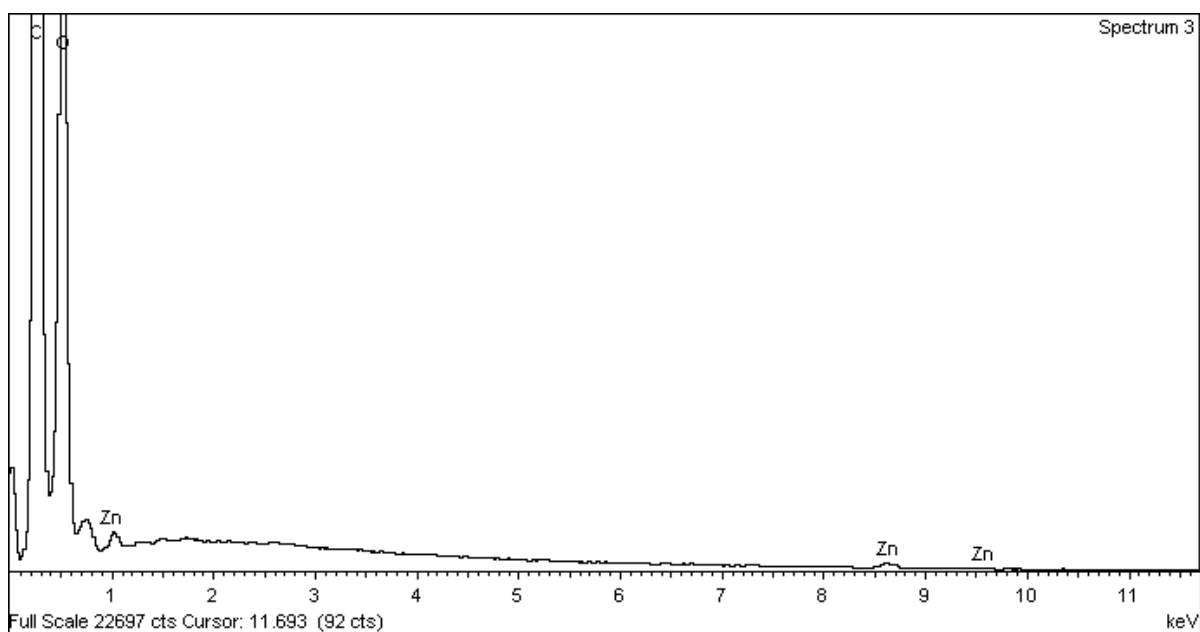
Figura 8 EDS da fibra natural de algodão.



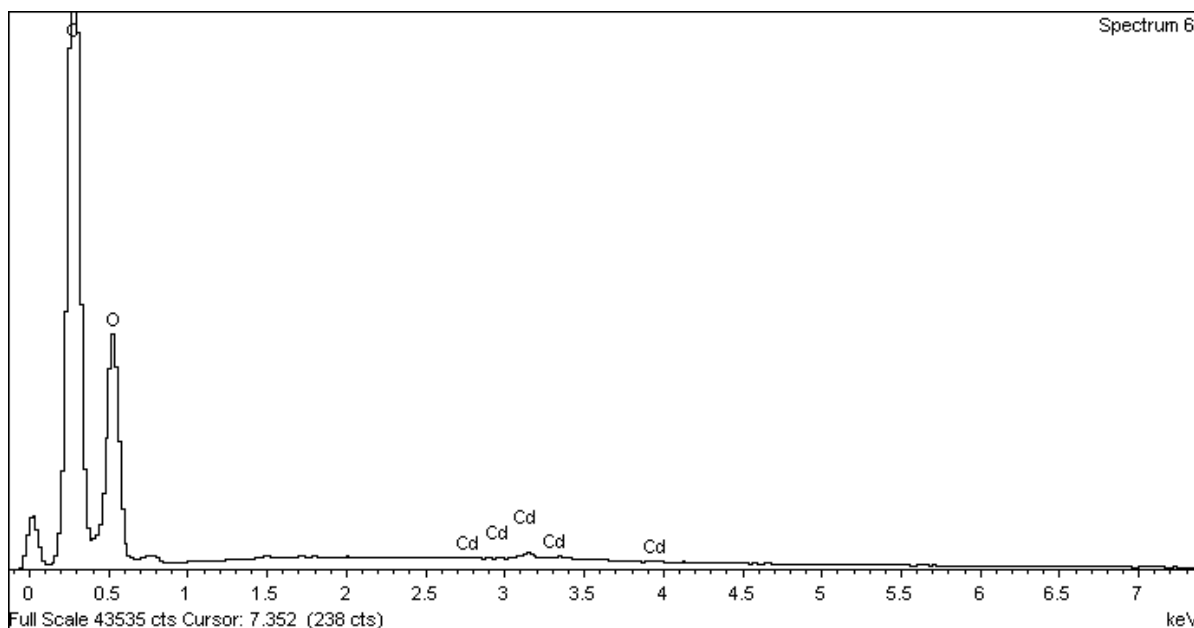
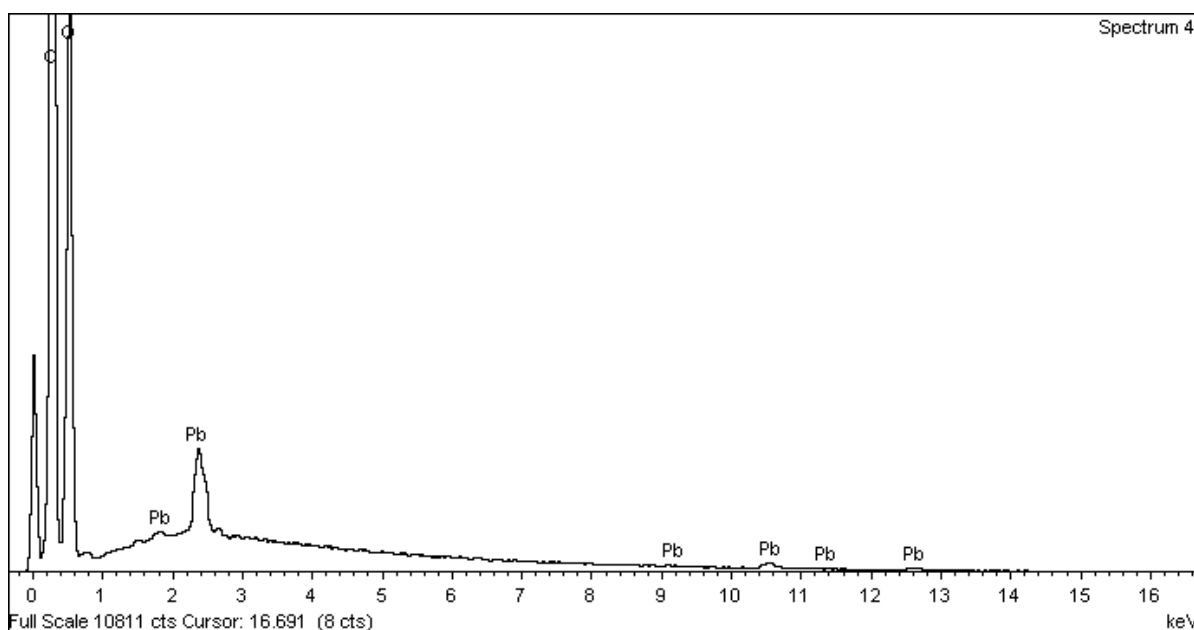
Em seguida, são apresentados os gráficos de EDS da fibra natural de algodão tratada com hidróxido de sódio (FNAT) na Figura 9 e da fibra natural de algodão modificada com ácido cítrico na Figura 10. Como era de se esperar, no primeiro caso tem-se apenas bandas atribuída a carbono, oxigênio e sódio, já que com o tratamento com hidróxido de sódio os demais elementos são retirados da superfície da fibra, restando apenas uma pequena quantidade de sódio residual do processo. Já no segundo caso (Figura 10) após a reação com ácido cítrico, tem-se apenas, carbono e oxigênio.

Figura 9 EDS da fibra natural de algodão tratada com hidróxido de sódio (FNAT).**Figura 10** EDS da fibra natural de algodão modificada com ácido cítrico (FNAMAC).

As Figuras 11 e 12 representam os gráficos de EDS do biossorvente FNAMAC após a adsorção de íons Cu^{2+} e Zn^{2+} respectivamente. Como pode ser observado, o aparecimento de bandas características destas espécies, confirmam o processo de adsorção.

Figura 11 EDS da FNAMAC após adsorção de Cu^{2+} .**Figura 12** EDS da FNAMAC após adsorção de Zn^{2+} .

Da mesma maneira, bandas atribuídas ao cádmio (Figura 13) e ao chumbo (Figura 14) podem ser observadas nos EDS, confirmam assim a presença dos mesmos no biossorvente FNAMAC.

Figura 13 EDS da FNAMAC após adsorção de Cd^{2+} .**Figura 14** EDS da FNAMAC após adsorção de Pb^{2+} .

4.5 ESTUDOS DE ADSORÇÃO

Estudos preliminares de adsorção dos metais sobre as fibras naturais de algodão tratadas (FNAT) foram realizadas e nenhuma capacidade de adsorção foi constatada.

As capacidades máximas de adsorção da FNAMAC foram estudadas pelo método da batelada.

As determinações colocadas nos gráficos das isotermas são médias aritméticas de três determinações independentes.

4.5.1 Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ)

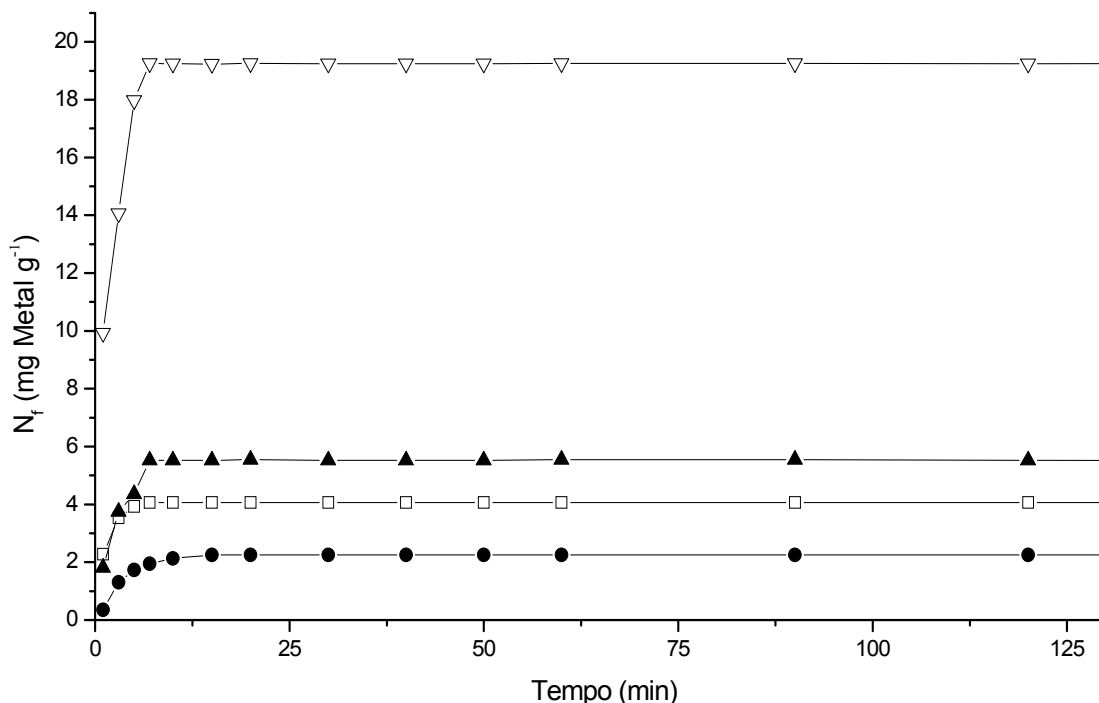
O ponto de carga zero também pode ser usado para explicar o efeito do pH na adsorção de Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} . Quando o pH da solução é igual ao PCZ, a carga de superfície do adsorvente é nula, a força de atração eletrostática entre a superfície do adsorvente e os cátions é desprezível. Quando o pH e o PCZ são diferentes o equilíbrio é modificado. Em $\text{pH} < \text{PCZ}$, a carga da superfície adsorvente é positiva, havendo repulsão eletrostática entre ela e os cátions, resultando em baixa adsorção dos metais. Em $\text{pH} > \text{PCZ}$, a carga da superfície do adsorvente é negativa, aumentando sua atração pelos cátions em solução⁷³. Assim, uma maior sorção é esperada quando o pH da solução é superior ao ponto de carga zero do adsorvente por este apresentar carga negativa em sua superfície, aumentando a atração eletrostática pelos cátions em solução.

O PCZ determinado para FNAMAC foi igual a 3,2, menor que o pH ótimo da solução experimentalmente encontrado ($\text{pH} = 5,0$), concordando com que foi exposto.

4.5.2 Influência do Tempo de Contato

A capacidade de adsorção do compósito FNAMAC foi avaliada com relação ao tempo de contato do material com a solução contendo o metal analisado. Na Figura 15 são mostradas as isotermas de tempo de contato do biossorvente FNAMAC com soluções aquosas de íons Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} de concentração inicial $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. O tempo do experimento foi de quatro horas para todas as isotermas. Como pode ser observado na Figura 15 o tempo de contato para se atingir a máxima adsorção dos metais analisados foi menor que 15 minutos, isto sugere que os sítios ativos de adsorção se encontram altamente disponíveis na superfície das fibras. Houve pequena diminuição do pH da solução eluente, pois são poucos os grupos carboxilatos introduzidos às fibras. A ordem de adsorção em massa dos íons metálicos em solução com o biossorvente é a seguinte: $\text{Zn} < \text{Cu} < \text{Cd} < \text{Pb}$, já esta ordem em mmol é: $\text{Zn} < \text{Cd} < \text{Cu} < \text{Pb}$.

Figura 15 Isotherma de tempo de contanto dos íons Cu^{2+} (\square), Zn^{2+} (\bullet), Cd^{2+} (\blacktriangle) e Pb^{2+} (∇) na concentração de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ com o biossorvente



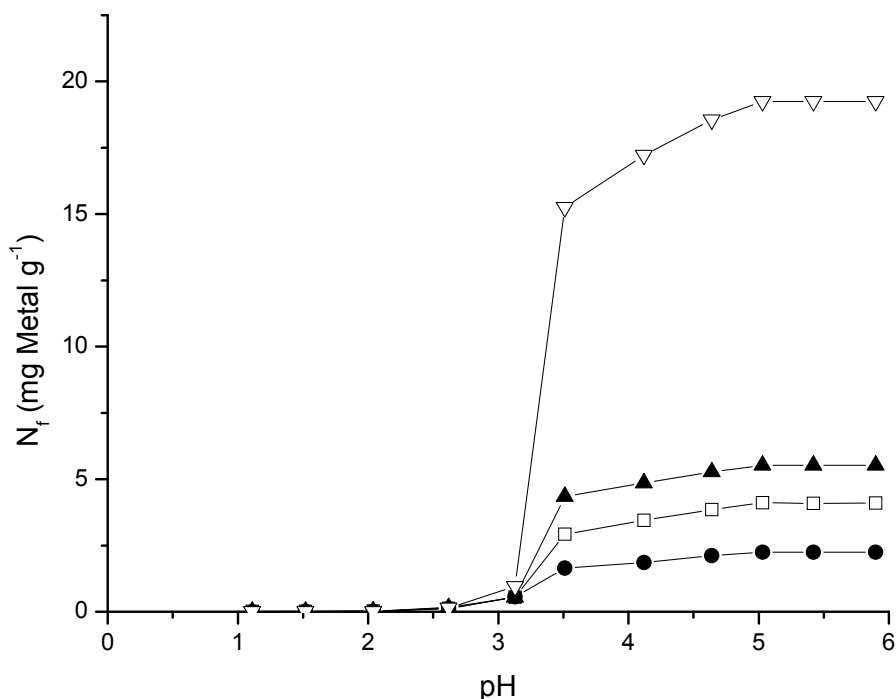
FNAMAC.

A adsorção de íons metálicos em biossorventes depende das propriedades iônicas dos mesmos ⁷⁶. Assim, quanto mais eletronegativo for o elemento mais fortemente atraído pela superfície negativa do biossorvente ele será, a adsorção também aumentará quanto menor for o raio do íon hidratado ²⁵. Considerando que os metais analisados possuem a mesma carga ($Z = 2+$), o menor tamanho do íon hidratado resultará em maior densidade de carga e maior atração pelo adsorvente. O raio hidratado (r_h) em mm do zinco é $4,30 \times 10^{-7}$; do cádmio $4,26 \times 10^{-7}$; do cobre $4,19 \times 10^{-7}$ e do chumbo $4,01 \times 10^{-7}$ ⁷⁵. Nesta análise, verifica-se que a seqüência da densidade de carga para os íons é: $\text{Zn}^{2+} < \text{Cd}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Pb}$, sendo seus respectivos valores: 0,96; 0,99; 1,04 e 1,19 em C mm^{-3} .

Estes dados estão de acordo com a ordem de adsorção destes metais, demonstrando que o tamanho do raio hidratado é determinante na seqüência de adsorção.

4.5.3 Influência do pH da Solução

Figura 16 Comportamento da adsorção de íons Cu^{2+} (\square), Zn^{2+} (\bullet), Cd^{2+} (\blacktriangle) e Pb^{2+} (∇) na concentração de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ com a variação do pH da solução usando o biossorvente FNAMAC com tempo de contato de uma hora.



A Figura 16 mostra a influência da variação do pH da solução do íon metálico no processo de adsorção pela fibra natural de algodão modificada com ácido cítrico, FNAMAC.

O responsável pela adsorção do íon metálico é o grupo carboxilato do ácido cítrico incorporado à celulose. Por tanto, a adsorção é favorecida com o aumento do pH, devido a um maior número de grupos ácidos carboxílicos ionizados, contudo, deve-se lembrar que em pH elevado (superior a 6) ocorre a hidrólise dos íons metálicos, provocando sua precipitação na forma de hidróxidos ¹².

Os grupos ácidos carboxílicos desprotonados são capazes de adsorver os íons metálicos. O ácido cítrico apresenta três pKas diferentes ($\text{pK}_{a1} = 3,13$; $\text{pK}_{a2} = 4,76$; $\text{pK}_{a3} = 6,40$) ⁷⁷. Assim, em pH menor que 3, forma-se o grupo COOH não ionizado apresentando pouca sorção nesta faixa em razão da baixa atração eletrostática pelos íons metálicos. Quando o pH é maior que 3, um dos

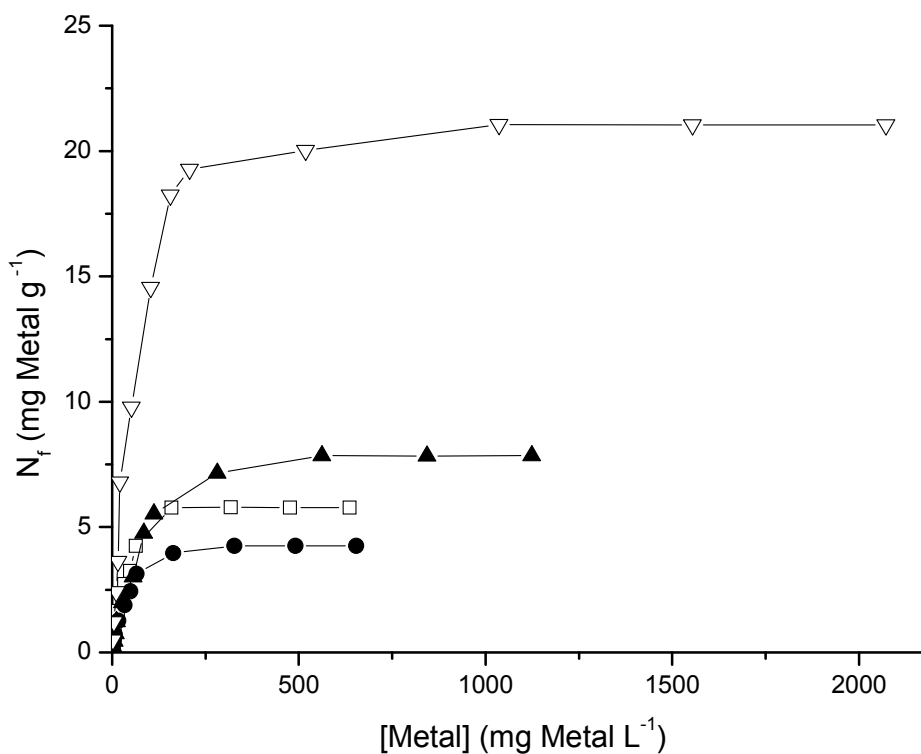
grupos ácido carboxílico é transformado em -COO^- e a sorção é aumentada ⁴. Os experimentos mostraram que o pH ótimo para a máxima sorção dos metais estudados foi o pH 5,0 em solução aquosa, significando que os dois grupos carboxílicos estão ionizados.

4.5.4 Influência da Concentração

As isotermas de adsorção dos íons Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} com a variação das concentrações iniciais das soluções destes íons foi estudada com objetivo de se determinar a concentração inicial de máxima adsorção (Figura 17). As concentrações dos íons metálicos estudados variaram de $1,0 \times 10^{-5}$ a $1,0 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} , com pH ajustado para 5,0 e tempo de contato de uma hora.

O valor máximo de adsorção dos íons Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} foi de 5,79, 4,26, 7,86 e 20,7 mg g^{-1} de FNAMAC, respectivamente. A concentração inicial de máxima adsorção para os metais estudados foi da ordem de 10^{-3} mol L^{-1} .

Figura 17 Isotermas de concentração dos íons Cu^{2+} (\square), Zn^{2+} (\bullet), Cd^{2+} (\blacktriangle) e Pb^{2+} (∇) em solução com pH ajustado em 5,0 e tempo de contato de uma hora com o material FNAMAC.



4.5.5 Modelo de Adsorção de Langmuir

A Figura 18 apresenta os gráficos de adsorção de Langmuir dos íons metálicos estudados sobre o material FNAMAC, os parâmetros obtidos neste tratamento matemático dos dados experimentais das isotermas de concentração dos íons adsorvidos pelo material FNAMAC estão apresentados na Tabela 5.

Pela observação dos dados apresentados na Tabela 5 verifica-se que o modelo de Langmuir se mostra capaz de descrever o comportamento do processo de adsorção dos íons metálicos em solução aquosa pelo material FNAMAC adequadamente, uma vez que, o coeficiente de correlação (R^2) foi superior a 0,99 para todos os metais estudados. O modelo mostra que a ordem de adsorção dos íons em solução aquosa em pH ajustado a 5,0 com relação ao material biossorvente é a seguinte em termos mássicos: $\text{Pb} > \text{Cd} > \text{Cu} > \text{Zn}$.

Figura 18 Isotermas de Langmuir da adsorção dos íons Cu^{2+} (\square), Zn^{2+} (\bullet), Cd^{2+} (\blacktriangle) e Pb^{2+} (∇) sobre o material FNAMAC.

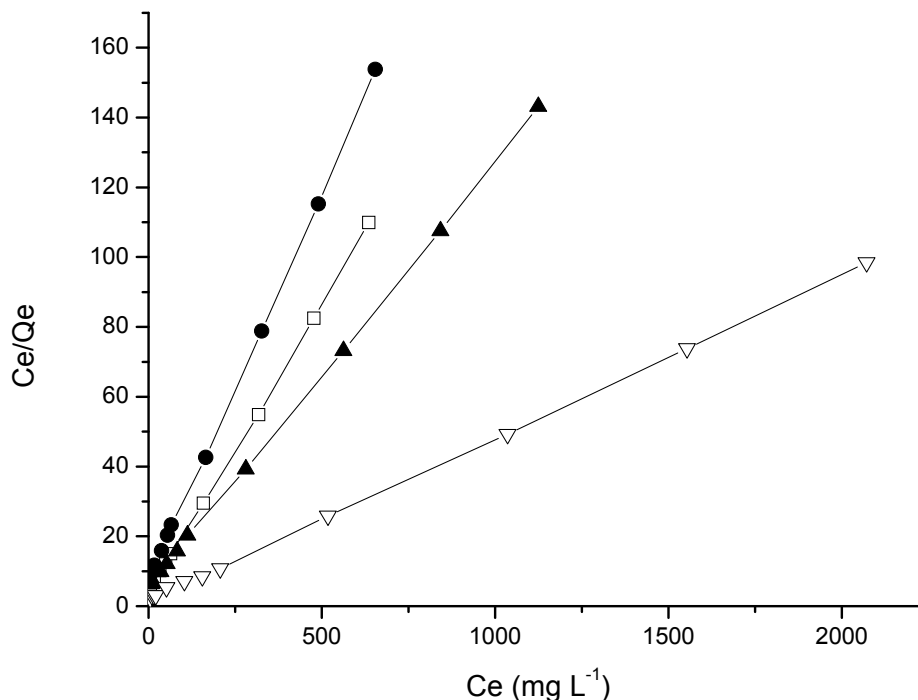


Tabela 5 Parâmetros de Langmuir obtidos pelo tratamento dos dados experimentais.

Parâmetro/íon	Cu	Zn	Cd	Pb
b	0,0343	0,0218	0,0225	0,0279
Q_m (mg g ⁻¹)	6,1177	4,5323	8,2230	21,6216
Q_m (mmol g ⁻¹)	0,0963	0,0693	0,0730	0,1043
R_L	0,0439	0,0210	0,0392	0,0520
R^2	0,9994	0,9996	0,9998	0,9997

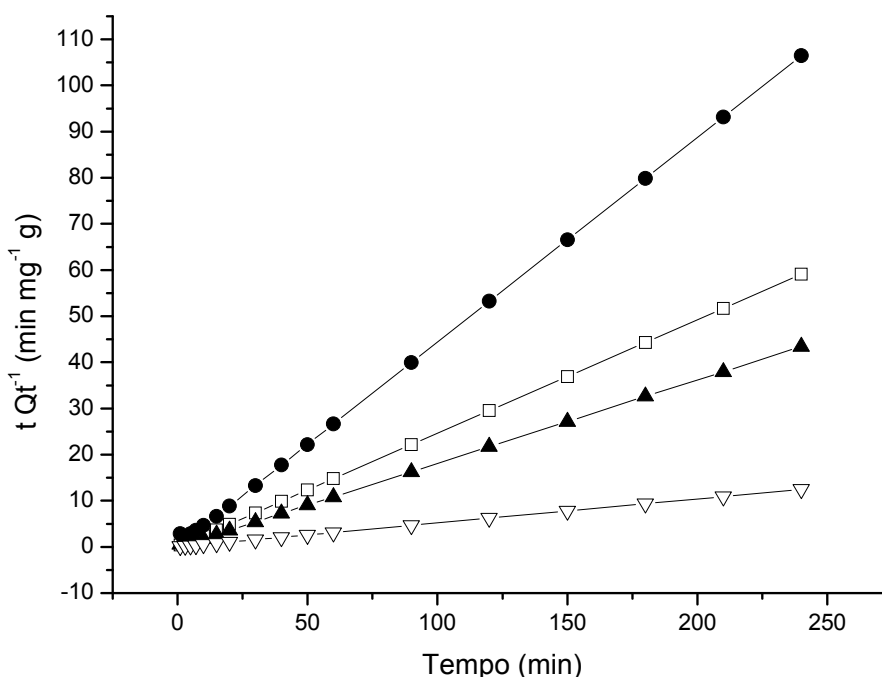
Os dados experimentais foram também tratados conforme o modelo de Freundlich, entretanto os resultados obtidos não foram consistentes, pois os valores de R^2 foram inferiores a 0,6, o que obrigaria a retirada de mais de 60% dos pontos experimentais para se obter um R^2 próximo de 0,9.

4.6 Modelos Cinéticos de Adsorção

Os parâmetros cinéticos são necessários para determinar as melhores condições operacionais em um processo contínuo de remoção de íons. Para poder investigar os mecanismos da biossorção, diferentes modelos cinéticos foram utilizados para testar os dados experimentais.

Os resultados obtidos mostram que o modelo cinético que se aplica aos resultados experimentais é o modelo de pseudossegunda ordem levando à conclusão de que a parte determinante do processo de adsorção é a interação entre os íons e os sítios ativos do biossorbente^{63,65}. O modelo de pseudoprimeira ordem apresentou valores de coeficiente de correlação (R^2) que variaram de 0,09 a 0,17 e o de difusão intrapartícula valores entre 0,26 e 0,31, demonstrando assim que não se aplicam aos dados experimentais. Na Figura 19 é apresentado o teste de pseudossegunda ordem. Como pode-se observar, as retas obtidas com R^2 superior a 0,99 demonstra aplicabilidade do método.

Figura 19 Teste de pseudossegunda ordem para os íons Cu^{2+} (□), Zn^{2+} (●), Cd^{2+} (▲) e Pb^{2+} (▽).



A Tabela 6 apresenta os parâmetros cinéticos obtidos com o modelo de pseudossegunda ordem.

Tabela 6 Parâmetros cinéticos obtidos com o modelo de pseudossegunda ordem.

Parâmetro/íon	Cu	Zn	Cd	Pb
k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	1,5923	0,3657	0,3573	0,2042
R ²	0,9999	0,9997	0,9999	0,9999
Qe* (mg g ⁻¹)	4,06	2,27	5,54	19,26
Qe** (mg g ⁻¹)	4,06	2,25	5,52	19,25

*modelo; **experimental

4.7 Estudos da Coluna

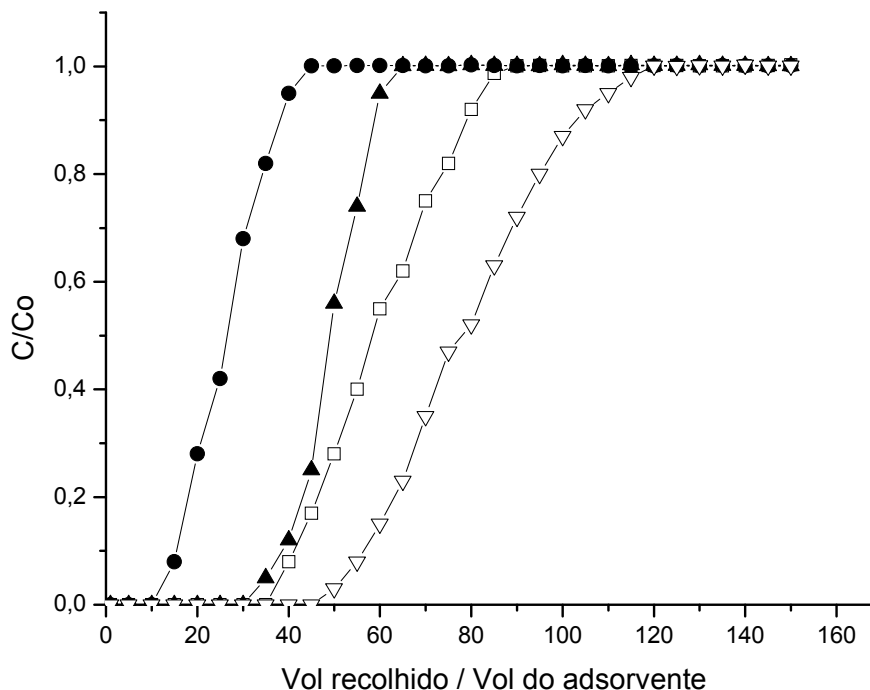
A adsorção dos íons metálicos Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ e Pb²⁺ em coluna de leito fixo foi estudada a fim de se compreender a dinâmica da transferência de massas das espécies citadas neste sistema, pois ele é o que mais se aproxima de uma futura aplicação do bioissorvente FNAMAC para o tratamento de efluentes. Assim, através das curvas de ruptura pode-se monitorar a concentração de saída da coluna do sorvato ao longo do tempo.

A curva de ruptura é traçada em termos da variação da concentração relativa C/Co, isto é, da variação da razão entre a concentração de saída do sorvato C (mg L⁻¹) e a concentração de entrada do sorvato Co (mg L⁻¹) em função do tempo ou do volume eluído (mL) ^{64,78-80}.

O ponto de ruptura é definido como o ponto da curva onde a concentração do sorvato no efluente que deixa a coluna é aproximadamente 3 - 5% da concentração do sorvato no efluente. A partir desse ponto a concentração do sorvato no efluente cresce gradativamente até o ponto de saturação, no qual a concentração de saída é igual a de entrada ⁸⁰.

A Figura 20 mostra as curvas de ruptura para a sorção dos íons Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ e Pb²⁺ em coluna preenchida com fibra natural de algodão modificada com ácido cítrico. Essas são curvas típicas de ruptura com formato em “S” e boa concordância entre os pontos.

Figura 20 Curvas de ruptura para a adsorção dos íons Cu^{2+} (\square), Zn^{2+} (\bullet), Cd^{2+} (\blacktriangle) e Pb^{2+} (∇) em FNAMAC: massa do biossorbente = 2,039g; vazão = 2,5 mL min^{-1} ; $C_0 = 1,0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} ; pH 5,0.



Pode-se observar que a adsorção dos íons é total até 50 mL; o ponto de ruptura para os íons Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} é, respectivamente, de: 40, 15, 35 e 50 mL, sendo a sorção do zinco menos eficiente e a do chumbo a mais eficiente.

A partir do ponto de ruptura a quantidade dos íons metálicos eluídos da coluna cresce rapidamente até o ponto de saturação que é de 40 mL para o cádmio, 60 mL para o zinco, 80 mL para o cobre e 110 mL para o chumbo.

Com os dados obtidos das curvas de ruptura foi possível calcular a capacidade máxima de adsorção dos íons metálicos na fibra natural de algodão modificada com ácido cítrico, usando sistema de colunas nas condições experimentais estabelecidas (Tabela 7). Estes valores foram obtidos pela aplicação da seguinte equação:

$$Q_e = (C_0 - C) / m \times V \quad (13)$$

Na qual,

Q_e é a massa do íon metálico retido por unidade de massa do adsorvente em mg g^{-1} ;

C_0 , a concentração inicial do íon metálico em mg L^{-1} ;

C a concentração de saída do íon metálico em mg L^{-1} ;

m a massa do adsorvente em g e

V o volume da solução em L.

Tabela 7 Capacidade máxima de adsorção de íons metálicos no material FNAMAC usando sistema de coluna de leito fixo.

Íon metálico	Capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1})
Cu^{2+}	1,376
Zn^{2+}	0,525
Cd^{2+}	2,199
Pb^{2+}	5,914

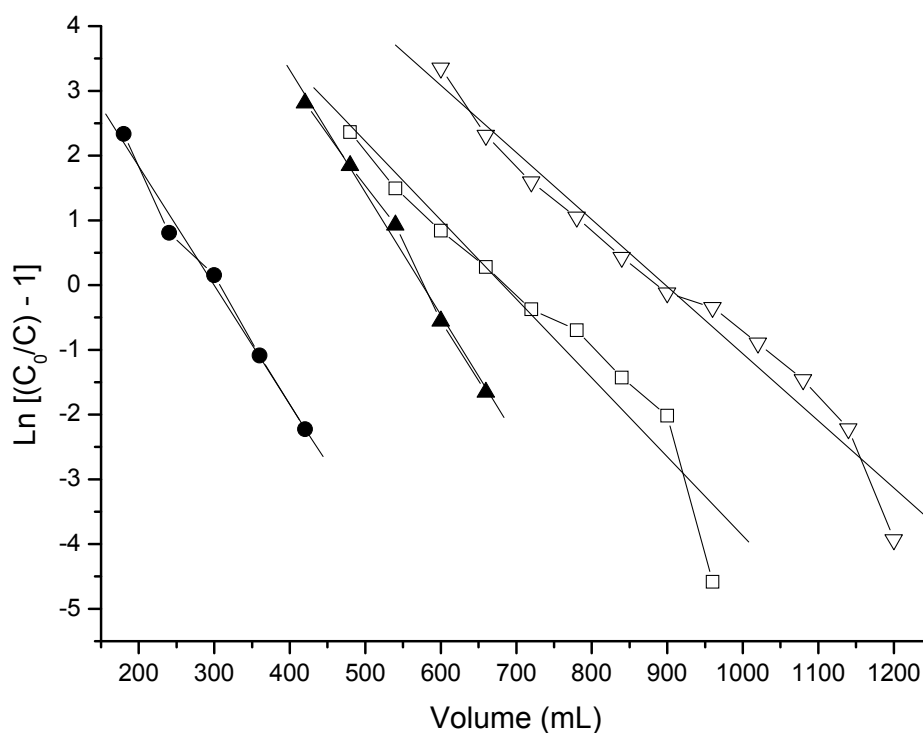
Massa de FNAMAC: 2,039g; vazão: 2,5 mL L^{-1} ; Co dos íons: $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; pH 5,0.

As capacidades máximas de adsorção dos íons metálicos, na fibra natural de algodão modificada com ácido cítrico, obtidas das curvas de ruptura são bem menores que aquelas obtidas pela isoterma de Langmuir (Q_m) usando sistema em batelada. Isso ocorre porque no sistema em batelada o tempo de contato entre os íons metálicos e o material FNAMAC é maior, permitindo que maiores quantidades dos íons sejam retidas. No entanto, é importante lembrar que antes dos pontos de ruptura a sorção dos íons é total usando o sistema de colunas, devido ao pequeno tempo de contato, que não possibilita o estabelecimento do equilíbrio entre o íon metálico na solução e o íon retido na fibra de algodão modificada. Entretanto, embora a capacidade máxima de adsorção seja maior no sistema em batelada, tem-se que levar em conta que a concentração de íons que permanecem na solução (C_e) também é elevada; dessa forma, o sistema em coluna é vantajoso, já que, trabalhando-se em volumes abaixo do ponto de ruptura todo o íon metálico pode ser removido da solução.

4.7.1 Modelo de Thomas

Os dados experimentais foram tratados segundo o modelo de Thomas a fim de se verificar a aplicabilidade no mesmo no processo de biossorção dos íons metálicos estudados pelo material FNAMAC. Os gráficos obtidos são apresentados na Figura 21.

Figura 21 Modelo matemático de Thomas para a adsorção dos íons Cu^{2+} (\square), Zn^{2+} (\bullet), Cd^{2+} (\blacktriangle) e Pb^{2+} (∇) em FNAMAC: massa do biossorvente = 2,039g; vazão = 2,5 mL min^{-1} ; $C_0 = 1,0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} ; pH 5,0.



Com base nos valores dos coeficientes angulares e lineares das retas expostas na Figura 21 e conhecendo os valores da concentração inicial (C_0) e da vazão (Q) utilizados experimentalmente, determinou-se a constante de reação k_{TH} ($\text{mL mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) e o termo Q_{max} (mg g^{-1}), apresentados na Tabela 8, bem como os valores de R^2 , que, superiores a 0,9 demonstram a aplicabilidade do modelo neste estudo. Observa-se também, que quanto maior o valor de k_{TH} , menor Q_{max} ,

indicando que o valor da constante de reação é inversamente proporcional à adsorção. As capacidades máximas de adsorção calculadas, apesar de discrepantes das obtidas experimentalmente através das curvas de ruptura, seguem a mesma sequência, sendo menor para o zinco e maior para o chumbo.

Tabela 8 Parâmetros obtidos com o modelo de Thomas

Íon metálico	k_{HT} (mL mg ⁻¹ min ⁻¹)	Q_{max} (mg g ⁻¹)	R^2
Cu ²⁺	4,72	2,16	0,9293
Zn ²⁺	7,03	0,961	0,9896
Cd ²⁺	4,20	3,175	0,9926
Pb ²⁺	1,25	9,13	0,9689

4.7.2 Modelo de Yoon e Nelson

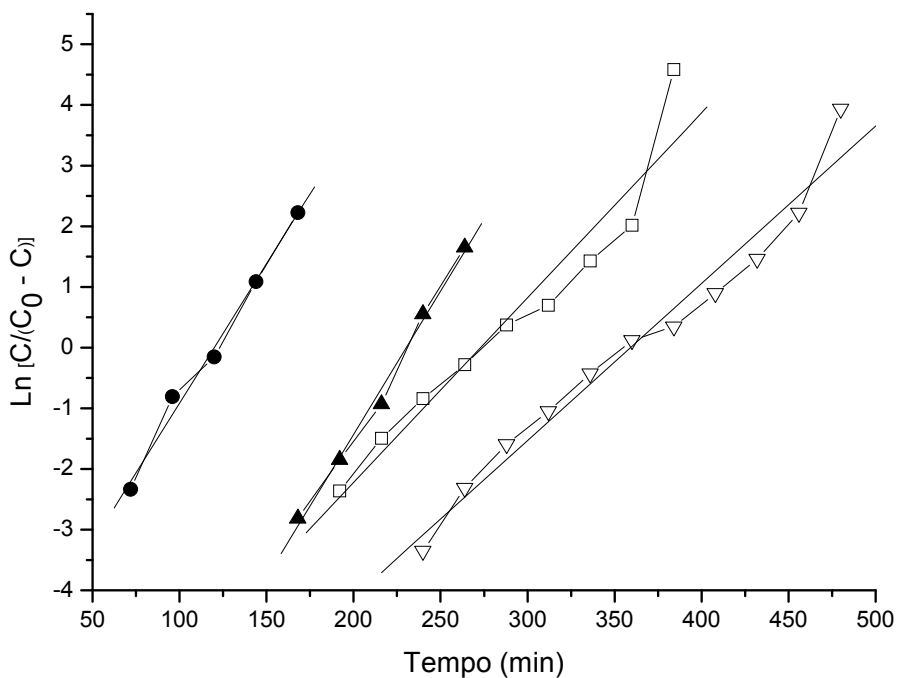
O modelo de Yoon e Nelson assume que a probabilidade de adsorção de uma molécula de sorbato é inversamente proporcional à cobertura da superfície e à probabilidade de ruptura do leito. Por se tratar de um modelo simples, apresenta a vantagem de não precisar de dados detalhados relativos ao adsorbato, nem das propriedades físicas do leito de adsorção⁷⁰. A Figura 22 apresenta os gráficos da equação linear do modelo de Yoon e Nelson.

As retas obtidas apresentam valores de R^2 superiores a 0,9 indicando a aplicabilidade do método, como pode ser visualizado na Tabela 9.

Tabela 9 Parâmetros obtidos com o modelo de Yoon e Nelson.

Íon Metálico	K_{YN} (min ⁻¹)	Γ (min)	R^2
Cu ²⁺	0,03045	273	0,9293
Zn ²⁺	0,04594	120	0,9896
Cd ²⁺	0,04723	230	0,9926
Pb ²⁺	0,02591	359	0,9689

Figura 22 Modelo matemático de Yoon e Nelson para a adsorção dos íons Cu^{2+} (\square), Zn^{2+} (\bullet), Cd^{2+} (\blacktriangle) e Pb^{2+} (∇) em FNAMAC: massa do bioissorvente = 2,039g; vazão = 2,5 mL min^{-1} ; $C_0 = 1,0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} ; pH 5,0.



s valores da constante de Yoon e Nelson para os diferentes íons metálicos, apesar de algumas diferenças, é menor para o chumbo, indicando sua maior adsorção, como nos outros resultados já mencionados. Corroborando com isso, o r (tempo de saturação) é maior para o chumbo, e menores para cobre, cádmio e zinco, indicando que quanto maior for esse tempo para a saturação da coluna de leito fixo, maior sua capacidade de remoção dos íons metálicos.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Pela análise dos dados apresentados neste trabalho pode-se concluir que:

O tratamento da fibra natural de algodão com ácido cítrico, para o ancoramento de grupos carboxilato à estrutura celulósica mostrou-se eficaz e reprodutivo.

A ordem de adsorção dos íons metálicos em solução aquosa para o material FNAMAC em termos mássico foi $Pb > Cd > Cu > Zn$, nas condições de pH 5,0 e tempo de contato de uma hora e em termos de $mol\ g^{-1}$ foi de $Pb > Cu > Cd > Zn$.

Os dados obtidos demonstram que o tamanho do íon hidratado tem efeito determinante na ordem de biossorção dos íons metálicos estudados pela FNAMAC.

A cinética de adsorção dos íons metálicos em solução aquosa pelo biossorvente segue o modelo de pseudossegunda ordem. É um processo muito rápido, sugerindo que os sítios ativos se encontram altamente disponibilizados e, portanto pode ser interessante no tratamento de contaminações em níveis de traços de íons metálicos dissolvidos.

O processo de adsorção dos íons metálicos em solução aquosa pela FNAMAC segue o modelo matemático de Langmuir.

O estudo em coluna de leito fixo demonstrou que o processo segue os modelos de Thomas e de Yoon e Nelson.

REFERÊNCIAS

1. TÜZEN, Mustafa. Determination of heavy metals in soil, mushroom and plant samples by atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, EUA, v. 74, p. 289-297, june 2003.
2. GURGEL, L.V.; KARNITZ JR, O.; GIL, R.P.F.; GIL, L.F. Adsorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) from aqueous single metal solutions by cellulose and mercerized cellulose chemically modified with succinic anhydride. **Bioresource Technology**, EUA, v. 99, p. 3077-3083, may 2008.
3. LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**; tradução: Henrique E. Toma, Koiti Araki, Reginaldo C. Rocha. 3ª reimpressão. São Paulo: E. Blücher, 2003.
4. VAUGHAN, T.; SEO, C. W.; MARSHALL, W. E. Removal of selected metal ions from aqueous solution using modified corncobs. **Bioresource Technology**, EUA, v. 78, p. 133-139, june 2001.
5. ESPOSITO, A.; PAGNANELLI, F.; LODI, A.; SOLISIO, C.; VEGLIÒ, F. Biosorption of heavy metals by *Sphaerotilus natans*: an equilibrium study at different pH and biomass concentrations. **Hydrometallurgy**, Amsterdam, v. 60, p. 129-141, apr. 2001.
6. DAVIS, T.A.; VOLESKY, B.; MUCCI, A. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. **Water Research**, v. 37, p. 4311-4330, nov. 2003.
7. HAN, R.; ZHANG, J.; ZOU, W.; SHI, J.; LIU, H. Equilibrium biosorption isotherm for lead ion on chaff. **Journal of Hazardous Materials**, v. 125, p. 266-271, oct. 2005.
8. DURSUN, Arzu Y. A comparative study on determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of biosorption of copper(II) and lead(II) ions onto pretreated *Aspergillus niger*. **Biochemical Engineering Journal**, v. 28, p. 187-198, feb. 2006.
9. TEWARI, N.; VASUDEVAN, P.; GUHA, B. K. Study on biosorption of Cr(VI) by *Mucor hiemalis*. **Biochemical Engineering Journal**, v. 23, p. 185-192, apr. 2005.
10. SAEED, A.; IQBAL, M.; AKHTAR, M. W. Removal and recovery of lead(II) from single and multimetal (Cd, Cu, Ni, Zn) solution by crop milling waste (black gram husk), **Journal of Hazardous Materials**, v. 117, p. 65-73, jan. 2005.
11. XUAN, Z.; TANG, Y.; LI, X.; LIU, Y.; LUO, F. Study on the equilibrium, kinetics and isotherm of biosorption of lead ions onto pretreated chemically modified orange peel. **Biochemical Engineering Journal**, v. 31, p. 160-164, july 2006.
12. RODRIGUES, R. F.; TREVENZOLI, R.F.; SANTOS, L.R.G.; LEÃO, V.A.; BOTARO, V.R. Adsorção de metais pesados em serragem de madeira tratada

- com ácido cítrico. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 11, n.1, mar. 2006.
13. MARSHALL, W.E.; WARTELLE, L.H.; BOLER, D.E.; JOHNS, M.M.; TOLES, C.A. Enhanced metal adsorption by soybean hulls modified with citric acid. **Biorsource Technology**, EUA, v. 69, p. 263-268, sep. 1999.
 14. GONG, Renmin; JIN, Youbin; CHEN, Fayang; CHEN, Jian; LIU, Zhili. Enhanced Malachite green removal from aqueous solution by citric acid modified rice straw. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, p. 865-870, 2006.
 15. FERRI, Mário G. **Plantas Produtoras de Fibras**. São Paulo: EPU, 1976.
 16. HOLTS, Marcos. **Utilização de resíduos de algodão da indústria têxtil para a produção de corpos frutíferos de *Pleurotus ostreatus* DSM 1833**. 2008. 102 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade da Região de Joinville, Joinville.
 17. GONG, R.; HU, Y.; CHEN, J.; CHEN, F.; LIU, Z. A cellulose-based carboxyl cotton chelator having citric acid as an anchored ligand: preparation and application as solid phase extractant for copper determination by flame atomic absorption spectrometry. **Microchimica Acta**, v. 158, p. 315–320, 2007.
 18. BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Secretaria de Política Agrícola, Instituto Interamericano de Cooperação para a Agricultura; Antônio Márcio Buainain e Mário Otávio Batalha (coord.), Pedro Vieira Junior, Sheila Ferreira Leite. **Cadeia produtiva do algodão**. v. 4. Brasília: IICA: MAPA/SPA, 2007. 108 p.
 19. BRASIL. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. Técnicas de colheita, processamento e armazenamento do algodão. **Circular Técnica**. Campina Grande, PB, ago. 2005.
 20. EMBRAPA ALGODÃO. **Cultivo do algodão herbáceo na agricultura familiar – plantio – manejo**. Disponível em: < http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Algodao/AlgodaoAgriculturaFamiliar_2ed/plantio.html>. Acesso em: 05 jun 2010.
 21. DO CAMPO ATÉ O CONSUMIDOR. **Revista Bayer Report**. Brasil, 2008, p. 34-39, jan. 2008.
 22. RUSSEL, J. B. **Química Geral**; Tradução e revisão técnica Márcia Guekezian. 2ª ed. São Paulo: Makron Books, 1994. v. 2. p. 1225-1226.
 23. FREIRE, C.; SILVESTRE, A.; PASCOAL NETO, C. GANDINI, A. Celulose: Um material renovável fascinante. In: CICECO. **Materiais de fontes renováveis & amigos do ambiente**. Portugal: Gráfica Maiadouro, 2006. p. 10-11.
 24. SOLOMONS, T. W. G., FRYHLE, C. B. Tradução: Whei Oh Lin. **Química Orgânica 2**. 7. ed., Rio de Janeiro: LTC, 2001.

25. BUENO, Belenia Y. M. **Remoção de Pb, Cr e Cu por processo combinado biossorção/bioflotação utilizando a Cepa *Rhodococcus Opacus***. 2007. 172 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais e Metalurgia) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
26. AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, Brasil, v.25, n. 6B, p. 1145-1154, 2002.
27. NAJA, Ghinwa M.; VOLESKY Bohumil. Toxicity and Sources of Pb, Cd, Hg, Cr, As and radionuclides in the environment. In: SARKAR, Bibudhendra. **Heavy metals in the environment**. Canadá: Marcel Dekker, 2002. p. 14-58.
28. CAÑIZARES-VILLANUEVA, R. O. Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana. **Revista Latino Americana de Microbiología**, México, v. 42. p. 131-143. 2000.
29. VULLO, D. L. Microorganismos y metales pesados: una interacción en beneficio el medio ambiente. **Química Viva**, v. 2, n. 3, p. 92-104, 2003.
30. BRASIL. CONAMA. **Resolução n. 357, de 17 de março de 2005.. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências**. Brasília, DF, 2005.
31. LEE, J. D. O grupo do cobre. In:_____. **Química Inorgânica não tão concisa**; tradução: Henrique E. Toma, Koiti Araki, Reginaldo C. Rocha. 3ª reimpressão. São Paulo: E. Blücher, 2003. p. 415 – 424.
32. VENEZUELA, Tereza C. **Determinação de contaminantes metálicos (metal tóxico) num solo adubado com composto de lixo em área olerícola no município de Nova Friburgo**. 2001. 79 f. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) - Escola Nacional de Saúde Pública da Fundação Oswaldo Cruz. Rio de Janeiro.
33. OMS. Hojas de información sobre sustancias químicas. **Guías para la Calidad del Agua Potable**. Disponível em: <http://www.bvsde.paho.org/CD_DWQ/Biblioteca/GuiasGDW/GDWQ%20OMS%20en%20Esp/gdwq0506_Chapter_12_S_Final.pdf> Acesso em: 30 jun 2010.
34. LEE, J. D. O grupo do zinco. In:_____. **Química Inorgânica não tão concisa**; tradução: Henrique E. Toma, Koiti Araki, Reginaldo C. Rocha. 3ª reimpressão. São Paulo: E. Blücher, 2003. p.425 – 434.
35. PINO, Gabriela A. H. **Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca de coco verde (*Cocos nucifera*)**. 2005. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro.
36. AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Zinc**. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxfaqs/tf.asp?id=301&tid=54>>. Acesso em: 29 jun 2010.

37. LENNTECH, Water Treatment Solutions. **Zinc (Zn) and water**. Disponível em: <<http://www.lenntech.com/periodic/water/zinc/zinc-and-water.htm>>. Acesso em: 30 jun 2010.
38. DEMORI, Jalmir. **Análise histórica da contaminação por metais pesados na baía da Babitonga – SC**. 2008. 94 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia Ambiental) – Universidade do Vale de Itajaí. Santa Catarina.
39. KARNITZ JÚNIOR, Osvaldo. **Modificação química do bagaço de cana e celulose usando anidrido do EDTA: uso destes materiais na adsorção de metais pesados**. 2007. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto.
40. FAROOQ, U.; KOZINSKI, J.A.; KHAN, M.A.; ATHAR, M. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents – A review of the recent literature. **Bioresource Technology**, Nova Iorque, v. 101. p. 5043-5053, 2010.
41. OKADA, I.A.; SAKUMA, A.M.; MAIO, F.D.; DOVIDAUSKA, S.; ZENEBON, O. Avaliação dos níveis de chumbo e cádmio em leite em decorrência de contaminação ambiental na região do Vale do Paraíba, Sudeste do Brasil. **Revista de Saúde Pública**. São Paulo, v. 31. p. 140-143, 1997.
42. LEE, J. D. Os elementos do grupo 14. In: _____. **Química Inorgânica não tão concisa**; tradução: Henrique E. Toma, Koiti Araki, Reginaldo C. Rocha. 3ª reimpressão. São Paulo: E. Blücher, 2003. p.202-432.
43. FEBRIANTO, J.; KOSASIH, A.N.; SUNARSO, J.; JU, Y.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**. Amsterdam. v. 162. p. 616-645, 2009.
44. ZAMPIN, I.C.; BUENO, P.F.; ROSATI, A.B. Precipitação química de metais em águas residuárias tratadas pela microbiologia. In: SIMPÓSIO EM MICROBIOLOGIA APLICADA, 2009. Rio Claro. **Resumo...** Rio Claro: Instituto de Biociências – Unesp, 2009.
45. WANG Jianlong; CAN Chen. Biosorbents for heavy metals removal and their future. **Biotechnology Advances**. Nova Iorque, v. 27. p. 195-226, 2009.
46. O'CONNELL, D. W.; BIRKINSHAW, Colin; O'DWYER, T. F. Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review. **Bioresource Technology**. Nova Iorque. v. 99. p. 6709-6724, 2008.
47. DBD FILTROS. **Membranas de ultrafiltração**. Disponível em: <<http://www.dbdfiltros.com.br/ultrafiltracao.htm>>. Acesso em: 23 jun 2010.
48. OTENIO, M.H.; PANCHONI, L.C.; CRUZ, G.C.A.; RAVANHANI, C.; BIDÓIA, E.D. Avaliação em escala laboratorial da utilização do processo eletrolítico no tratamento de águas. **Química Nova**. Brasil, v. 31. p. 508-513, 2008.

49. LI, H.; GUAN, W.L CHANG, J.; XU, L.; GUO, J.; WEI, G. Biosorption of Zn(II) by live and dead cells of *Streptomyces ciscaucasicus* strain CCNWHX 72-14. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 179. p. 151-159, 2010.
50. LUNA, A.S.; COSTA, A.L.; COSTA, A.C.; HENRIQUES, C.A. Competitive biosorption of cadmium(II) and zinc(II) ions from binary systems by *Sargassum filipendula*. **Bioresource Technology**, Nova Iorque, v. 101. p. 5104-5111, 2010.
51. VEGLIO, F.; BEOLCHINI F. Removal of metals by biosorption: a review. **Hydrometallurgy**, Amsterdam, v. 44. p. 301-316, 1997.
52. VOLESKY, Bohumil. Biosorption and me. **Water Research**, London, v. 41. p. 4017-4029, 2007.
53. BENGUELLA, B.; BENAÏSSA, H. Cadmium removal from aqueous solutions by chitin: kinetic and equilibrium studies. **Water Research**. London. v. 36. p. 2463-2474, 2002.
54. HAN, R.; ZHANG, J.; ZOU, W.; SHI, J.; LIU, H. Equilibrium biosorption isotherm for lead ion on chaff. **Journal of Hazardous Materials**. Amsterdam. v. 125. p. 266-271, 2005.
55. PAVASANT, P. APIRRATIKUL, R.; SUNGKHUM, V.; SUTHIPARINYANONT, P.; WATTANACHIRA, S.; MARHABA, T.F. Biosorption of Cu²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, and Zn²⁺ using dried marine green macroalga *Caulerpa lentillifera*. **Bioresource Technology**, Nova Iorque. v. 97. p. 2321-2329, 2006.
56. SOUSA, F.W.; MOREIRA, S.A.; OLIVEIRA, A.G.; CAVALCANTE, R.M.; NASCIMENTO, R.F.; ROSA, M.F. Uso da casca de coco verde como adsorbente na remoção de metais tóxicos. **Química Nova**, São Paulo. v. 30. p. 1153-1157, 2007.
57. ATKINS, P.W. **Físico Química**; tradução: Horacio Macedo. 6º ed. Rio de Janeiro: LTC, 1997. p. 106-107.
58. SODRÉ, F.F; LENZI, E.; COSTA, A.C.S. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. **Química Nova**, São Paulo. v. 24, p. 324-330, 2001.
59. ROCHA, C.G.; ZAIA, D.A.M.; ALFAYA, R.V.S.; ALFAYA, A.A.S. Use of rice straw as biosorbent for removal of Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Hg(II) ions in industrial effluents. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam. v. 166, p. 383-388, 2009.
60. CRUZ, Maria Aparecida R. F. **Utilização da casca de banana como biossorvente**. 2009. 75 f. Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos Naturais) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina.
61. COSTA JUNIOR, Ismael L. **Cinética de bioacumulação do íon Pb²⁺ na macrófita aquática *Pistia stratiotes***. 2007. 110 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo.

62. HO, Y.; CHIU, W.; HSU, C.; HUANG, C. Sorption of lead ions from aqueous solution using tree fern as a sorbent. **Hydrometallurgy**. Amsterdam, v. 73. p. 55-61, 2004.
63. SPINELLI, V.A.; LARANJEIRA, M.C.M.; FÁVERE, V.T. Cinética e equilíbrio de adsorção dos oxianions Cr (VI), Mo (VI) e Se (VI) pelo sal de amônio quaternário de quitosana. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. São Carlos. v. 15, p. 218-223, 2005.
64. MONTANHER, Silvana Fernandes. **Utilização da biomassa de bagaço de laranja como material sorvente de íons metálicos presentes em soluções aquosas**. 2009. 135 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá.
65. FUNGARO, Denise A.; IZIDORO, Juliana C. Modelagem cinética da remoção de Cd²⁺ por zeólitas de cinzas de carvão. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais, Tratamento e disposição final de resíduos**. Canoas, n.16, p. 9-13, 2008.
66. VILELA, Flaviane P. **Remoção de íon zinco (II) de efluentes derivados de processos de galvanoplastia utilizando rejeitos de fibras vegetais modificadas quimicamente**. 2008. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto.
67. WONG, K.K.; LEE, C.K.; LOW, K.S.; HARON, M.J. Removal of Cu and Pb from electroplating waste water using tartaric acid modified rice husk. **Process Biochemistry**. v. 39, n. 4, p. 437-445, 2003.
68. JUANG, R.; KAO, H.; CHEN, W. Column removal of Ni(II) from synthetic electroplating waste water using a stron-acid resin. **Separation and Purification Technology**. v. 49, n.1, p. 36-42, 2006.
69. MALKOC, E.; NUHOGLU, Y.; DUNDAR, M. Adsorption of chromium (VI) on pomacean olive oil industry waste: Bath and column studies. **Journal Hazardous Materials**, v. 138, n.1-2, p. 142-151, 2006.
70. QUINTELAS, Cristina M. C. **Implementação e desenvolvimento de sistemas de biossorção para fixação de metais pesados**. 2007. Tese (Doutorado em Engenharia Química e Biológica) – Universidade do Minho. Disponível em <<http://hdl.handle.net/1822/6912>> Acesso em out 2010-10-14.
71. RIVAS, Gemán T. **Caracterización de la biosorción de cromo con hueso de aceituna**. 2006. 292 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnología do Meio Ambiente) – Universidade de Granada, Granada.
72. CASTILLA, C.M.; CADENAS, A.F.P.; HÓDAR, F.J.M.; MARÍN, F.C. FIERRO, J.L.G. Influence of carbon–oxygen surface complexes on the surface acidity of tungsten oxide catalysts supported on activated carbons. **Carbon**, Spain, v. 41, p. 1157-1167, 2003.

73. LEYVA R.R.; BERNAL, L.A.J.; ACOSTA I.R. Adsorption of cadmium(II) from aqueous solution on natural and oxidized corncob, Sep. Purif. **Separation and Purification Technology**, Mexico, v. 45, p. 41-49, 2005.
74. LU, D.; CAO, Q.; CAO, X.; LUO, F. Removal of Pb(II) using the modified lawn grass: Mechanism, kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 166, p. 239-247, 2009.
75. ZHBANKOV, R.G. **Infrared spectra of cellulose and derivates**. New York: Consultants Bureau, 1966. p. 221-389.
76. NIGHTINGALE Jr., E.R. Phenomenological theory of ion solvation. Effective radii of hydrated ions. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 63 (9), p.1381-1387, 1959.
77. DEAN, J. A. **Lange's handbook of Chemistry**, 14 ed. New York: McGraw-Hill. p. 1203, 1992.
78. BORBA, C.E.; GUIRARDELLO, R.; SILVA, E.A.; VEIT, M.T.; TAVARES, C.R.G. Removal of nickel(II) ions from aqueous solution by biosorption in a fixed bed column: Experimental and theoretical breakthrough curves. **Biochemical Engineering Journal**, v. 30, p. 184-191, 2006.
79. MALKOC, E.; NUHOGLU, Y. Removal of Ni(II) ions from aqueous solutions using waste of tea factory: Adsorption on a fixed-bed column. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 135, p. 328-336, 2006.
80. CHEN, J.P.; YOON, J.T.; YIACOUMI, S. Effects of chemical and physical properties of influent on copper sorption onto activated carbon fixed-bed columns. **Carbon**, v. 41, p. 1635-1644, 2003.