



**Estudo da aplicação de lignina como  
bioadsorvente para remoção de chumbo presente  
em águas**

**André David Gonçalves do Nascimento**

**Projeto de Final de Curso**

**Orientadores**

**Fabiana Valéria da Fonseca, D. Sc.**

**Larissa Loureiro Salgueiro Silva, M. Sc.**

**Julho de 2018**

# **ESTUDO DA APLICAÇÃO DE LIGNINA COMO BIOADSORVENTE PARA REMOÇÃO DE CHUMBO PRESENTE EM ÁGUAS**

*André David Gonçalves do Nascimento*

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial.

Aprovado por:

---

Marcelo Mendes Viana, D.Sc

---

Viviane Nascimento da Silva e Sá, M.Sc

---

Everton Gripa Marques, M.Sc

Orientado por:

---

Fabiana Valéria da Fonseca, D. Sc.

---

Larissa Loureiro Salgueiro Silva, M.Sc

**Rio de Janeiro, RJ – Brasil**

**Julho de 2018**

## Ficha Catalográfica

Nascimento, André David Gonçalves do.

Estudo da aplicação de lignina como bioadsorvente para remoção de chumbo presente em águas/ André David Gonçalves do Nascimento – Rio de Janeiro, 2018. UFRJ/EQ 2018

Projeto de Final de Curso (Graduação em Química Industrial). Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2018.

Orientadoras: Fabiana Valéria Fonseca e Larissa Loureiro Salgueiro Silva

1. Metais Pesados. 2. Lignina. 3. Adsorção. 4. Projeto de Final de Curso. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Nome(s) do(s) Orientador(es): Fabiana Valéria Fonseca e Larissa Loureiro Salgueiro Silva. I. Título.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus acima de tudo.

A minha família.

Aos professores.

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial.

## **ESTUDO DA APLICAÇÃO DE LIGNINA COMO BIOADSORVENTE PARA REMOÇÃO DE CHUMBO PRESENTE EM ÁGUAS**

André David Gonçalves do Nascimento

Julho, 2018

Orientadores: Prof. Fabiana Valéria Fonseca, D.Sc

Larissa Loureiro Silva, M.Sc

Os metais pesados, pela elevada toxicidade, têm causado elevados prejuízos aos ecossistemas em que estão presentes, e o chumbo é um dos metais que se destacam pela alta toxicidade e a carcinogenicidade. Assim, este trabalho teve como objetivo a remoção do chumbo em água baseada em técnicas de adsorção, em lignina Kraft, assim como o estudo do efeito de diferentes agentes de regeneração na dessorção do chumbo. A avaliação de diferentes agentes regenerantes foi necessária para a condução de testes de dessorção, além de uma investigação dos ciclos de dessorção do Pb(II). A amostra de lignina tipo Kraft, considerada um rejeito, foi adquirida de uma empresa de processamento de papel e celulose. A amostra foi caracterizada por granulometria e Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). Os ensaios de isotermas foram conduzidos a 25°C com agitação de 150 rpm, com concentração inicial de Pb(II) variando de 30 a 500 mg/L e pH 5,0, durante 24 horas. O estudo cinético foi realizado com Pb(II) a 200 mg/L em contato com 1 g de lignina em agitação, pH igual a 5,0 e tempo total de 24 horas. Os testes de dessorção foram realizados a partir do contato da lignina saturada com HNO<sub>3</sub>, CaCl<sub>2</sub> e MgSO<sub>4</sub>. Os ciclos de dessorção foram conduzidos até 1 hora de reação com amostra de lignina saturada. Ao final do terceiro ciclo, a lignina foi avaliada através de sua capacidade adsortiva com solução de Pb(II) de 100 mg/L. Como resultados, a adsorção favorável do chumbo pela lignina foi verificada, observando-se a influência da concentração de Pb(II) na cinética de adsorção. Foi verificada a ocorrência do modelo de pseudo-segunda ordem, indicando que a quimiossorção foi a etapa controladora do processo. Nos testes de isotermas os resultados foram ajustados de acordo com o modelo de Langmuir, caracterizando o fenômeno de adsorção química com formação de monocamada. A capacidade adsortiva da lignina Kraft foi de 54,8 mg/g. Nos testes de dessorção houve a recuperação do Pb(II). Portanto, através dos estudos de ciclos de regeneração, é possível compreender que ambos agentes, HNO<sub>3</sub> e CaCl<sub>2</sub> aumentam a capacidade adsortiva da lignina. Além disso, o espectro de FTIR não apresentou modificação na estrutura da lignina.

## ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	2
2.1 Objetivos Gerais.....	2
2.2 Objetivos Específicos.....	2
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	2
3.1 Metais Pesados.....	2
3.2 O Chumbo.....	4
3.3 A questão ambiental referente aos metais pesados.....	5
3.3.1 O mecanismo toxicológico dos metais nos organismos vivos.....	7
3.4 Tratamentos alternativos para remoção de metais pesados em águas.....	9
3.5 A Adsorção em sistemas sólido-líquido.....	10
3.5.1 Isotermas de Adsorção.....	12
3.5.1.1 Isoterma de Langmuir.....	12
3.5.1.2 Isoterma de Freundlich.....	15
3.5.1.3 Isoterma BET.....	16
3.6 Biossorção.....	19
3.6.1 Parâmetros operacionais na biossorção.....	21
3.6.2 Biossorventes - Dessorção e Regeneração.....	22
3.6.2.1 Seleção e preparo do biossorvente.....	23
3.6.2.2 Adequação do biossorvente à necessidade do processo/tratamento.....	24
3.7 A Lignina.....	25
3.7.1 Caracterização de um tipo de lignina na análise por FTIR.....	27
3.7.2 Modelo explicativo da adsorção pela lignina.....	29
3.7.3 Adsorção do chumbo à lignina.....	30

3.7.3.1	O efeito do pH da solução na adsorção de chumbo.....	30
3.7.3.2	Dosagem de lignina na adsorção de chumbo.....	32
3.7.3.3	Concentração inicial de chumbo divalente.....	34
3.7.3.4	Tempo de contato.....	35
3.8	Isotermas de adsorção para o chumbo.....	36
3.9	Cinética de adsorção.....	38
3.10	Mecanismo de Adsorção para um tipo de Lignina preparada.....	38
3.11	A Lignina e sua importância no reúso nos processos de remoção de metais em águas.....	39
3.12	A lignina em seu panorama no Brasil.....	40
3.13	Trabalhos que empregam remoção de metal pesado por lignina.....	40
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
4.1	Caracterização da lignina.....	42
4.2	Isotermas de Adsorção.....	43
4.3	Cinética de Adsorção.....	43
4.4	Cinética de Dessorção.....	43
4.5	Ciclos de Regeneração.....	44
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
5.1	Análise granulométrica.....	45
5.2	Cinética de Adsorção de Pb(II) em Lignina.....	47
5.3	Isoterma de adsorção.....	49
5.4	Cinética de dessorção.....	50
5.5	Ciclos de dessorção para ensaios em batelada.....	53
5.6	Análise de Espectroscopia de Infravermelhos com Transformada de Fourier (FTIR)....	54
6.	CONCLUSÃO.....	56

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....57



## 1. Introdução

Em virtude da elevada toxicidade, os metais pesados são considerados agentes inorgânicos com elevados potenciais deletérios nos ecossistemas em que são inseridos, promovendo alterações significativas nos comportamentos físicos, químicos e biológicos do corpo receptor.

Dentre as principais fontes de exposição aos metais pelos seres humanos, os alimentos e a água se destacam pelo seu constante consumo. Dessa forma, é crescente o número de pessoas que desenvolvem doenças como o câncer em consequência da contaminação pelos metais pesados. E por essa contaminação ser, na maior parte dos casos, em baixas concentrações, este fato tem elevado à condição dos metais pesados, a serem chamados de micropoluentes (concentração em  $\mu\text{g/L}$ ). Esta condição chama a atenção, pois torna bastante difícil a remoção desses elementos dos sistemas aquosos.

Dentre as possibilidades de remoção dos metais pesados, os processos de adsorção apresentam vantagens por serem de alta eficiência e baixo custo. Neste contexto, tanto a adsorção, quanto a biossorção, sendo que esta, especificamente, utiliza a biomassa como adsorvente para a remoção de metais pesados, possui como características: baixo custo, alto rendimento e a possibilidade de reutilização do adsorvente na remoção dos íons metálicos.

Um dos materiais com elevado potencial de empregabilidade na biossorção e remoção de metais pesados de águas é a lignina. A grande quantidade gerada proveniente do processo empregado na indústria de papel e celulose, tornou esse material uma solução de baixo custo, com capacidade de reutilização e alto potencial de adsorção, principalmente de metais como o chumbo (Pb II). O chumbo é um metal encontrado em minerais como: galena ( $\text{PbS}$ ), anglesita ( $\text{PbSO}_4$ ) e cerusita ( $\text{PbCO}_3$ ). Outra fonte de obtenção chumbo provém da reciclagem. Como aspecto negativo, o chumbo apresenta grande toxicidade e é capaz de causar doenças e mortes aos seres vivos.

Este trabalho tem por objetivo estudar os princípios físico-químicos que regem a adsorção e a dessorção de Pb(II) em Lignina, analisando, igualmente, a cinética de adsorção e dessorção. É importante destacar que será analisada a capacidade de dessorção de chumbo em Lignina para os dessorventes selecionados para a análise, além de estruturar uma metodologia para os testes de dessorção em batelada e avaliar a capacidade adsortiva da Lignina após os ciclos regenerativos.

## **2. Objetivos**

### **2.1 Objetivos Gerais**

Analisar a capacidade adsorptiva do Pb(II) em lignina Kraft e seu potencial de reuso após a dessorção do Pb(II), por meio de parâmetros físico-químicos.

### **2.2 Objetivos Específicos**

São propostos os seguintes objetivos:

- Estudo dos fenômenos de adsorção e dessorção de Pb(II) em lignina Kraft;
- Avaliação das cinéticas de adsorção e dessorção de Pb(II) em lignina Kraft;
- Avaliação de diferentes agentes de regeneração para a condução dos testes de dessorção;
- Investigação dos ciclos de adsorção/dessorção de Pb(II) em lignina Kraft;

## **3. Revisão bibliográfica**

### **3.1 Metais pesados**

Os metais pesados são elementos que apresentam essa denominação em virtude de critérios de caracterização (massa específica, a massa atômica, o número atômico, a contaminação e o potencial de toxicidade ou ecotoxicidade), principalmente, por meio das propriedades físico-químicas. Além disso, as legislações, tais como as Notificações Legais dos Regulamentos dos Metais Pesados da Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura (FAO), contendo listas enumerativas específicas de metais pesados podem definir as condições em que esses grupos de metais ou semimetais (metalóides) se enquadram. Porém tal opinião mostra-se ocasionalmente divergente, forçando a um estudo aprofundado dos fundamentos científicos sobre a atuação dos metais principalmente nos organismos vivos (DUFFUS, 2002). Em termos das propriedades periódicas dos elementos químicos tais como: massa atômica e densidade absoluta, os metais pesados são definidos como elementos metálicos que apresentam uma massa específica elevada se comparada à água (FERGUSSON, 1990). Por outro lado, Duffus (2002) afirma que, apesar do termo “metal pesado” ser muito impreciso, em termos biológicos e ambientais, e ser usado vagamente ao se referir aos elementos e a seus compostos, essa classificação leva em consideração a densidade, que ocasionalmente é uma propriedade com significado biológico.

Entretanto, Duffus (2002) cita que para definir precisamente os metais pesados, os fatores a serem considerados são:

- A definição em termos da massa específica e peso atômico (massa atômica relativa);

- As densidades em faixas específicas de valores para ligas metálicas;
- Propriedades decorrentes de compostos intermetálicos do ferro e latão (FeSn<sub>2</sub>) que foram misturadas sem êxito, podendo trazer anomalias estruturais.
- A capacidade do chumbo, zinco e metais alcalinos terrosos reagirem com os ácidos graxos formando sabões (sabões de metais pesados) que, por sua vez, são usados em lubrificantes, secagem de tintas e fungicidas;
- Propriedades referentes à capacidade de metais que reagem imediatamente com a ditionona (1,5-difeniltiocarbazona) como o zinco, o cobre e o chumbo.
- Propriedades decorrentes de elementos metálicos de peso molecular relativamente alto.

Outra definição importante é aquela que se encontra além do escopo da toxicidade (DUFFUS, 2002). Neste caso, o autor constatou que existem diferenças em relação aos estudos anteriores referentes aos metais pesados, o que representa uma incerteza em torno do uso dos conceitos e definições sobre esses elementos e seus compostos derivados. Essa incerteza é um reflexo da evolução do entendimento e do refinamento desse conceito, tendo em vista que, ao longo do tempo, novos critérios foram sendo incorporados. Dentre os critérios, os impactos ao ambiente e à saúde humana decorrentes do descarte de metais fizeram com que fatores ambientais e toxicológicos fossem associados à definição dos metais pesados. Esses argumentos indicaram a necessidade de uma articulação multi/interdisciplinar de conceitos para melhor descrever a atual compreensão dos metais pesados.

De acordo com Duffus (2002), sem uma base terminológica ou científica, a definição da expressão “metal pesado” pode ser equivocada e, baseado neste fato, uma classificação é dada pelo autor de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1. Metais Classe A e Classe B. (Adaptado de DUFFUS, 2002)

Tipos de Metais	Definição	Exemplos
Metais Classe A (duro)	São aceptores de elétrons, de dimensões reduzidas e baixa polarizabilidade	Li, Be, Na, Mg, Al, K, Ca, Sc, Ti, Fe (III), Rb, Sr, Y, Zr, Cs, Ba, La, Hf, Fr, Ra, Ac e Th.
Metais Classe B (macio)	São aceptores de elétrons, de maiores dimensões e alta polarizabilidade	Cu(I), Pd, Ag, Cd, Ir, Pt, Au, Hg, Tl e Pb II.
Metais Intermediários	Limítrofe entre os casos anteriores	V, Cr, Mn, Fe (II), Co, Ni, Cu (II), Zn, Rh, Pb IV e Sn.

### 3.2 O Chumbo

Palavra de origem anglo-saxônica, proveniente do latim “L. Plumbum” e destacada quimicamente pelo símbolo “Pb”, o chumbo é um metal amplamente conhecido há milhares de anos, sendo mencionado nas grandes literaturas do mundo antigo há mais de 3.000 anos. Os alquimistas diziam ser o metal mais antigo e era associado ao planeta Saturno. É resistente à corrosão e isto era identificado nos encanamentos de chumbo dos sistemas de escoamento dos banhos que apresentavam a insígnia dos imperadores romanos, confirmando, assim, a importância deste metal para a época. Na atualidade, é usado em recipientes para certos líquidos corrosivos como o ácido sulfúrico e pode ser endurecido por adição de uma pequena percentagem de antimônio ou outros metais na formação de ligas (HAYNES, 2012). Entretanto, não se faz uma menção detalhada do que seria esse endurecimento em termos das propriedades mecânicas dos materiais conforme descrito anteriormente, na qual a tenacidade é uma propriedade que poderia se enquadrar neste perfil. Portanto, há uma margem para dúvida, pois outras propriedades podem se adequar como a dureza ou a resistência à tração, além da tenacidade, por exemplo.

Em termos de propriedades físico-químicas, o chumbo é um metal cinza-azulado, sem odor, maleável, pertencente ao grupo IV-B da Classificação Periódica dos Elementos Químicos. Seu ponto de fusão é igual a 327°C; a partir de 550°C começa a produzir vapor, e encontra-se em ebulição a 1740°C (WHO, 1995 apud MUNHOZ, 2010, p. 27). Na natureza o chumbo pode ser encontrado em seu estado livre sob quatro formas isotópicas (pesos moleculares iguais a 208, 206, 207 e 204 em ordem de abundância) e ocasionalmente na forma metálica. Quando associado a outros elementos, originam-se vários compostos. O carbonato de chumbo, cerussita ( $PbCO_3$ ), de acordo com o serviço de informação mineral do Departamento de Recursos Naturais da Califórnia (DNR), é encontrado na Europa, Estados Unidos e Austrália. O sulfato de chumbo ( $PbSO_4$ ) constitui a anglesita; o cromato de chumbo ( $PbCrO_4$ ), a crocoisita; o molibdato de chumbo ( $PbMoO_4$ ), a wulfenita; o clorofosfato de chumbo ( $Pb_5(PO_4)_3Cl$ ), a piromorfita; o litargírio ( $PbO$ ) e o zarcão ( $Pb_3O_4$ ). Combinado com o enxofre, o chumbo ocorre sob a forma de sulfeto,  $PbS$  (galena) que é um dos mais abundantes minérios de chumbo. (MAVROPOULOS, 1999).

A alta ductibilidade e maleabilidade do metal favorecem o uso em forma de chapas pela facilidade de ser trabalhável. A flexibilidade permite à utilização na forma de tubo (SILVA & TEIXEIRA, 2011).

Cerca de 40% do chumbo é usado como metal, 25% em ligas e 35% em compostos químicos (SILVA & TEIXEIRA, 2011).

A produção brasileira de concentrado de chumbo em 2010, oriunda da Mina de Morro Agudo, Paracatu em Minas Gerais, foi de 19.650 t, e em metal contido do concentrado atingiu 12.832 t, representando um crescimento de 43,90%, em relação ao ano anterior. Toda a produção do concentrado de chumbo é exportada para a China, em sua maior parte, correspondendo a 97% do mercado de exportação (SILVA & TEIXEIRA, 2011).

O Brasil não possui produção primária de chumbo metálico refinado, e toda a produção é obtida a partir de reciclagem de material usado, especialmente de baterias automotivas, industriais e das telecomunicações. As usinas refinadoras estão localizadas nas regiões nordeste (PE), sul (RS e PR) e sudeste (SP, RJ, e MG) com uma capacidade instalada em torno de 160 Mt/ano (SILVA & TEIXEIRA, 2011).

Entretanto, de acordo com a análise de licenciamento ambiental de realizada pela SEMAD – MG (Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável de Minas Gerais), a produção mensal de concentrado de chumbo foi de 2.150 t na Mina de Morro Agudo, referente ao ano anterior. Isso mostra o previsível descomissionamento da mina, corroborando o plano conceitual apresentado em 2007 da Votorantim Metais de finalização das atividades devido ao esgotamento da mina de galena.

Reforçando esta tendência, contudo de forma bem atenuada, segundo o que o USGS (Serviço Geológico dos Estados Unidos) apresentou em 2017, o mundo vem passando por uma redução na produção de chumbo, devido ao descomissionamento da maioria das minas na Austrália e China, além da diminuição da produção nos Estados Unidos. A única nação na contramão dessa tendência é a Rússia, que vem aumentando sua produção nos últimos anos. Porém, a China mantém a liderança na produção, seguida pela Austrália. É importante frisar, também, que de acordo com o que o USGS declarou em 2017, as principais nações produtoras utilizam, predominantemente, a rota produtora pela reciclagem, e não pela rota primária de processamento do minério de chumbo.

### **3.3 A questão ambiental referente aos metais pesados**

O aumento da preocupação quanto às questões ecológicas e de saúde pública global, associado à contaminação ambiental dos metais pesados, bem como a preocupação com a exposição humana, estão sendo relacionados como resultados do aumento exponencial do uso desses metais nas áreas industriais, agrícolas, domésticas e tecnológicas (BRADL, 2002).

A presença de metais pesados no ambiente é devida a formações geológicas da Terra (geogênicas), além das fontes industriais, agrícolas, farmacêuticas, nos efluentes domésticos e nas

fontes atmosféricas (HE, YANG & STOFFELLA, 2005), sendo a poluição ambiental por esses materiais proveniente de áreas de extração mineral, de processos metalúrgicos e siderúrgicos, além de outras voltadas para as operações industriais baseadas em tratamentos específicos (FERGUSON, 1990; BRADL, 2002; HE, YANG & STOFFELLA, 2005). Embora os metais pesados sejam elementos que existam de forma natural em toda crosta terrestre, a maior parte da contaminação ambiental e exposição humana resulta de atividades antropogênicas, tais como as operações de mineração e fundição, produção e utilização industrial e utilização agrícola e doméstica de metais e compostos contendo metais (HE, YANG & STOFFELLA, 2005; GOYER & CLARKSON, 2001; HERAWATI *et al.*, 2000; SHALLARI *et al.*, 1998).

De acordo com Hermanson (1991) e Bhattacharya *et al.* (2015), os metais podem ser introduzidos no meio ambiente através de rotas diferentes, das quais, as fontes antropogênicas desempenham um papel importante no aumento das concentrações destes metais. Para Malik (2004), as indústrias modernas são, em grande extensão, responsáveis pela poluição do meio ambiente. As águas residuárias que emanam de várias indústrias contêm concentrações elevadas de metais, e estes geralmente são dispostos diretamente sem qualquer tratamento no rio ou em outras fontes de água. Isto corresponde a um grande risco, pois tais fontes de água podem ser utilizadas como a base para a água de consumo. Na maioria dos países em desenvolvimento, as plantas de tratamento para descontaminação de metais-traço geralmente não estão disponíveis, o que dificulta uma análise mais aprofundada sobre os reais riscos a que a população está submetida.

No caso dos processos industriais que geram uma gama de resíduos sólidos metálicos, eventualmente de forma desordenada, a não ocorrência de um gerenciamento eficaz destes resíduos com características específicas e que deveriam estar em consonância com os critérios do PNRS (Programa Nacional de Resíduos Sólidos), pode trazer riscos potenciais à saúde humana e ao meio ambiente. Dentre as fontes que podem gerar resíduos perigosos, as indústrias metalomecânicas assumem um papel a ser observado (BARBACOVİ *et al.*, 2015).

Além disso, podem ocorrer outras formas de contaminação, como: corrosão dos metais, acúmulo de gases poluentes na atmosfera, erosão do solo composto de íons metálicos e lixiviação de metais pesados, ressuspensão de sedimentos e evaporação dos recursos hídricos contendo metais, permitindo que tais metais penetrem no solo e nas águas subterrâneas, através, por exemplo, da precipitação (NRIAGU, 1989). É importante salientar que os fenômenos naturais como intemperismo e erupções vulcânicas também foram relatados por contribuir significativamente para a poluição decorrente de metais pesados (FERGUSON, 1990; BRADL, 2002; HE, YANG & STOFFELLA, 2005; SHALLARI *et al.*, 1998; NRIAGU, 1989). Portanto, as fontes que podem gerar poluentes

industriais incluem o processamento de metais em refinarias, queima de carvão em usinas termelétricas, combustão de petróleo, usinas nucleares e linhas de alta tensão, indústria de geração de polímeros, indústria têxtil, microeletrônica e as plantas de preservação de madeira e processamento de papel (ARRUTI, FERNÁNDEZ-OLMO & IRABIEN, 2010; STRÄTER, WESTBELD & KLEMM, 2010; PACYNA, 1996).

Boyd (2010) cita que a presença de metais pesados no ambiente aquático representa um grande problema, devido aos seus elevados índices de toxicidade e carcinogenicidade. Nesse contexto, pode-se destacar os seguintes metais pesados: o chumbo, o cádmio e o mercúrio.

### **3.3.1 O mecanismo toxicológico dos metais nos organismos vivos**

O mecanismo toxicológico dos metais é explicado a partir de estudos de toxicologia que constataram que cada metal pode vir a apresentar um efeito toxicológico específico sobre determinado ser vivo. Além disso, outros fatores, como biodisponibilidade e espécie química caracterizada, influenciam na toxicidade de um elemento químico (VALLS & LORENZO, 2002).

Pode-se afirmar, ainda, que dependendo da dose à disposição e do poder tóxico da substância ou elemento, o efeito toxicológico é variável, podendo trazer efeitos deletérios como danos ao DNA e mutações cromossômicas (ANVISA, 2011; ASHARANI *et al.*, 2008). A toxicidade ocorre essencialmente devido ao deslocamento de íons metálicos vitais dos sítios de ligação de origem, ou devido a interações de ligantes com os metais (BRUINS M., KAPIL, S. & OEHME F., 2000).

Para um exemplo específico da toxicologia do chumbo, a exposição ao metal resulta do consumo alimentar na maior parte das vezes. O chumbo presente na água e o chumbo presente no ar resultante da combustão das emissões industriais e de indústria que operam com chumbo, são outras formas comuns de exposição a este metal, conforme esquema exemplificado na Figura 1, que mostra algumas principais rotas de contaminação humana. Até porque muitas das vezes o chumbo utilizado industrialmente fica aderido aos sapatos e vestuário dos operadores, sendo, deste modo, uma fonte de contaminação (GIMBERT *et al.*, 2008).

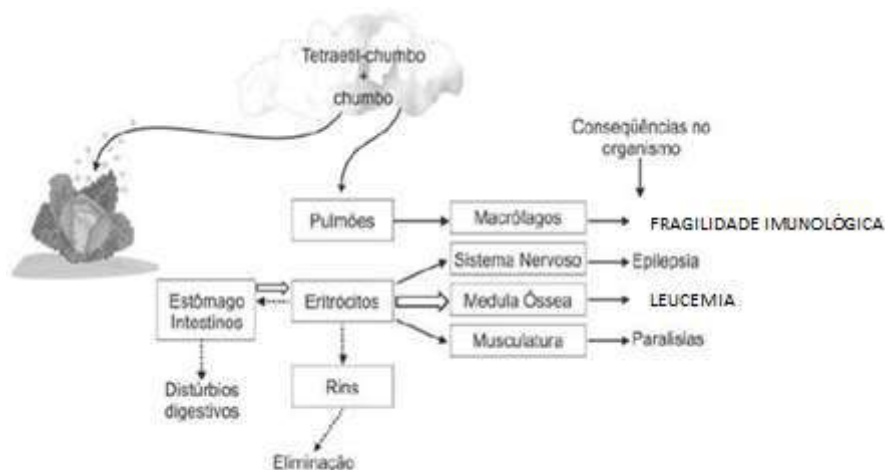


Figura 1. Esquema ilustrativo da contaminação humana por chumbo com as conseqüentes doenças. Fonte: Adaptado de <http://experimentoteca.com/biologia/perguntas/>; UFMG, 2007. Acesso: 04/08/18.

Vários elementos metálicos, tais como o cobre (Cu), por exemplo, são necessários ao funcionamento biológico. No entanto, uma quantidade excessiva de tais metais produz danos celulares e nos tecidos, levando a uma variedade de reações adversas e doenças humanas. Para alguns casos, incluindo cromo e cobre, há uma faixa muito estreita de concentrações entre efeitos benéficos e tóxicos (TCHOUNWOU *et al.*, 2008; CHANG, MAGOS & SUZUKI, 1996). Outros metais como alumínio (Al), antimônio (Sb), arsênio (As), bário (Ba), berílio (Be), bismuto (Bi), cádmio (Cd), gálio (Ga), germânio (Ge), ouro (Au), índio (In), chumbo (Pb), lítio (Li), mercúrio (Hg), níquel (Ni), platina (Pt), prata (Ag), estrôncio (Sr), telúrio (Te), tálio (Tl), estanho (Sn), titânio (Ti), vanádio (V) e urânio (U) não têm funções biológicas estabelecidas e são, portanto, considerados como metais não essenciais (CHANG, MAGOS & SUZUKI, 1996).

Os elementos metálicos sem papel biológico podem se difundir pelo sistema celular vegetal e prejudicar o desempenho dos processos biológicos e bioquímicos em condições normais (MAESTRI *et al.*, 2010). Porém essa questão trata apenas de estrutura e células vegetais, além de suas organelas e diante de uma visão mais geral sobre o processo de contaminação por metais pesados, em sistemas biológicos, tem sido relatado que metais pesados afetam organelas celulares e componentes como membrana celular, mitocôndrias, lisossomos, retículo endoplasmático, núcleos e algumas enzimas envolvidas no metabolismo, desintoxicação e reparação de danos causados nos sistemas celulares (WANG, SHI, 2001).

Além disso, foram descobertos íons metálicos responsáveis por interagir com determinados componentes celulares como o DNA e as proteínas nucleares, trazendo como consequência, danos ao DNA e alterações conformacionais que podem levar à modulação do ciclo celular, carcinogênese ou



apoptose (CHANG, MAGOS e SUZUKI, 1996; WANG e SHI, 2001; BEYERSMANN e HARTWIG, 2008).

Vários estudos laboratoriais demonstraram que a produção de espécies reativas do oxigênio (EROs) e o estresse oxidativo desempenham um papel-chave na caracterização da toxicidade e carcinogenicidade de metais como o arsênio (YEDJOU & TCHOUNWOU, 2006; YEDJOU & TCHOUNWOU, 2007; TCHOUNWOU, CENTENO e PATLOLLA, 2004), cádmio (TCHOUNWOU, ISHAQUE e SCHNEIDER, 2001), cromo (PATLOLLA et al, 2009), chumbo (YEDJOU e TCHOUNWOU, 2007; TCHOUNWOU et al., 2004) e mercúrio (SUTTON e TCHOUNWOU, 2007; SUTTON et al., 2002). Por causa de seu alto grau de toxicidade, esses cinco elementos estão entre os metais prioritários que são consideravelmente prejudiciais à saúde pública. Todos eles são tóxicos sistêmicos que são conhecidos por induzir múltiplos danos aos órgãos, mesmo em níveis mais baixos de exposição. De acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US-EPA) e a Agência Internacional de Pesquisa sobre Câncer (IARC), esses metais também são classificados como carcinogênicos humanos “conhecidos” ou “prováveis”, com base em estudos epidemiológicos e experimentais, mostrando o encadeamento entre a exposição aos metais e a incidência de câncer em humanos e animais (LUCH, 2012).

Em virtude de todas estas questões, Boyd (2010) relata que a poluição, em particular, da água por metais pesados vem sendo uma séria questão ambiental, devido à alta toxicidade e a carcinogenicidade, principalmente de metais como: chumbo, cádmio, mercúrio, etc. Neste sentido, a remoção de metais pesados nos sistemas aquáticos é uma necessidade urgente em nossa sociedade (DERMIBAS, 2004).

### **3.4 Tratamentos alternativos para remoção de metais pesados em águas**

A remoção de metais pesados dos corpos de água tem sido realizada, por diversas técnicas, incluindo precipitação química, oxidação ou redução química, filtração, troca iônica, tratamento eletroquímico, filtração por membrana, osmose reversa e adsorção (KARTHIKA *et al*, 2010).

No entanto, a maioria desses métodos tem desvantagens consideráveis, incluindo a remoção incompleta de metais, alto capital, custo operacional e o descarte de resíduos de lodo metálico que não são adequados para indústrias de pequena escala (KARTHIKA *et al*, 2010).

Dentre vários métodos, o processo de adsorção tem sido usado extensivamente no tratamento de água e muitos estudos têm sido realizados para selecionar um adsorvente que apresente relação custo/benefício mais vantajoso e físico-quimicamente mais viável (MOMCILOVIC *et al*, 2011).

Dos métodos tradicionais, a precipitação química é um dos mais utilizados pela adição de uma base (geralmente hidróxido de cálcio) ao efluente de Cádmiu, por exemplo, de modo que haja a formação de produtos insolúveis sob a forma de hidróxidos e óxidos. Processos subsequentes de sedimentação e filtração são então realizados para que, posteriormente, a água tratada possa ser recuperada. Contudo, estas técnicas tradicionais são inadequadas para a descontaminação de grandes volumes de efluentes contendo metais pesados em baixas concentrações, devido à baixa eficiência operacional e aos elevados custos de extração resultante deste processo (NERBITT e DAVIS, 1994).

Na troca iônica, a remoção de metais pesados presentes nos efluentes industriais é feita utilizando resinas troca-iônica, sendo estas usadas como alternativa nas indústrias para a remoção de íons em água potável ou em águas de caldeira e na purificação de substâncias orgânicas e inorgânicas. Entretanto, a utilização desse material no tratamento de efluentes contendo metais pesados se apresenta economicamente inviável por ser de alto custo em sua maioria e de baixa disponibilidade (PERGHER, 2005).

Para a osmose inversa, processo este de separação para a remoção de íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , os teores devem estar baixos para os íons de metais pesados nos efluentes e serem tratados. Neste caso, a osmose reversa poderá ser viável. Para devida eficiência do processo, é importante que a osmose inversa seja combinada com outro tipo de tratamento. Entretanto, em condições aeróbicas os óxidos de metálicos formados em solução podem levar ao entupimento das membranas. Portanto, a osmose inversa pode não ser o processo mais eficiente, caso o teor de sais na água não venha a ser reduzido (BAKALÁR, BÚGEL e GAJDOŠOVÁ, 2009).

Para fins de comparação com os outros métodos de remoção de metais mencionados, na adsorção, o processo de remoção de íons metálicos tem se mostrado entre os mais eficazes em virtude do baixo custo operacional. Neste sentido e procurando exemplificar, as indústrias químicas, mais precisamente, as indústrias de lubrificantes fazem uso excessivo de adsorção na remoção de resíduos da produção, purificação de águas residuárias e desidratação de gases (HINES e MADDOX, 1985). Verifica-se, também, a utilização deste processo na remoção de corantes de águas residuárias (STEPHEN e SULOCHANA, 2006). Isso mostra a evidência de vantagens operacionais da adsorção frente aos outros tratamentos.

### **3.5 A Adsorção em sistemas sólido-líquido**

A adsorção é definida como o processo de acumulação de substâncias que estão em solução em uma interface apropriada. A adsorção é uma operação de transferência de massa em que um constituinte na fase líquida é transferido para a fase sólida. O adsorvato é a substância que está sendo

removida da fase líquida na interface. O adsorvente é a fase sólida, líquida e gasosa em direção à qual o adsorvato se acumula (METCALF & EDDY, 2003).

Moléculas e átomos podem aderir às superfícies de duas formas: a quimissorção e a fisissorção. Na fisissorção ou adsorção física há uma interação de van der Waals (por exemplo, uma dispersão ou uma interação dipolar) entre o adsorvente e o substrato. As Interações de Van der Waals têm um longo alcance, mas são fracas, e a energia é liberada quando uma partícula é fisissorvida e está na mesma magnitude da entalpia de condensação. Tais energias pequenas podem ser absorvidas como vibrações de rede e dissipadas como energia térmica, e uma molécula que se desloca pela superfície perderá gradualmente sua energia e finalmente adsorver-se-á no sítio anterior em um processo de acomodação. A pequena variação de entalpia é insuficiente para levar à quebra da ligação, assim a molécula fisissorvida mantém sua identidade, embora possa ter sua conformação alterada pela presença sobre a superfície do adsorvente (ATKINS & DE PAULA, 2006).

Na quimissorção ou adsorção química, as moléculas (ou átomos) aderem à superfície para formar uma ligação química (geralmente covalente), e tendem a encontrar sítios que maximizem seus números de coordenação com o substrato. A entalpia de quimissorção é muito maior que a entalpia de fisissorção. A distância entre a superfície e o átomo-adsorvato mais próximo é tipicamente mais curta para a quimissorção do que para a fisissorção. Uma molécula quimissorvida pode ser fragmentada na demanda de valências incompletas dos átomos das superfícies, e a existência de fragmentos moleculares na superfície como um resultado da quimissorção é uma das razões pelas quais as superfícies sólidas catalisam as reações (ATKINS & DE PAULA, 2006).

Exceto em casos especiais, a quimissorção deve ser exotérmica. Um processo espontâneo requer a variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) seja menor que 0. Como a liberdade translacional do adsorvato é reduzida quando adsorvido, a variação da entropia ( $\Delta S$ ) é negativa. Portanto, para que a Equação 1 seja negativa, a variação da entalpia ( $\Delta H$ ) deve ser negativa (isto é, o processo é exotérmico). Exceções podem ocorrer se o adsorvato dissociar-se e apresentar elevada mobilidade translacional na superfície (ATKINS & DE PAULA, 2006).

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (1)$$

A entalpia da adsorção depende da extensão da cobertura da superfície, principalmente pela própria interação das partículas do adsorvato (ATKINS & DE PAULA, 2006).

### 3.5.1 Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção são a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes a uma dada temperatura. Para gases, a concentração é dada em porcentagem molar como uma pressão parcial. Para líquidos, a concentração geralmente é expressa em unidades de massa. A concentração do adsorvido no sólido é dada como massa adsorvida por unidade de massa do adsorvente (MASEL, 1996).

#### 3.5.1.1 Isoterma de Langmuir

O modelo proposto por Langmuir para a construção de isotermas de adsorção que é considerado o mais simples, é baseado em três pressupostos (ATKINS & DE PAULA, 2006):

- A adsorção não pode prosseguir além da cobertura em monocamada;
- Todos os sítios são equivalentes e a superfície é uniforme (ou seja, a superfície está perfeitamente plana em uma escala microscópica), e
- A capacidade de uma molécula para ser adsorvida em um determinado local é independente da ocupação de sítios vizinhos, ou seja, não há interações entre moléculas adsorvidas.

É importante ressaltar que a adsorção não se manifesta isoladamente, uma vez que simultaneamente ocorre o processo inverso, no qual o adsorvato retorna à fase volumétrica, correspondendo à dessorção espontânea (LANGMUIR, 1917).

A concentração do soluto adsorvido pode ser representada por  $\Gamma$  (mol/cm<sup>2</sup>) e, uma vez que a superfície é finita, a concentração das moléculas nesta região tem como limite máximo a concentração superficial à saturação  $\Gamma_s$ . O inverso desta concentração representa a área mínima que ocupa o adsorvato na superfície  $A_s$ . A fração de espaços ocupados ( $\theta$ ) corresponde ao grau de recobrimento da superfície, como apresentado na Equação 2 (Ecuación de Langmuir em líquidos simples y tensoactivos, Educación Química, Volume 26, Issue 4, Oct 2015, Pag 307-313):

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_s} \quad (2)$$

Os fatores envolvidos na adsorção são a fração molar dos anfífilicos, que são definidos como todas as espécies químicas, de origem orgânica ou inorgânica que possuem em sua estrutura química, a capacidade de interagir hidrofílica e hidrofobicamente, e que sejam capazes de promover a interação entre meios que apresentam polaridades diferentes. Na dissolução em relação à

disponibilidade para a adsorção e o espaço livre na superfície a ser ocupado  $(1 - \theta)$ , a taxa de adsorção ( $r_{ads}$ ) pode ser obtida pela Equação 3 (ATKINS & DE PAULA, 2006):

$$r_{ads} = k_{ads} \cdot (1 - \theta) \cdot x \quad (3)$$

Enquanto que a dessorção depende unicamente das moléculas adsorvidas, representadas pelos espaços ocupados na interface  $\theta$ . Portanto, a equação que representa a taxa de dessorção ( $r_{des}$ ) é diretamente proporcional aos espaços ocupados, conforme descrito na Equação 4 (Ecuación de Langmuir em líquidos simples y tensoactivos, Educación Química, Volume 26, Issue 4, Oct 2015, Pag 307-313):

$$r_{des} = k_{des} \cdot \theta \quad (4)$$

Os termos  $k_{ads}$  e  $k_{des}$  das Equações 3 e 4 correspondem às constantes de velocidade de adsorção e dessorção, respectivamente. No equilíbrio dinâmico a velocidade da adsorção e da dessorção são iguais (Equação 5):

$$k_{ads} (1 - \theta) x = k_{des} \theta \quad (5)$$

O quociente das constantes é um indicativo da distribuição das espécies entre a interface e a fase volumétrica, parâmetro que quantifica o efeito liofóbico, que corresponde ao efeito de dispersão das espécies em um meio, principalmente em sistemas líquidos (Ecuación de Langmuir em líquidos simples y tensoactivos, Educación Química, Volume 26, Issue 4, Oct 2015, Pag 307-313):

$$\beta = \frac{k_{ads}}{k_{des}} \quad (6)$$

Entretanto, para as condições das Operações Unitárias no tratamento de águas pelo método adsorativo as equações propostas por Langmuir são expressas pelas Equações 7 e 8:

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (7)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_e \cdot b \cdot C_e} + \frac{1}{q_{max}} \quad (8)$$

Onde a concentração de equilíbrio na adsorção ( $q_e$ ), é descrito pela constante  $q_{max}$ , que, por sua vez, é a concentração de uma camada única de recobrimento do adsorvente pelo adsorvato e representa o valor máximo de  $q_e$ , enquanto  $b$  é a constante que está relacionada à energia de adsorção (MASSCHELEIN, 1992).

Para os casos genéricos do fenômeno de adsorção, o valor limite da fração dos espaços ocupados na região para diluição infinita  $x \rightarrow 0$  se obtém através da expansão em séries de potências da equação Langmuir genérica descrita na Equação 9. Ao ignorar os termos de ordem superior a 1, tem-se a seguinte equação (Ecuación de Langmuir em líquidos simples y tensoactivos, Educación Química, Volume 26, Issue 4, Oct 2015, Pag 307-313):

$$\theta = \frac{\beta x}{1 + \beta x} = \beta x - \beta^2 x^2 + \beta^3 x^3 - \beta^4 x^4 + \dots + \beta^n x^n \quad (9)$$

Para a seguinte condição limite:  $\theta_{x \rightarrow 0} = \beta x$

Esta equação coincide com a isoterma de adsorção ideal, onde o número de moléculas na interface é diretamente proporcional à concentração da solução, o que mostra que a isoterma de adsorção de Langmuir pode ser reduzida ao caso ideal (Trayectorias en diagramas ternários, Educación Química, volume 21, Issue 4, Oct 2010. Pag 300 - 305).

Como exemplo gráfico, a Figura 2 descreve como o valor de  $\beta$  influencia na forma da Isoterma de Langmuir. Nesse caso, quanto maior o valor de  $\beta$ , maior é a capacidade de revestimento em uma dada superfície para uma determinada pressão de equilíbrio. Além disso, o calor de adsorção, no qual está intimamente ligado à força da ligação entre as espécies adsorvidas e a superfície, diminui à medida que o grau de revestimento aumenta (FUENTES & DIAZ, 1997).

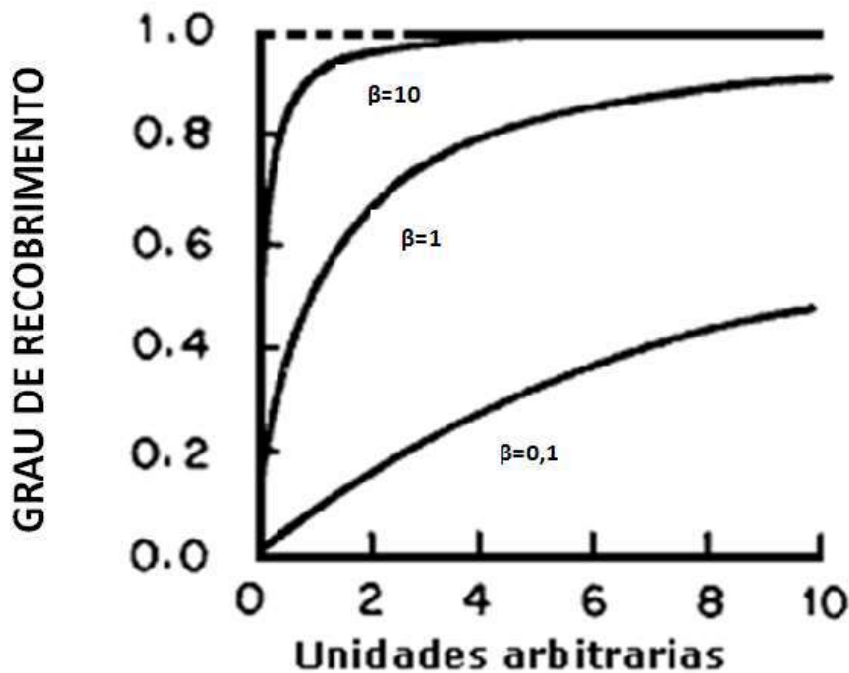


Figura 2. Gráfico típico contendo Isotermas de Langmuir. Fonte: Adaptado de Biblioteca Digital, ILCE, 2013.

### 3.5.1.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich se aplica ao fenômeno de adsorção não ideal em superfícies heterogêneas, bem como ocorre com a formação de multicamadas, principalmente durante a fisissorção (CASTELLAN, 1986). Sua equação empírica mostra a relação entre a concentração residual de um composto em um líquido contra a interação deste composto ao adsorvente ou substrato, através das Equações 10 e 11, para o tratamento e controle de poluentes, devido à maior possibilidade de ajuste ao modelo. A Equação 11 mostra sua forma linearizada (Industrial Water Pollution Control, Eckenfelder, McGraw-Hill Science, 1999):

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \tag{10}$$

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \tag{11}$$

Onde  $q_e$  é expressa em unidade de massa de adsorvato/massa de adsorvente ou mol de adsorvato/massa de adsorvente,  $C_e$  é expresso em unidade de massa/volume e,  $K_f$  e  $n$  são constantes empíricas (ECKENFELDER, 1999).

A constante  $K_f$  está relacionada com a capacidade de adsorção do adsorvato pelo adsorvente e  $\frac{1}{n}$  é função da força de ligação da adsorção (ECKENFELDER, 1999). Para que o processo de adsorção seja eficiente, a constante  $1/n$  deverá possuir valores entre 0,3-0,7 (MASSCHELEIN, 1992).

A curva estruturada proveniente da Equação 11 é descrita na Figura 3. Esse formato facilita a estimação de seus parâmetros, já que tal resolução é dificultada em modelos não lineares (GONÇALVES, AVELAR & BEIJO, 2013). Entretanto, o inconveniente de transformar uma equação não linear em linear é que, além do parâmetro perder sua interpretação intrínseca, pode-se alterar a estrutura e distribuição do erro, ou seja, se os erros do modelo original satisfazem as suposições usuais de normalidade, independência e homogeneidade da variância, os erros do novo modelo, em geral, não satisfazem tais suposições. A linearização de dados transformados implica alteração de erros estruturais e podem violar as suposições de variância e normalidade do método dos mínimos quadrados (LIMA, 2009).

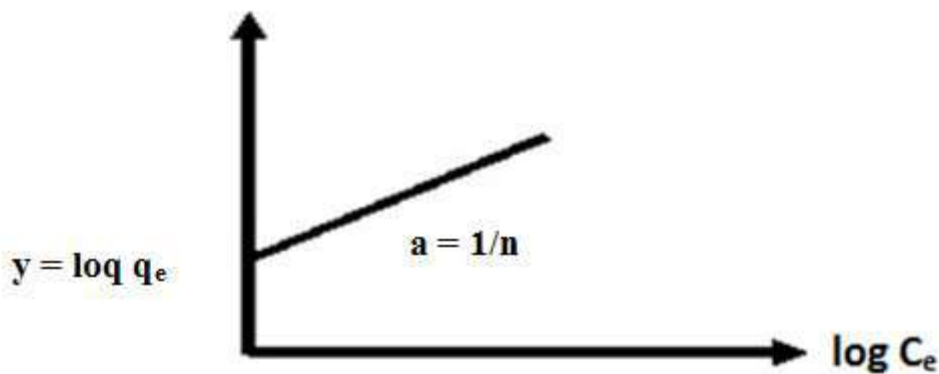


Figura 3. Curva linearizada da Isoterma de Freundlich. Fonte: Adaptado de Carreto *et al.*, 2013. [apuntescientificos.org](http://apuntescientificos.org). Acessado em 20 de março de 2018.

### 3.5.1.3 Isoterma BET

Para explicar as variadas formas de isotermas de adsorção, Brunauer, Emmett e Teller (1938) desenvolveram uma teoria da adsorção multicamada que ampliou a teoria de Langmuir em monocamada. Os autores propuseram que, mesmo após a formação da monocamada, outras camadas poderiam se formar. Todavia a ideia de Langmuir de sítios fixos de adsorção foi mantida. Os autores



sugeriram que existe um equilíbrio entre a primeira camada e o adsorvente. Equilíbrios dinâmicos similares existem para as sucessivas camadas moleculares. As Forças de van der Waals fornecem a energia de ligação nessas sucessivas camadas (GHOSH, 2013).

Pressupõe-se que a interação entre o adsorvato e a superfície adsorvente é muito maior do que a molécula vizinha, além disso, a teoria é apropriada para adsorção em superfícies sólidas com propriedades químicas homogêneas, que é frequentemente aplicada para calcular a área de superfície específica para meios porosos (CHEN *et al.*, 2017).

A Equação 12 que descreve a Isoterma BET.

$$\frac{V}{V_{mon}} = \frac{c \cdot z}{\{(1 - z)[1 - (1 - c)z]\}} \quad (12)$$

Onde  $z = p/p^*$  ( $p^*$  é a pressão de vapor sobre uma delgada camada de líquido na superfície),  $V_{mon}$  é o volume que corresponde à superfície sendo coberta por uma monocamada,  $V$  e  $p$  são o volume e pressão do gás respectivamente, e  $c$  é uma constante. Na isoterma BET, a isoterma cresce indefinidamente a altas pressões (em contraste à Isoterma de Langmuir). Providencia-se uma útil aproximação sobre algumas faixas de pressão, mas subestima-se a adsorção para baixas pressões e superestima a adsorção para altas pressões (JOHAL e JOHNSON, 2018).

Al Balushi (2017) cita que uma possibilidade de equação para a teoria BET representada pela Equação 13.

$$q_e = \frac{(q_m \cdot KB \cdot C_e \cdot C_s)}{(C_s - C_e) \cdot [C_s + (KB - 1) \cdot C_e]} \quad (13)$$

Onde  $q_e$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g) por quantidade de substrato que pode ser encontrada pela Equação 14.

$$q_e = \frac{\{(C_s - C_e) \cdot V\}}{W} \quad (14)$$

Onde  $C_s$ ,  $C_e$ : concentração inicial e final de equilíbrio, respectivamente,  $V$  é o volume de solução em litros (L) e  $W$  é a massa de adsorvente em gramas (g). Na equação BET,  $q_m$ : adsorção máxima e  $KB$ : coeficiente BET ou coeficiente de distribuição de equilíbrio e intensidade de adsorção presente (AL BALUSHI, 2017).

Para uma interpretação gráfica, na isoterma BET, descrita na Figura 3, o primeiro segmento da curva, côncavo ao eixo x (C), representa a formação da monocamada adsorvida à superfície, enquanto o segundo segmento, convexo ao eixo x (C), representa a adsorção de múltiplas camadas sobre a superfície (ponto de inflexão da isoterma corresponde à ocorrência de completa formação da primeira camada). A equação da isoterma do tipo mostrado é obtida quando a constante BET (c) é maior que 1. De acordo com a Equação 13, tem-se na Figura 4, a descrição dos parâmetros fundamentais (K,  $q_{max}$  e  $C_{sat}$ ) para a formação da isoterma BET alinhada à definição (DIDONA, 1992).

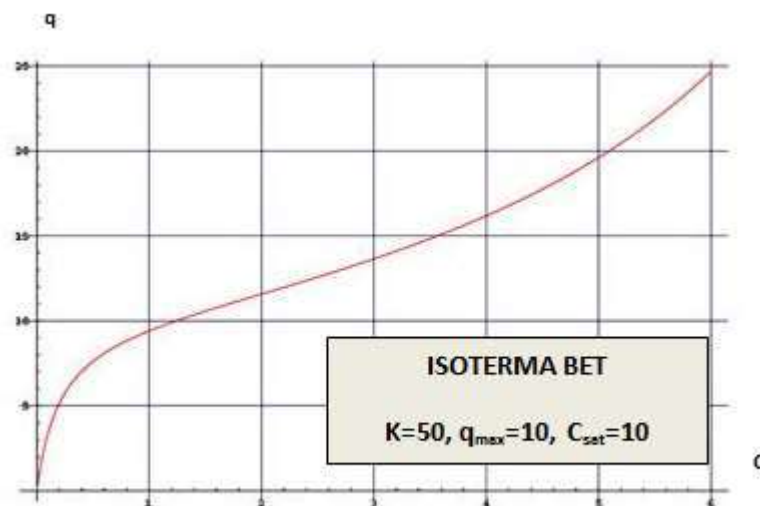


Figura 4. Isotherma BET exprimindo a quantidade adsorvida em função da Concentração. Fonte: Adaptado de Didona, 1992.

É importante salientar que dentro de um estudo realizado com adsorventes, pode ser construído gráficos comparativos das isotermas teóricas (Langmuir e Freundlich, por exemplo) e experimental, a fim de selecionar o modelo de isoterma que mais se aproxima aos dados experimentais (GONÇALVES *et al.*, 2013).

Na figura 5 é mostrado um exemplo esquemático do comportamento previsto para as curvas. Na isoterma de Langmuir expressa graficamente, é notável a formação da curvatura inicial voltada para baixo devido à diminuição da disponibilidade dos sítios ativos e logo em seguida segue a formação

de uma linha reta constante, pouco inclinada, característico da estruturação da monocamada. Para a isoterma de Freundlich, observa-se a formação de camadas múltiplas de adsorbato adsorvido de acordo com o contorno da curva. O adsorbato tem uma moderada afinidade pelo adsorvente. A quantidade adsorvida inicial é alta e logo após o equilíbrio é alcançado (SCHONS, 2013). Para a isoterma experimental, a formação da curva tende a se aproximar ao descrito por Freundlich (GONÇALVES *et al.*, 2013).

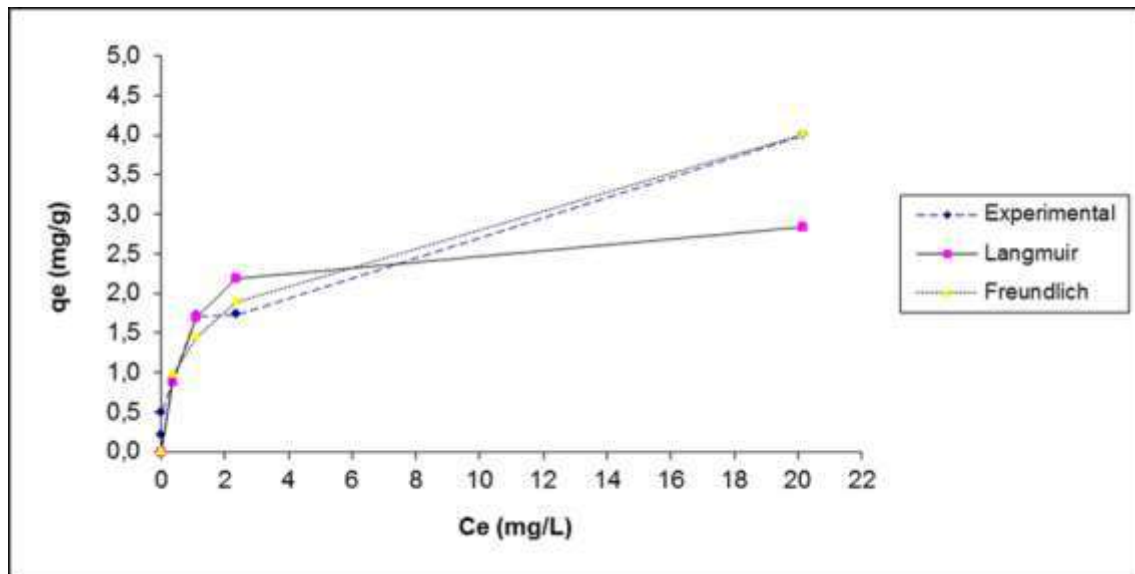


Figura 5: Gráfico comparativo das isotermas. Fonte: Adaptado de Gonçalves *et al.*, 2013.

### 3.6 A Biossorção

Várias técnicas de remediação de águas com o objetivo de remover íons metálicos estão disponíveis e diferem dos métodos tradicionais físico-químicos. Tais métodos são chamados de biorremediação. É importante lembrar que os processos físico-químicos mais comumente usados na remoção de metais pesados em águas residuárias tradicionalmente incluem: a precipitação química, a oxidação/redução, o tratamento eletroquímico, filtração e/ou processo de separação por membranas (KURNIAWAN *et al.*, 2006; FU & WANG, 2011; MENG *et al.*, 2012). Os métodos de biorremediação incluem bioacumulação, biossorção e fitorremediação. Estes métodos são ambientalmente benignos, livres da poluição secundária e possuem baixos custos (VOLESK, 2007).

A biossorção pode ser definida como a captação passiva de poluentes por materiais biológicos mortos ou inativos através de diferentes mecanismos físico-químicos (VIJAYARAGHAVAN & YUN, 2008).

No que se refere à remoção de metais pesados, será visto mais adiante que as técnicas comumente empregadas, em destaque, são: a adsorção física, a troca iônica, a quelação, a complexação e a microprecipitação (VEGLIO & BEOLCHINI, 1997; ABDOLALI *et al.*, 2014).

Uma vez que a biossorção envolve uma variedade de processos metabólicos independentes que ocorrem essencialmente na parede celular, os mecanismos responsáveis pela ligação do metal diferem de acordo com o tipo de biomassa. Os biossorbentes que são comumente usados para a remoção de íons metálicos incluem algas (água doce e água do mar), fungos, bactérias, resíduos industriais, resíduos agrícolas e outros materiais de polissacarídeos. Esses biossorbentes apresentam elevada eficiência de remoção em relação a diferentes íons metálicos (KAPOOR & VIJAYARAGHAVAN, 1995; CRINI, 2005; DAVIS, VOLESKY & MUCCI, 2003; VIJAYARAGHAVAN & YUN, 2008; HE & CHEN, 2014; KUMAR *et al.*, 2015).

É importante frisar que a maioria dos estudos publicados em biossorção trata da capacidade de remoção de um determinado biossorbente em relação a um único íon metálico em solução sintética sob condições laboratoriais especificadas como pH e temperatura, por exemplo (VIJAYARAGHAVAN & BALASUBRAMANIAN, 2015).

Entretanto, os fluxos de resíduos contaminados geralmente compreendem vários íons metálicos com diferentes concentrações. Como resultado, o desempenho de um biossorbente em relação a um íon metálico de interesse em um meio aquoso complexo é altamente comprometido devido à competição entre íons metálicos (VIJAYARAGHAVAN & YUN, 2008).

Em consequência disso, é importante o estudo das interações de diversos íons metálicos no fenômeno da adsorção. A maioria dos estudos anteriores avaliou o desempenho de biossorbentes com uma solução sintética contendo o metal de interesse baseado em informações a partir do tratamento de efluentes industriais reais. No entanto, o comportamento do biossorbente tende a diferir em um sistema multicomponente. (SAEED, IQBAL & AKHTAR, 2005; VIJAYARAGHAVAN & BALASUBRAMANIAN, 2010).

Exemplificando, as águas residuais industriais geralmente contêm uma grande quantidade de íons metálicos e sólidos dissolvidos totais (STD) elevados. Nesses casos, a biossorção de solutos de interesse não depende apenas das propriedades da superfície da biomassa e dos parâmetros físico-químicos de uma solução, tais como a temperatura e o pH, mas também da quantidade de outros contaminantes e suas concentrações relativas (VIJAYARAGHAVAN, PALANIVELU & VELAN, 2006).

Portanto, a biossorção torna-se altamente competitiva, onde um soluto compete com outros para estar biossorbido (VIJAYARAGHAVAN & BALASUBRAMANIAN, 2015).

A biossorção competitiva de múltiplos componentes químicos é um aspecto importante a ser considerado para uma aplicação bem sucedida desta técnica de remediação para efluentes industriais com uma matriz complexa. No entanto, apenas alguns estudos de aplicação foram realizados de forma sistemática para avaliar a versatilidade da biossorção (TSEZOS, 2001). Com isso, o desenvolvimento da próxima geração de tecnologias de biossorção para aplicações práticas é fundamental, a fim de aprimorar o conhecimento atual disponível no campo da biossorção (VIJAYARAGHAVAN & BALASUBRAMANIAN, 2015).

### **3.6.1 Parâmetros operacionais na biossorção**

O desempenho de um biossorvente não só depende de sua composição química e da natureza dos solutos, mas também por parâmetros operacionais como pH, temperatura, força iônica, concentração de íons, tamanho e dosagem de sorvente, tempo de reação e concentração inicial de soluto (VIJAYARAGHAVAN & BALASUBRAMANIAN, 2015).

Contudo, dentre os diferentes parâmetros operacionais, o pH pode ser considerado como o parâmetro que influencia de forma mais significativa nas características dos biossorventes e na cinética química das reações (WANG & CHEN, 2006; ARIEF *et al.*, 2008; VIJAYARAGHAVAN & YUN, 2008).

É importante ressaltar que a ligação sítio-grupo funcional de um biossorvente, depende do pH da solução. Por exemplo, no caso das algas marrons, a biossorção máxima sempre ocorre na faixa de pH 3 - 5 para quase todos os cátions metálicos (DAVIS, VOLESKY & MUCCI, 2003). Isto ocorre devido aos grupos carboxila negativamente carregados ( $pK_a = 3,5 - 5,5$ ) que são responsáveis por ligar cátions metálicos através do mecanismo de troca iônica (KRATOCHVIL & VOLESKY, 1998; DAVIS, VOLESKY & MUCCI, 2003).

No caso dos ânions metálicos, muitas vezes é necessário um pH ácido forte para protonar os grupos funcionais, a fim de aumentar a capacidade de ligação. O pH da solução também influencia nas propriedades da solução contendo os metais. Em pH mais elevado da solução, a solubilidade dos complexos metálicos diminui, facilitando a precipitação, o que pode dificultar o processo de adsorção. Em pH mais baixo, a maioria dos metais catiônicos se apresentam em um estado estável e são fáceis de biossorver. Em geral, para melhorar a capacidade de biossorção, é preferível realizar experimentos com o objetivo de atingir a melhor condição de pH, num primeiro momento (NIU & VOLESKY, 2003; NIU, VOLESKY & CLEIMAN, 2007).

Seguindo o entendimento anterior, a presença de determinados íons influencia fortemente a capacidade remoção do biossorvente para um soluto particular. Uma vez que a biossorção é um fenômeno em que vários grupos químicos ou componentes químicos da mesma biomassa participam na biossorção de metais, pode-se esperar uma interação mais complexa, quando a solução possui uma quantidade de íons mais variada. Assim, a presença de outros íons irá afetar o comportamento da eficiência de remoção (ISHIKAWA *et al.*, 2002; VIJAYARAGHAVAN *et al.*, 2009).

É importante destacar que a formação de complexos proporciona uma menor afinidade com o sorvente em relação aos íons de metais livres (VOLESKY & SCHIEWER, 1999). Para corroborar esses estudos, vários relatórios de pesquisa identificaram que, em um sistema multicomponente, uma forte concorrência prevalece entre as espécies metálicas na ocupação dos sítios de ligação (CHONG & VOLESKY, 1995; BAIG, DOAN & WU, 2009; VIJAYARAGHAVAN *et al.*, 2010).

As razões fundamentais para a competição entre espécies incluem a natureza e o número de componentes ligantes da biomassa, bem como a natureza e a concentração de íons metálicos. Cada grupo funcional tem uma preferência particular em relação a alguns íons metálicos, e essa afinidade em relação aos íons metálicos geralmente depende de raios iônicos, eletronegatividade e massa atômica de íons metálicos (MATOS & ARRUDA, 2003; TARLEY & ARRUDA, 2004; VIJAYARAGHAVAN *et al.*, 2010).

Como um exemplo, devido à elevada eletronegatividade e raios iônicos, a biossorção do Pb (II), em estudos realizados com casca de arroz, foi superior em comparação ao Cd (II). Além disso, deve notar-se que a concentração inicial de íons metálicos geralmente desempenha um papel importante na capacidade de adsorção nos sistemas multicomponentes. Considerando que a maioria dos biossorventes possuem apenas sítios de ligação ativos limitados, pode-se esperar uma capacidade reduzida de biossorção em relação a um íon particular nas comparações entre sistemas multicomponentes e sistemas com um único componente (TARLEY & ARRUDA, 2004).

### **3.6.2 Biossorventes - Dessorção e Regeneração**

O potencial de reúso da biomassa utilizada é um critério importante para seleção de qualquer biossorvente. A possibilidade de regeneração diminui o custo geral do processo e a dependência do processo no fornecimento contínuo da biomassa. O sucesso de um processo de dessorção depende dos mecanismos de remoção e da estabilidade mecânica e térmica da biomassa. Considerando que a maioria dos biossorventes exibe um mecanismo de troca iônica para íons catiônicos de metais pesados, uma condição ácida leve a forte é suficiente para a dessorção. A utilização de ácidos para dessorção também é benéfica de forma que as soluções ácidas sejam um dos resíduos comuns em

parte dos processos produtivos e, se os bioissorventes são empregados em sistemas de águas residuais industriais, essas soluções ácidas podem ser usadas para regenerar bioissorventes. No entanto, deve-se ter cuidado para que a integridade da biomassa não seja afetada pelo ambiente ácido (VIJAYARAGHAVAN & BALASUBRAMANIAN, 2015).

Dentre os estudos pioneiros sobre o assunto, pode-se destacar a exposição da alga marinha *Ascophyllum nodosum* carregada com cobalto em soluções ácidas. Neste estudo, houve uma boa eficiência de dessorção, porém ocorreu uma perda significativa de peso de biomassa que, por sua vez, afetou o desempenho da mesma no próximo ciclo. Diante deste fato, os autores do estudo testaram outros dessorventes e identificaram o  $\text{CaCl}_2$  0,05 M (em HCl) como um dessorvente eficiente. Outros mecanismos, como a complexação, a quelação e a microprecipitação requerem um estudo investigativo mais amplo para uma dessorção eficiente (KUYUCAK & VOLESKY, 1989). Poucos agentes químicos mostraram-se eficazes e não prejudiciais para biomassas diferentes, incluindo EDTA (HAMMAINI *et al.*, 2007; OYETIBO *et al.*, 2015) e  $\text{CaCl}_2$  (KUYUCAK & VOLESKY, 1989; DAVIS *et al.*, 2000).

No entanto, várias biomassas apresentam em suas macroestruturas formas estáveis com relativa mobilidade sob fortes condições ácidas ou alcalinas, como é o caso da carcaça de caranguejo (VIJAYARAGHAVAN *et al.* 2004; VIJAYARAGHAVAN & BALASUBRAMANIAN, 2010), algumas macroalgas (ZHAO *et al.*, 1999; DAVIS, VOLESKY & VIEIRA., 2000; VIJAYARAGHAVAN *et al.*, 2005), resíduos industriais (HAMMAINI *et al.*, 2007 e KIIIÇ *et al.*, 2008) e resíduos agrícolas (SAEED & IQBAL, 2003 e MATA *et al.*, 2009).

### **3.6.2.1 Seleção e preparo do bioissorvente**

A seleção de um bioissorvente adequado para remoção de íons metálicos de águas contaminadas é uma tarefa desafiadora, e essa seleção deve basear-se em vários critérios, que influenciam diretamente o desempenho de um bioissorvente em complexas matrizes para águas residuárias. E como critérios seletivos para o bioissorvente mais adequado, podemos citar a operação em uma ampla faixa de pH, temperatura, inexistência de poluentes secundários liberados, boa estabilidade sob ambientes ácidos e alcalinos, boa capacidade de absorção para diferentes íons, custo efetivo, dispensabilidade de pré-tratamento, remoção sequencial de íons metálicos, fácil dessorção e capacidade de reutilização, nenhuma exigência de modificação química ou imobilização e fácil adaptação a diferentes formas de projetos em aplicação (VIJAYARAGHAVAN & BALASUBRAMANIAN, 2015).

Apesar dos diferentes tipos de biossorventes disponíveis, há uma grande dificuldade de seleção, uma vez que nem todos possuem as características desejáveis para aplicações reais. Nesses casos, os biossorventes podem ser adaptados tecnicamente para atender às necessidades da demanda. Diante disso, existem diversas etapas que podem ser associadas à preparação de biossorventes para um processo específico (VIJAYARAGHAVAN & BALASUBRAMANIAN, 2015).

Para fins de preparo dos biossorventes, a maior parte da biomassa precisa de alguma forma de tratamento químico para ter um bom desempenho na biossorção. O tratamento pode variar com o tipo de biomassa, mas na maior parte dos preparos passa pela modificação química e imobilização. A modificação química da biomassa é geralmente destinada a melhorar a capacidade de biossorção e a afinidade selecionada em relação a um íon metálico de interesse. Nem todas as biomassas possuem uma boa capacidade de biossorção. Um exemplo disso é a levedura *S. cerevisiae*, um componente conhecido da indústria de fermentação, é um biossorvente de baixa qualidade para íons metálicos (WANG & CHEN, 2006). Essas biomassas podem ser quimicamente modificadas para aumentar a capacidade de adsorção (VIJAYARAGHAVAN & YUN, 2008; SOARES & SOARES, 2012).

Para fins de dimensionamento de equipamentos na adsorção, a imobilização é uma técnica necessária, pois é muito importante em grande parte das biomassas para as aplicações contínuas de biossorção. As biomassas microbianas são basicamente pequenas partículas, com baixa densidade, pequena resistência mecânica e pouca rigidez. Embora esses biossorventes possuam alta capacidade de biossorção, rápida obtenção do estado de equilíbrio, boa transferência de massa de partículas, eles frequentemente sofrem vários inconvenientes, como inchamento da biomassa, problemas de separação sólido/líquido, dificuldade de regeneração/reutilização e perda de carga quando usados em coluna. (VEGLIÒ & BEOLCHINI, 1997; VIJAYARAGHAVAN & YUN, 2008).

### **3.6.2.2 Adequação do biossorvente à necessidade do processo/tratamento**

Diante de uma poluição em escala crescente das fontes naturais nos últimos tempos, os metais pesados são um dos maiores problemas, apesar dos tratamentos já existentes. O desafio do controle da carga dos efluentes metálicos tem exigido soluções inovadoras (NASRULLAH, BHAT & ISA, 2016).

Neste contexto, pode-se citar a lignina como um biossorvente para o tratamento de águas, uma vez que é considerada como resíduo da indústria de papel e celulose. Além disso, por ser um material biodegradável, os processos que a empregam como adsorvente podem ser caracterizados como ambientalmente favorável aos ecossistemas presentes ou “environmental friendly”. De forma a aumentar a eficiência de adsorção dos processos que empregam a lignina como adsorvente de metais



pesados, esse material pode ser modificado quimicamente ou termicamente para aumentar sua capacidade de bioadsorção (NASRULLAH, BHAT e ISA, 2016).

### 3.7 A Lignina

A lignina é a segunda mais abundante matéria prima na natureza (GOSSELINK et al., 2004). É o polímero aromático (fenólico) mais abundante da natureza, cuja principal função é unir as fibras de celulose nas plantas (LORA & GLASSER, 2002). Além disso, a lignina é proveniente das reações de polimerização desidrogenativa catalisadas por enzimas, tendo como precursores primários: álcool p-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico.

Diante disso, a lignina pode ser dividida dentro de três grandes grupos de acordo com sua composição em unidades estruturais: madeira mole, madeira dura e grama lignocelulósica (ADLER, 1977; ROBERTS, 1996).

A lignina é uma parte integral dos materiais lignocelulósicos com quantidade relativa presente variando geralmente entre 10 e 30%, embora certos materiais, tais como as fibras de coco (~45%), tem os mais altos conteúdos de lignina (HON, 1996). Além disso, outros materiais lignocelulósicos de madeira mole (25 – 31%) e de madeira dura (16 – 24%), são fontes de lignina e estão incluídos entre os resíduos na agricultura, de outras substâncias vegetais e cortiça (HON, 1996; CARROT *et al.*, 2006a,b).

A lignina obtida de muitos desses precursores contém quantidades significativas, de até, aproximadamente, 15% de cinzas, que provavelmente podem ser relativas à sílica, com baixos teores de sódio e cálcio, e quantidades vestigiais de outros metais. Estes podem ser prontamente removidos por lavagem com ácido sulfúrico (KHEZAMI *et al.*, 2005; SHARMA *et al.*, 2004; RODRÍGUEZ-MIRASOL *et al.*, 1993; HAYASHI *et al.*, 2000; BAKLANOVA *et al.*, 2003; CAGNIANT *et al.*, 2003; VÁRHEGYI *et al.*, 1997; FIERRO *et al.*, 2005; KUZNETSOV & SHCHIPKO, 1995; JAKAB, FAIX & TILL, 1997; FERDOUS *et al.*, 2002).

As ligninas são também classificadas através dos grupos Tipo G, Tipo G-S, e Tipo H-G-S, de acordo com a constituição em unidades de p-hidroxifenila (H), guaiacila (G) e siringila (S) (MARQUES, 2017), sendo estes os produtos do processo de lignificação de seus precursores alcóolicos que são, respectivamente, o álcool p-cumarílico, o álcool coniferílico e o álcool sinapílico.

A lignina é geralmente obtida do licor negro, um resíduo efluente da indústria de papel e celulose que é gerado em grandes quantidades, e que podem colocar em questão um problema maior de disposição final desse conteúdo (MOHAN & KARTHIKEYAN, 1997; ZHANG & CHUANG, 2001). Por outro lado, como a produção de lignina corresponde a mais de 50 milhões de toneladas

por ano, houve, ultimamente, um crescimento do interesse pelo desenvolvimento de novas aplicações economicamente viáveis (GOSSELINK *et al.*, 2004).

Atualmente, grande parte da lignina produzida pela indústria do papel e celulose é consumida como combustível. Embora exista alguma outra aplicação marginal, tais como um agente adesivo ou de curtimento, nenhuma aplicação em larga escala foi encontrada até agora (GOSSELINK *et al.*, 2004). Outras possíveis aplicações para o excesso de lignina são como precursor para a produção do Carvão Ativado. De fato, como a lignina tem uma alta composição de carbono e uma estrutura molecular similar ao carvão betuminoso, ela deveria ser um precursor ideal para uma série de bioadsorventes e os dados que estão atualmente disponíveis, confirmam que a lignina é um material interessante ao uso adsortivo (SUHAS, CARROT & CARROT, 2006).

As ligninas de madeira mole isoladas por diferentes métodos e de diferentes espécies são muito similares em suas estruturas (Figura 6). Possuem massa molar de 1692 g/mol, que é muito próxima da massa média molar média da lignina (Kraft) alcalina. Por outro lado, a lignina é altamente polidispersa e quantidades significativas de moléculas até 100 vezes maiores também estão presentes. Madeiras rígidas ou ligninas de angiospermas dicotiledôneas são compostas de unidades de álcool coniferílicas e sinapílicas. Finalmente, a relva, planta anual ou lignina de angiospermas monocotiledôneas é composta de unidades coniferílicas, sinapílicas e p-cumarílicas (SUHAS, CARROT & CARROT, 2006).

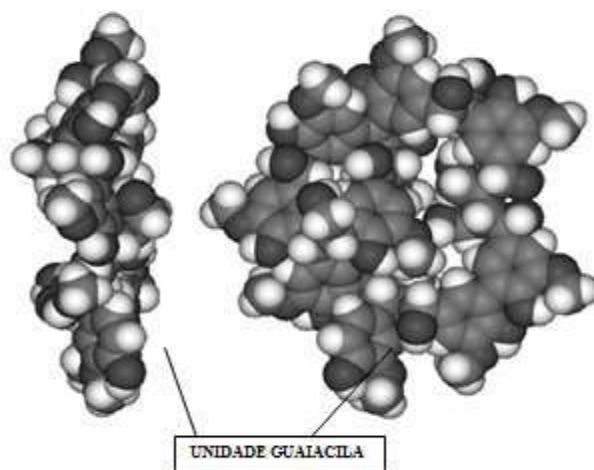


Figura 6. Modelo molecular da lignina com Massa Molar (M.M.) de 1692 g/mol, contendo nove unidades guaiacila. Fonte: Adaptado de Accelrys Software Inc.

Estudos publicados mostram que a lignina pode ser um bom adsorvente em uma ampla gama de concentrações. No entanto, houve algumas diferenças significativas entre os resultados relatados por diferentes autores. Além disso, o tema sobre captação de adsorvatos pela lignina ser um processo de adsorção simples ou uma combinação de processos, continua sob debate (SUHAS, CARROTT & CARROTT, 2006).

As primeiras publicações envolvendo a lignina foram feitas por Wedekind e Garee (1928) que estudaram a captação de ácidos clorídrico e sulfuroso, hidróxidos de potássio e amônio e iodo em solução de iodeto de potássio por ligninas de ácido clorídrico obtidas a partir de regiões praieiras, de madeira de carvalho e da raiz japonesa *dioscorea tokoro makino*. Sugeriu-se que a captação varia linearmente com a relação soluto / lignina e que o processo é parcialmente reversível para os ácidos, mas irreversível para os hidróxidos. Sugeriu-se, também, que a assimilação do ácido clorídrico foi causada pela formação de uma solução sólida e não pela adsorção, ao passo que a adsorção de hidróxido de potássio ou hidróxido de amônio envolveu uma combinação química entre a base e a lignina. Os autores também estudaram a adsorção de corantes e observou-se que os corantes foram completamente capturados pela lignina (SUHAS, CARROTT & CARROTT, 2006).

### **3.7.1 Caracterização de um tipo de lignina na análise por FTIR**

Com o objetivo de realizar a caracterização de amostras em estudo, os métodos químicos e espectroscópicos são fundamentais para elucidar a estruturas dos compostos (PIZZOLATTI *et al.*, 2003).

No que se refere aos métodos clássicos, os analitos podem ser identificados por volumetria e gravimetria. Estes métodos são simples em relação aos equipamentos e confiabilidade dos resultados obtidos. Para uma análise necessária à identificação das espécies (qualitativa), podendo ser atômicas ou moleculares, faz-se a análise quanto aos aspectos físico-químicos como a cor, o odor e o pH (SKOOG & LEARY, 1992).

Os métodos espectroscópicos estão fundamentados na medida da quantidade de radiação produzida ou absorvida pelas moléculas ou espécies atômicas de interesse. Dentre estes métodos, A espectroscopia na região do infravermelho (IV) é uma técnica de análise orgânica qualitativa, sendo amplamente utilizada nas áreas de química de produtos naturais, síntese e transformações orgânicas. O infravermelho e demais métodos espectroscópicos modernos como a ressonância magnética nuclear (RMN), espectroscopia na região do ultravioleta–visível (UV-VIS) e espectrometria de massas (EM) constituem hoje os principais recursos para a identificação e elucidação estrutural de

substâncias orgânicas. São, também, de alta relevância na determinação da pureza e quantificação de substâncias orgânicas, bem como no controle e acompanhamento de reações e processos de separação. O uso dos referidos métodos físicos de análise traz uma série de vantagens, com destaque para a redução no tempo de análise, diminuição substancial nas quantidades de amostra, ampliação da capacidade de identificar ou caracterizar estruturas complexas, não destruição da amostra (exceto EM) e a possibilidade de acoplamento com métodos modernos de separação, como a cromatografia gasosa de alta resolução (CGAR) e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). A espectroscopia na região do infravermelho tem sido, também, amplamente utilizada em linhas de produção, no controle de processos industriais (LOPES & FASCIO, 2004).

Para as espectroscopias na região do infravermelho, as realizadas com transformada de Fourier (FTIR), são uma boa prática para uma avaliação mais completa dos materiais, ou seja, análise do interior e superfície (EVORA *et al.*, 2002)

Do espectro de FTIR da Figura 7, informações importantes são retiradas para o entendimento da estrutura da lignina estudada sob análise (GUO, ZHANG & SHAN, 2007).

A banda larga a  $3412\text{ cm}^{-1}$  foi dominada pelas vibrações de estiramento dos grupos hidroxila (OH) aromáticos e alifáticos. Os picos a  $2925$  e  $2849\text{ cm}^{-1}$  surgiram predominantemente do estiramento C-H em grupos metilo e metileno de cadeias laterais e grupos aromáticos de metoxila. Os dois ressaltos a cerca de  $1703$  e  $1648\text{ cm}^{-1}$  originaram-se de alongamentos conjugados de carboxila e carbonila. Três picos fortes a  $1600$ ,  $1514$  e  $1425\text{ cm}^{-1}$  poderiam ser atribuídos a vibrações estruturais aromáticas típicas. Absorção a  $1463\text{ cm}^{-1}$  indica vibrações do grupo metil aromático. Os picos em  $1329$  e  $1217\text{ cm}^{-1}$  representam o estiramento do anel siringil C – O. Os picos em  $1114$  e  $827\text{ cm}^{-1}$  indicam ainda a presença de unidades de siringil. O sinal atribuído aos grupos carboxila mostrou baixa intensidade, mas altas intensidades foram observadas em  $1217$  e  $1514\text{ cm}^{-1}$ , indicando que as unidades fenólicas foram mais abundantes do que os grupos carboxila na lignina (GUO, ZHANG & SHAN, 2007).

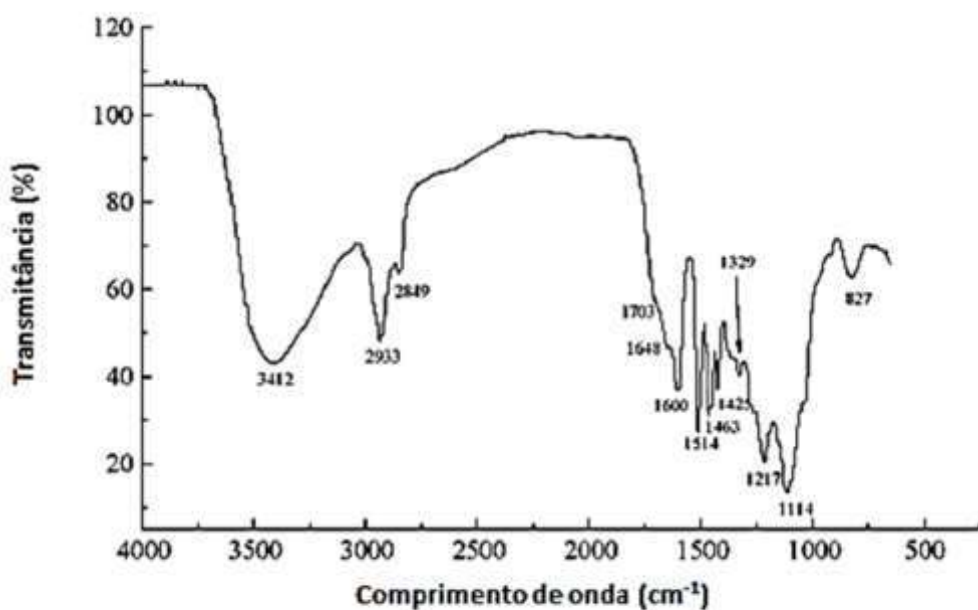


Figura 7. Espectro de FTIR da caracterização da lignina. Fonte: Adaptado de Guo, Zhang e Shan (2007).

### 3.7.2 Modelo explicativo da adsorção pela lignina

Para esclarecimento de um possível modelo, a complexação de superfície não-eletrostática pode ser usado para descrever os dados decorrentes da adsorção de íons metálicos. A dissociação protônica de ligantes nas superfícies de bioadsorventes tais como a lignina, pode ser descrita pela reação dada pela Equação 15 (GUO, ZHANG & SHAN, 2008).



De acordo com Casagrande e Camargo (1997), o modelo possibilita uma descrição molecular ao fenômeno da adsorção em condições de equilíbrio. Como confirmação desta condição pré-estabelecida de equilíbrio, Guo, Zhang & Shan (2008) relatam que a concentração dos sítios de ligação protônico na superfície e as constantes de acidez podem ser quantificadas junto à equação de ação das massas correspondente, sendo descritas genericamente pela Equação 16.

(16)

$$K_{ai} = \frac{[S_iO^-] \cdot [H^+]}{[S_iOH]}$$

Guo, Zhang & Shan (2008) citam a possibilidade da complexação de um íon metálico que talvez possa ocorrer com lignina, por exemplo, sendo assim descrita pela seguinte reação de equilíbrio, dada pela Equação 17.



### 3.7.3 Adsorção do chumbo à lignina

Dentre os estudos de solutos caracterizados como metais pesados, diferenças significativas em relação à capacidade adsortiva da lignina foram encontradas para o chumbo (Pb(II)) em relação aos outros metais como o cobre (Cu(II)), cádmio (Cd(II)) e mercúrio (Hg(II)) (SUHAS *et al.*, 2007). Entretanto, houve relato de valores baixos para a capacidade adsortiva (LALVANI *et al.*, 1997). Por outro lado, usando lignina extraída de licor negro, ocorreu uma captura notavelmente elevada de 1.865 mg.g<sup>-1</sup> (SRIVASTAVA, SINGH & SHARMA 1994). Esses autores também relataram que a capacidade de adsorção aumentou com o aumento do pH e com a temperatura e sugeriram que a elevada capacidade de adsorção era devido aos fenóis poli-hídricos e outros grupos funcionais na superfície da lignina (SUHAS, CARROTT & CARROT, 2006).

A lignina kraft de pinho em pó foi utilizada como adsorvente por Crist, Martin & Crist (2002, 2003) para remover uma grande variedade de íons metálicos e os resultados mostraram que a captação de metais é acompanhada por uma liberação de prótons ou metais existentes da lignina. A força de ligação foi encontrada para estar na seguinte ordem Pb(II) > Cu(II) > Zn(II) > Cd(II) > Ca(II) > Sr(II). Para o deslocamento de prótons, apenas metais com ligações mais fortes (Pb(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II)) podem competir com prótons pelos sítios de ligação aniônica com baixo pH, mas em pH elevado, a captação de cálcio (Ca(II)), estrôncio (Sr(II)) e lítio (Li(I)) também podem ocorrer. Os resultados de pesquisas de outros trabalhos também sugerem a seguinte ordem adicional: Pb(II) > Cu(II) > Cr(III) > Cr(VI) (SUHAS, CARROTT & CARROT, 2006).

#### 3.7.3.1 O efeito do pH da solução na adsorção de chumbo

É importante destacar que o pH inicial da solução contendo chumbo (Pb(II)), por exemplo, desempenha um papel importante na adsorção dos íons nos adsorventes, pois afeta tanto o grau de

dissociação dos grupos funcionais na superfície adsorvente quanto na especiação química e solubilidade dos íons metálicos (HO *et al.* 1996a,b).

A fim de otimizar o pH inicial da solução para obter a máxima eficiência de remoção, a Figura 8 indica que a adsorção de íons Pb(II) na lignina é dependente do valor de pH da solução inicial, apresentando uma relação de proporcionalidade conforme o aumento do valor do pH. Este efeito adsorptivo é mais pronunciado quando se considerada a concentração inicial de íons Pb(II). Portanto, em pH igual a 6,0, mais de 95% dos íons Pb(II) foram adsorvidos, indicando as condições ótimas de trabalho (BULGARIU *et al.*, 2009).

A tendência de adsorção pode ser atribuída à competição entre íons Pb(II) e outros prótons por sítios de ligação na superfície da lignina. Em valores baixos de pH, o excesso de prótons no sistema pode competir com os íons Pb(II), resultando em uma baixa quantidade de íons Pb (II) sendo adsorvidos. Aumentar o pH inicial da solução reduz a concentração de prótons e, conseqüentemente, a quantidade de íons Pb(II) adsorvidos na lignina aumenta (BULGARIU *et al.*, 2009).

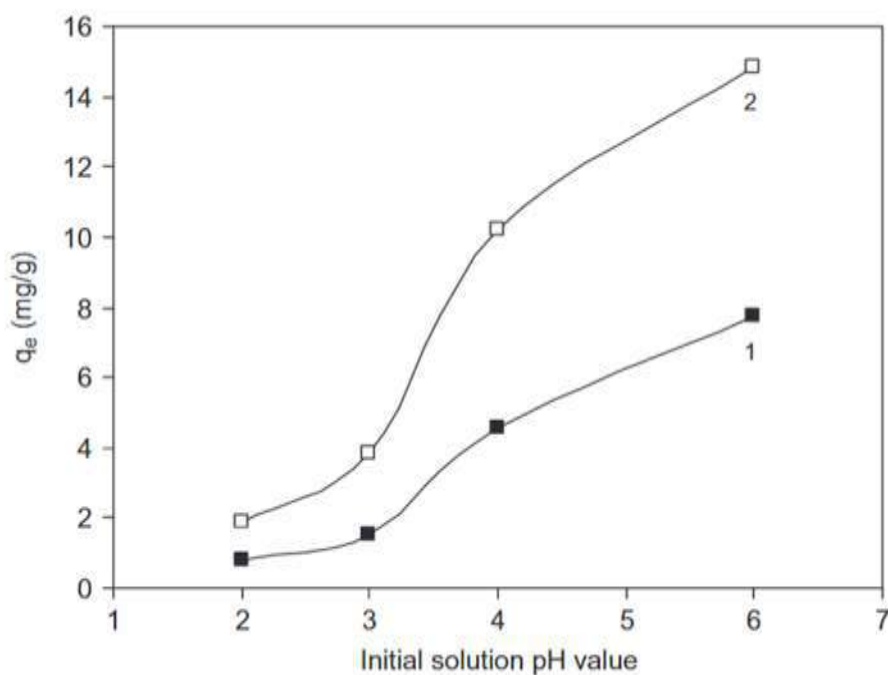
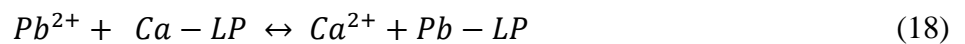


Figura 8. Efeito do valor inicial do pH da solução na adsorção de íons Pb(II) sobre a lignina nas concentrações iniciais de íons Pb(II) de (1) 41,96 mg Pb(II)/dm<sup>3</sup> e (2) 83,96mg Pb(II)/dm<sup>3</sup> . Condições experimentais empregadas: dose de lignina = 5 g/dm<sup>3</sup>, tempo = 24h; temperatura = 19°C. Fonte: Adaptado de Bulgariu *et al.* (2009).

A forte dependência do pH do processo de adsorção sugere que os íons Pb (II) são, possivelmente, adsorvidos de acordo com um mecanismo de troca iônica (QIN *et al.*, 2006). Com isso, Crist, Martin & Crist (2002) citam que o processo de adsorção de chumbo divalente (Pb(II)) em material de lignina preparada (LP), por exemplo, pode ocorrer por meio de uma troca iônica e não uma adsorção simples, como também encontrado para pó de lignina como mostrado na reação de equilíbrio abaixo:



Outros parâmetros operacionais podem ser levados em consideração na influência do fenômeno adsorptivo (WANG & CHEN, 2006; ARIEF *et al.*, 2008; VIJAYARAGHAVAN & YUN, 2008) e, neste caso, para o chumbo (Pb(II)) serão descritos a seguir.

### **3.7.3.2 Dosagem de lignina na adsorção de chumbo**

O efeito da dosagem de lignina na adsorção de íons Pb (II) foi estudado alterando a dosagem de adsorvente, empregando uma concentração inicial de íons Pb (II) de 83,96 mg / dm<sup>3</sup> e pH inicial de 6,0, conforme mostra a Figura 9 (BULGARIU *et al.*, 2009).



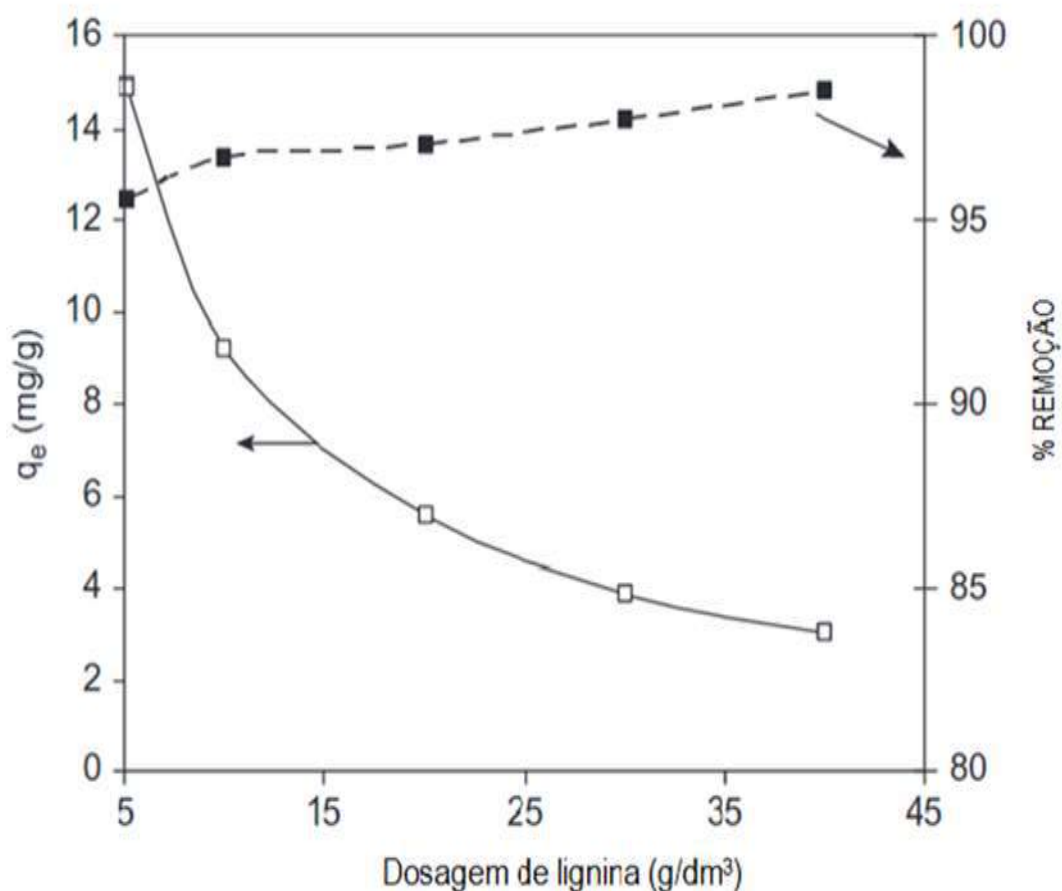


Figura 9. Efeito da dosagem do adsorvente na adsorção de íons Pb (II) sobre a lignina. Condições experimentais: concentração inicial de íons Pb (II) = 83,96 mg Pb (II) /dm<sup>3</sup>; pH = 6,0 (tampão acetato); tempo = 24 h; temperatura = 19 °C. Fonte: Adaptado de Bulgariu *et al* (2009).

Como se pode ver na figura, a eficiência de remoção de lignina para íons Pb (II) aumentou de 95,6% para 98,7%, à medida que a dosagem de lignina foi aumentada de 5 g / dm<sup>3</sup> para 40 g / dm<sup>3</sup>. Aumentos adicionais na dosagem de adsorvente não levaram a um aumento significativo na remoção de íons Pb (II) da solução aquosa. Isso pode ser atribuído ao número de possíveis sítios de ligação aumentando à medida que a dose de adsorvente foi aumentada e finalmente alcançando um ponto de saturação após o qual nenhuma adsorção adicional ocorreu (UCUN *et al.*, 2003).

Todavia, em experimentos subsequentes, a dosagem de lignina foi mantida em 5 g /dm<sup>3</sup>, pois o valor foi considerado suficiente para a remoção de íons Pb (II) das soluções aquosas (BULGARIU *et al.*, 2009).

### 3.7.3.3 Concentração inicial de chumbo divalente

A Figura 10 ilustra o efeito da concentração inicial de íons Pb (II) ( $C_0$ ,  $\text{mg}/\text{dm}^3$ ) na corrida de adsorção em lignina. No estudo em questão, a concentração inicial de íons Pb (II) variou entre  $40 \text{ mg}/\text{dm}^3$  e  $670 \text{ mg}/\text{dm}^3$  em um valor de pH inicial de 6,0 (tampão acetato). A quantidade de íons Pb (II) retidos em equilíbrio por unidade de peso de adsorvente ( $q_e$ ,  $\text{mg} / \text{g}$ ) aumentou à medida que a concentração inicial de íons metálicos na solução aquosa aumentou. Ao mesmo tempo, a remoção percentual de íons Pb (II) (% de remoção) diminuiu à medida que a concentração inicial de íons Pb (II) aumentou. Essa variação oposta pode ser explicada pelo fato de que, em altas concentrações iniciais de íons metálicos, os grupos superficiais disponíveis já estão ocupados e, conseqüentemente, a difusão de íons Pb (II) pelos grupos funcionais da lignina não reagidos é inibida (BULGARIU *et al.*, 2009).

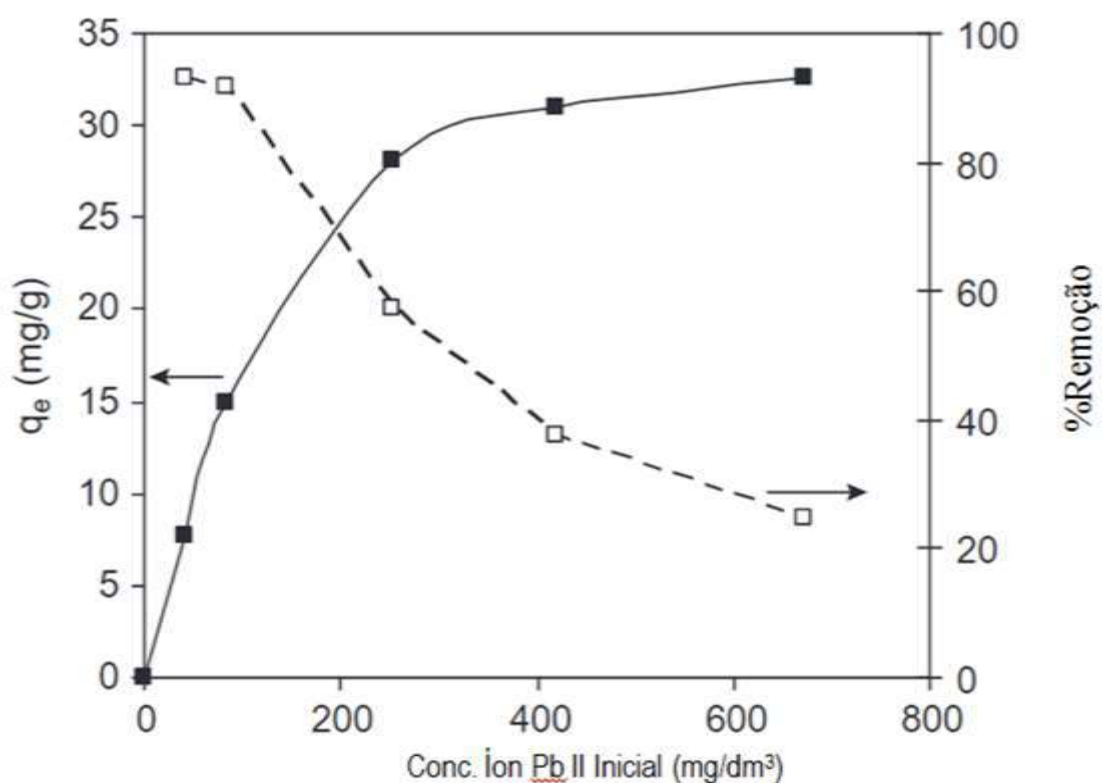


Figura 10. Efeito da concentração inicial de íons Pb(II) sobre a adsorção de íons Pb(II) em lignina. Condições experimentais: pH = 6,0 (tampão de acetato);  $5 \text{ g}/\text{dm}^3$  de lignina; tempo = 24 h; temperatura =  $19 \text{ }^\circ\text{C}$ . Fonte: Adaptado de Bulgariu *et al.* (2009).

### 3.7.3.4 Tempo de contato

O efeito do tempo de contato entre o adsorvente (lignina) e a solução aquosa contendo o íon Pb (II) a um pH de 6,0 (tampão acetato) à temperatura ambiente na corrida de remoção de íons Pb (II) é ilustrado na Figura 11. Neste caso, a adsorção de íons Pb (II) sobre a lignina ocorre em duas etapas, uma etapa rápida inicial de adsorção seguida por uma etapa lenta de adsorção. A quantidade de íons Pb (II) adsorvidos aumentou acentuadamente durante os primeiros 30 minutos do processo, quando mais de 85% dos íons Pb (II) foram retidos. Após a etapa rápida, a taxa ficou mais lenta para finalmente atingir um nível máximo de adsorção.

Esse comportamento de adsorção em duas etapas tem sido relatado na maioria dos estudos de adsorção de íons metálicos em vários adsorventes (HO et al., 1996a,b). Essa característica é determinada principalmente pela presença de sítios com diferentes graus de afinidade para os íons metálicos na superfície do adsorvente, produzindo, assim, diferentes taxas de adsorção.

A etapa rápida inicial de adsorção é geralmente o resultado da rápida transferência de íons metálicos pela superfície das partículas adsorventes, enquanto o subsequente processo correspondente à etapa lenta de adsorção é consequência da lenta difusão dos íons metálicos através das partículas adsorventes (QIN et al., 2006).

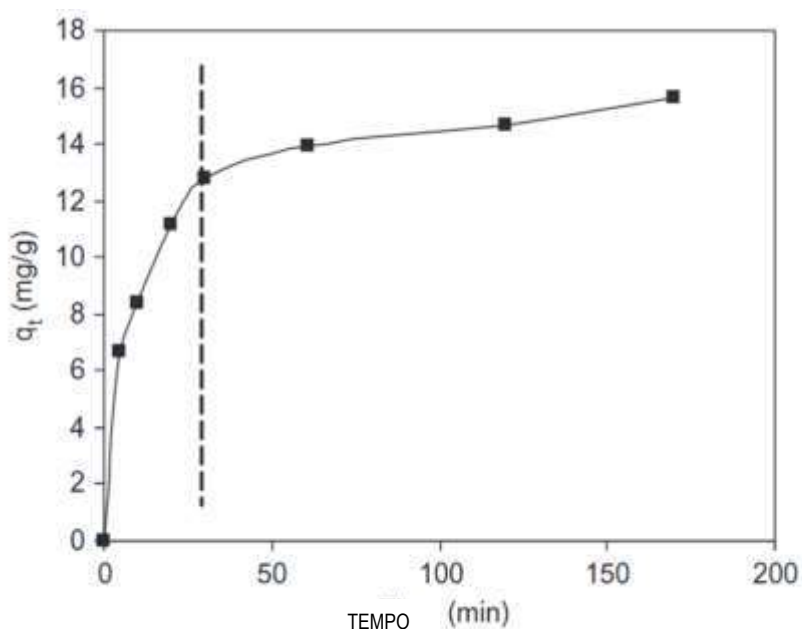


Figura 11. Efeito do tempo de contato na adsorção de íons Pb (II) sobre a lignina. Condições experimentais: pH = 6,0 (tampão de acetato); 5 g/dm<sup>3</sup> de lignina; temperatura = 19 °C. Fonte: Adaptado de Bulgariu *et al* (2009).

No parâmetro efeito do tempo de contato entre o adsorvente (lignina) e a solução aquosa contendo o íon Pb (II) a um pH de 6,0 (tampão acetato) à temperatura ambiente, a adsorção de íons Pb(II) sobre a lignina ocorre em duas etapas, uma etapa rápida inicial de adsorção seguida por uma etapa lenta de adsorção. A quantidade de íons Pb(II) adsorvidos aumentou acentuadamente durante os primeiros 30 minutos do processo, quando mais de 85% dos íons Pb(II) foram retidos. Após a etapa rápida, a taxa ficou mais lenta para finalmente atingir um nível máximo de adsorção (BULGARIU *et al.*, 2009).

Esse comportamento de adsorção em duas etapas tem sido relatado na maioria dos estudos de adsorção de íons metálicos em vários adsorventes (HO *et al.*, 1996a,b). Essa característica é determinada principalmente pela presença de sítios com diferentes graus de afinidade para os íons metálicos na superfície do adsorvente, produzindo, assim, diferentes taxas de adsorção.

A etapa rápida inicial de adsorção é geralmente o resultado da rápida transferência de íons metálicos pela superfície das partículas adsorventes, enquanto o subsequente processo correspondente à etapa lenta de adsorção é consequência da lenta difusão dos íons metálicos através das partículas adsorventes (QIN *et al.*, 2006).

### **3.8 Isotermas de adsorção para o chumbo**

Diversos testes foram realizados para estabelecer a capacidade máxima de adsorção de íons Pb(II) na lignina. Dois modelos lineares, Langmuir e Freundlich, foram, portanto, usados para fornecer uma descrição matemática do processo de adsorção. As isotermas de adsorção dos íons Pb (II) na lignina são mostradas na Figura 12 (BULGARIU *et al.*, 2009).

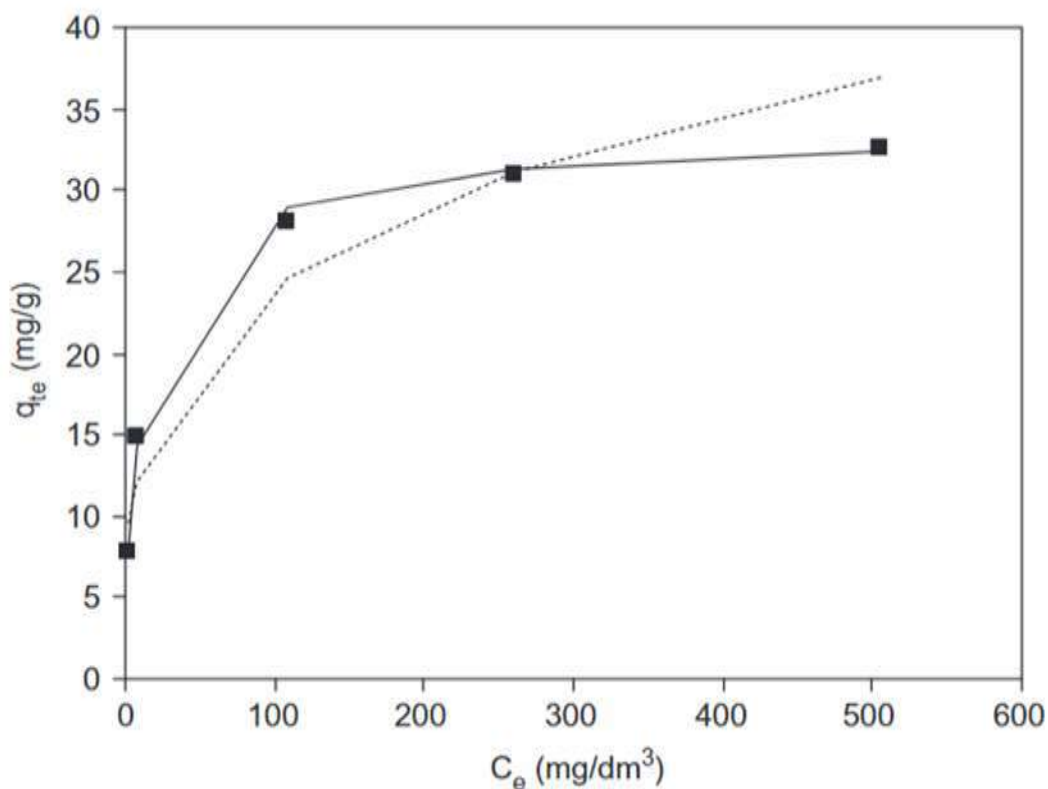


Figura 12. A isoterma de adsorção experimental de íons Pb (II) na lignina (■) e a descrição da mesma pelo modelo isotérmico Langmuir (—) e o modelo isotérmico de Freundlich (.....). Fonte: Adaptado de Bulgariu *et al.* (2009).

O modelo de isoterma de Langmuir tem proporcionado um melhor ajuste para os dados de adsorção ( $R^2 = 0,9981$ ) em relação ao modelo de isoterma de Freundlich ( $R^2 = 0,9263$ ), conforme mostra a Figura 10. Em consequência, a equação de Langmuir tem sido usada para descrever o processo de adsorção. A capacidade máxima de adsorção ( $q_{max}$ ) da lignina calculada nestas condições foi de 32,36 mg Pb(II) / g de adsorvente, enquanto que o valor da constante de Freundlich foi 0,1119 (BULGARIU *et al.*, 2009). Estes valores sugerem que ocorreram interações fortes entre os íons Pb (II) e os grupos funcionais na superfície da lignina. A lignina empregada como adsorvente no estudo em questão mostrou a mais elevada capacidade de adsorção máxima para íons Pb(II) em relação às capacidades de adsorção de outros adsorventes de lignina, ou seja, 8,2 mg Pb (II) /g de lignina obtida de madeira de faia ou 9,0 mg Pb (II) /g de lignina obtida de álamo (SUHAS, CARROT & CARROT, 2007).

### 3.9 Cinética de adsorção

A cinética da adsorção descreve a taxa de captação de adsorvato e o tempo necessário para alcançar o equilíbrio (LIU *et al.*, 2013). Para investigar o mecanismo de adsorção de íons Pb (II) na lignina e examinar a etapa controladora de taxa do processo de adsorção, os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula foram testados por Liu *et al.* (2013) para um ajuste dos dados da cinética de adsorção. O coeficiente de correlação ( $R^2$ ) para a equação de pseudo-primeira ordem foi 0,9279, com  $q_e$  igual a 9,04 mg/g. Enquanto que para a equação de pseudo-segunda ordem o  $R^2$  apresentou valor de 0,9987 e capacidade adsortiva de 16,21 mg/g (BULGARIU *et al.*, 2009). A partir dos valores de  $R^2$  a equação de pseudo-segunda ordem foi o modelo que melhor se ajustou aos resultados obtidos pelos autores.

É importante afirmar que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem baseia-se no pressuposto de que a etapa limitante da taxa é a adsorção química, que envolve o compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e os íons metálicos (HO *et al.*, 1996a,b). Um bom ajuste deste modelo sugere que a interação química entre íons Pb(II) e os grupos funcionais superficiais da lignina é a etapa controladora da taxa.

A reação do processo de adsorção é indicada através da Equação 19.



Onde A representa os locais polares nos adsorventes (LIU *et al.*, 2013).

### 3.10 Mecanismo de Adsorção para um tipo de Lignina preparada

O mecanismo de adsorção de íons metálicos em lignina-epóxi aminada ocorre em duas etapas e é ilustrada na Figura 13. A primeira etapa compreende a adsorção de íons metálicos em direção aos sítios de ligação. As diferenças de concentração são então geradas entre a solução próxima e distante da superfície dos adsorventes, forçando os íons metálicos a difundirem-se em direção aos adsorventes. Com base nos estudos cinéticos, no estágio inicial, o processo de adsorção é controlado pela complexação superficial dos cátions. Posteriormente, a difusão intrapartícula limita a adsorção de íons de metais pesados pela lignina modificada, à medida que o sistema se aproxima do equilíbrio (LIU *et al.*, 2013).

É importante ressaltar que de acordo com esse mecanismo, a adsorção de íons metálicos na lignina envolveria troca iônica e complexação (DA'NA & SAYARI, 2011 e PARAJULI *et al.*, 2006).

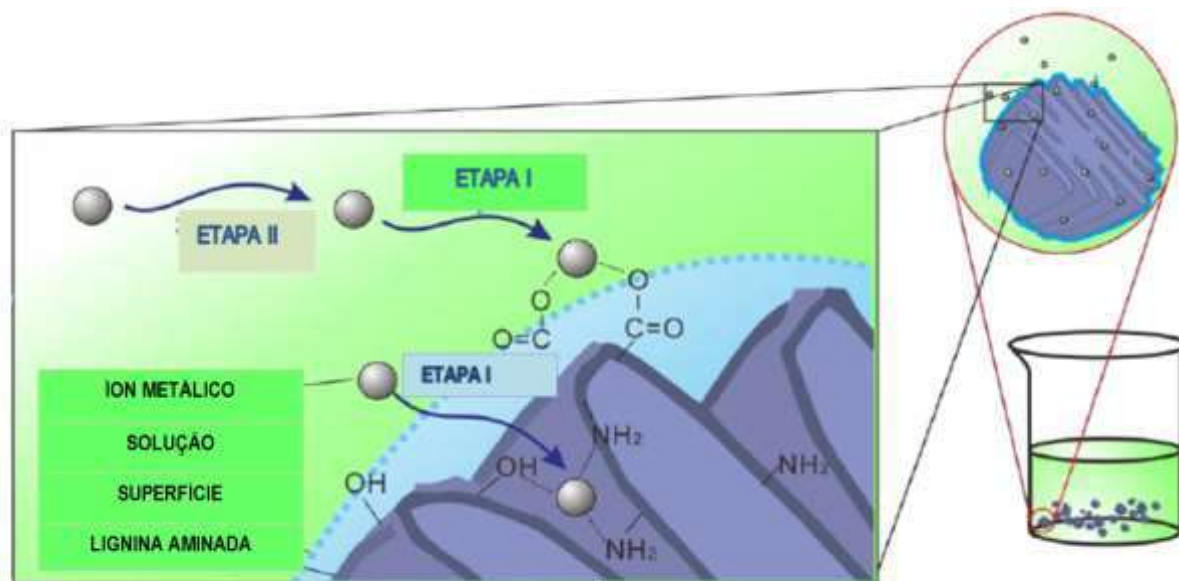


Figura 13. Mecanismo proposto para adsorção do íon metálico em lignina-epóxi aminada. Fonte: Adaptado de Liu *et al.*, (2013).

### 3.11 A Lignina e sua importância no reúso nos processos de remoção de metais em águas

Uma vantagem considerável para a lignina tratada seria sua capacidade de reutilização. A mais importante observação é que a quantidade de Pb(II) sorvido foi essencialmente a mesma para cada ciclo de reutilização, mostrando que a eficiência de adsorção de Pb(II) não é diminuída pelo uso repetido (CRIST, MARTIN & CRIST, 2004).

O estudo de Sun *et al.* (2014) descreve os resultados de caracterização, onde a análise físico-química mostrou grandes diferenças em termos de peso molecular, transformação estrutural e estabilidade térmica entre a lignina original e a lignina regenerada (Re-lignina). A lignina preparada (lignina do processo de extração Alcell – processo autocatalítico ácido – e a lignina ácido-fórmica de bambu) no evento inicial ao fenômeno adsorativo, possui baixo valor de massa molecular na comparação com a lignina original (MM igual a 630g/mol). Os resultados da medição da relação entre a unidade siringil e a unidade guaiacil da Re-lignina usando espectros da Espectroscopia de Correlação Heteronuclear de um Único Quantum (HSQC) sugeriram maior estabilidade térmica que a correspondente lignina original, provavelmente relacionada à heterogeneidade estrutural e pesos moleculares.

### **3.12 A lignina em seu panorama no Brasil**

A lignina no Brasil é obtida durante o processo de polpação para a fabricação da polpa de celulose, base da produção do papel. A lignina é extraída para evitar o amarelecimento da folha e, por sua vez, não apresenta um fim muito nobre. Diante disso, a aplicação mais comum é na queima em caldeiras para a cogeração de energia nas indústrias de celulose, porém o desenvolvimento da química de aproveitamento e valorização da lignina vem permitindo o uso como fonte de novas matérias-primas e insumos. É possível ter uma gama de produtos baseados em lignina e ter um complexo de biorrefinarias florestais que integrem processos de conversão de biomassa em biocombustíveis, insumos químicos, materiais, alimentos e energia (COLLARES, 2015). Entretanto, as aplicações não tratam da utilização da lignina na remoção de metais pesados nos efluentes em escala industrial no Brasil, com exceção dos estudos laboratoriais de viabilidade em execução.

### **3.13 Trabalhos que empregam remoção de metal pesado por lignina**

Nos trabalhos que descrevem a remoção dos metais pesados por lignina, são expressas as condições para que os resultados de capacidade adsortiva e remoção de metais em soluções sejam satisfatórias. Na Tabela 2 são descritos os trabalhos desenvolvidos por autores que utilizaram a lignina na remoção dos íons de metais pesados em solução. Na maioria dos resultados obtidos dos trabalhos, os mesmos mostram-se bastante promissores, principalmente para o Pb(II) e para o Cd(II), com destaque para os trabalhos de Dermibas (2004), Crist, Martin & Crist (2002) e Bulgariu *et al.* (2009). Os demais íons metálicos sob estudo evidenciam condições específicas para as variáveis de processo e afinidade da lignina a determinados íons metálicos, conforme descrito nos dados presentes nos artigos e que foram listados na Tabela 2.



Tabela 2. Descrição dos trabalhos realizados pelos autores enumerados, juntamente com o metal pesado sob estudo, as condições de operação, a capacidade adsortiva e a porcentagem de remoção do íon.

Autor	Adsorvente	Metal pesado	Condições	Capacidade adsortiva (mg/g)	Remoção (%)
(1)	Lignina	Pb(II), Cu(II), Cd(II), Zn(II), Ni(II)	Concentração de Adsorvente=2,5g/L; Concentração de metal=0,2-2,5mM; Temperatura=20°C; pH=4; Tempo=24h	Pb(II) (89.507 mg/g); Cu(II) (22.876 mg/g); Cd(II) (25.405 mg/g); Zn(II) (11.250 mg/g); Ni(II) (5.987 mg/g);	> 81% do Pb(II) e > 65% do Cu(II), < 27% do Cd(II), Zn(II) e Ni(II).
(2)	Lignina	Pb(II), Cd(II)	Concentração de adsorvato=50mg/L; Temperatura=57°C; pH=5; Tempo=48h	Pb(II) (8.2–9.0 mg/g); Cd(II) (6.7–7.5 mg/g)	95,8% para Pb(II); 95,0% para Cd(II).
(3)	Lignina Kraft	Pb(II), Cd(II)	Concentração de Adsorvente=150mg/L e Adsorvato=0,5-10,0mM; Temperatura=70-160°C; pH=1,5; Tempo=8h	Pb(II) (69,20mg/g); Cd(II) (51,71mg/g)	~92.68% Pb(II) (max), 50 – 65% Cd(II)
(4)	Lignina epoxi-aminada	Pb(II), Cu(II)	Concentração de metal=300mg/L e Adsorvente=16,67g/L; Temperatura=25°C; pH=6-7; Tempo=4h	Pb(II) (55.35mg/g), Cu(II) (72.48mg/g)	~16% Pb(II), pH=6-7; ~20% Cu(II), (Co=300mg/L)
(5)	Lignina	Pb(II)	Concentração de adsorvente=5g/dm <sup>3</sup> e adsorvato=83,96mg/dm <sup>3</sup> ; pH=6; Tempo=24h; Temperatura=19°C	Pb(II) (32,36mg/g)	pH=6, Entre 95,6% - 98,7% de Pb(II) (C <sub>0</sub> =83,96mg/L)

(1) Xueyan Guo, Shuzhen Zhang, Xiao-quan Shan, 2007

(2) Ayhan Demirbas, 2004

(3) Ray H. Crist, J. Robert Martin e DeLanson R. Crist, 2002

(4) Xinliang Liu, Hongxiang Zhu, Chengrong Qin, Shuangfei Wang, 2013

(5) Laura Bulgariu, Dumitru Bulgariu, Theodor Malutan e Matei Macoveanu, 2009

Condições – São as variáveis físico-químicas que permitem os resultados ideais.

Remoção – É a porcentagem de íons adsorvidos ao adsorvente que, por sua vez, é não permanece na solução.

#### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

De forma a elucidar todas as etapas envolvidas neste estudo, a Figura 14 contém um resumo esquemático, onde destacam-se a caracterização da lignina, a condução dos testes para avaliar as isotermas e as cinéticas de adsorção de Pb(II) em lignina, seguida dos estudos de dessorção do metal. Por fim, foram realizados testes para avaliar a capacidade adsortiva da lignina após os ciclos de regeneração, a fim de verificar a possibilidade de emprego do material em processos de operação em modo contínuo.



Figura 14: Resumo das atividades realizadas durante o estudo da lignina Kraft

##### 4.1 Caracterização da lignina

A amostra de lignina tipo Kraft, considerada como rejeito de processo, foi adquirida de uma empresa de processamento de papel e celulose, cujas especificações fornecidas estão de acordo com a Tabela 3. A amostra foi caracterizada previamente pelas análises de granulometria, utilizando peneiras padronizadas de acordo com a metodologia ASTM C136-06, e por Espectroscopia de Infravermelhos por Transformada de Fourier (FTIR).

Tabela 3. Especificações para a lignina

<b>Parâmetros</b>	<b>Método</b>	<b>Equipamento</b>
Chumbo (Pb(II))	SMWW 3030 E	ICP-OES
pH	4500 – H <sup>+</sup> B	Medidor de pH
FTIR	ASTM E168-16	Cary 630 (Agilent Technologies)

## 4.2 Isotermas de Adsorção

Para a construção de modelos de adsorção de Pb (II) em lignina, foram conduzidos ensaios de isotermas. Esses ensaios foram realizados em shaker, da marca Nova Ética, no qual a temperatura foi ajustada para 25°C em todos os testes, com agitação de 150 rpm. Em erlenmeyers de 250 mL, primeiramente, foi pesado 0,75g de lignina em balança analítica de precisão digital da marca Shimadzu, e logo após, foram inseridos 150 mL de solução de Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, fornecido por Sigma-Aldrich, com concentração inicial de Pb(II) variando de 30 a 500 mg/L e pH ajustado para 5,0 com solução de Na(OH) (1 N) ou HNO<sub>3</sub> 10% (v/v). Como forma de atingir o equilíbrio químico, e de acordo com testes preliminares, o teste foi conduzido durante 24 horas.

## 4.3 Cinética de Adsorção

Para o estudo cinético da adsorção de Pb(II) em lignina, foi preparado 1 L de solução de Pb(II) a 200 mg/L e colocado em contato com 1 g de lignina em béquer de 1 L. Logo em seguida, o pH foi ajustado para 5,0 com solução de Na(OH) (1 N) ou HNO<sub>3</sub> 10 % (v/v). O teste foi conduzido em placa de agitação, através de agitador magnético, durante 24 horas. Nesse tempo, foram retiradas alíquotas de 20 mL da solução preparada, logo após o contato da solução de Pb(II) com a lignina, assim como, nos tempos de contato de 5, 15, 30, 60, 120, 180, 300 e 1440 minutos após o início da agitação.

As alíquotas foram retiradas com seringa de 10 mL e filtradas com o uso de filtro CHROMAFIL® Xtra CA – 45/25 de 0,45µm. O volume filtrado foi colocado em frascos de cor âmbar de 20 mL e 40 mL de volume.

## 4.4 Cinética de Dessorção

Para os testes de dessorção, primeiramente 4 g da amostra de lignina foi saturada com solução de Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, fornecidos por Sigma-Aldrich, a 700 mg Pb<sup>2+</sup>/L por 24 horas em placa de agitação.

Após, foi realizada a separação da lignina contida no bécher transpondo o conteúdo para os tubos Falcon e colocando-os em centrífuga com rotação de 5000 rpm. O sobrenadante foi analisado de forma a se observar o decaimento da concentração de Pb(II) conforme a lavagem, e assim, definir metodologia para preparo da amostra de lignina saturada para os testes de dessorção. O material de fundo foi lavado 2 vezes por 2 minutos, feita nova centrifugação durante as lavagens e, por último, seco em estufa a 40°C.

Para os testes de dessorção foram realizados ensaios nos tempos de contato de 5, 15, 30 e 60 minutos, empregando três tipos de agentes regenerantes : HNO<sub>3</sub> 65 % P.A, CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O e MgSO<sub>4</sub>, todos fornecidos por Sigma-Aldrich. As condições experimentais das soluções regenerantes preparadas com água ultra-pura para diluição foram:

- HNO<sub>3</sub> (%) – 0,05, 0,5 e 5;
- CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O (mM) – 5, 10 e 100;
- MgSO<sub>4</sub> (mM) – 10 e 100;

Após misturar as soluções preparadas e a lignina, de massa 0,75 g pesada em balança analítica, para a dessorção, em erlenmeyers de 150 mL, as mesmas foram levadas à agitação em shaker no qual a temperatura foi ajustada para 25°C em todos os testes, com agitação de 150 rpm. Os recipientes foram retirados nos tempos de contato determinados, para a remoção de alíquotas por meio de seringa de 10 mL e filtradas em filtro do tipo CHROMAFIL® Xtra CA – 45/25 de 0,45µm.

Os testes realizados para a construção da isoterma de adsorção e das cinéticas de adsorção e dessorção, são apresentados na Tabela 4 que descreve as condições nas quais os estudos ocorreram.

Tabela 4. Parâmetros monitorados dos estudos da isoterma de adsorção e das cinéticas de adsorção e dessorção.

<b>Parâmetro</b>	<b>Isoterma de adsorção</b>	<b>Cinética de adsorção</b>	<b>Cinética de Dessorção</b>
Lignina (g/L)	5	1	5
Pb(II) (mg/L)	30 - 500	185	-
pH	5	5,0	-
Temperatura (°C)	25	25	25
Tempo (min)	1440	1440	5 – 60
HNO <sub>3</sub> (%)	-	-	0,05 – 5,0
CaCl <sub>2</sub> (mM)	-	-	5 - 100
MgSO <sub>4</sub> (mM)	-	-	10 e 100

#### **4.5 Ciclos de Regeneração**

Nessa etapa, foi realizado um estudo para a execução de três ciclos de dessorção, utilizando soluções de HNO<sub>3</sub> 0,05% e CaCl<sub>2</sub> na concentração molar de 100mM.

Nos experimentos, a amostra de lignina saturada foi colocada em contato com a solução contendo o agente de regeneração por 1 hora. Após esse momento, o conteúdo foi centrifugado a

5000 rpm de rotação e o sobrenadante enviado para análise de Pb(II). A lignina presente no fundo dos tubos tipo Falcon foi colocada, novamente, junto ao agente regenerante.

Por fim, encerrado o terceiro ciclo, a lignina foi avaliada através de sua capacidade adsortiva após os três ciclos de regeneração com solução de Pb(II) na concentração de 100mg/L.

## 5. Resultados e discussão

### 5.1 Análise granulométrica

Para a escolha da amostra de lignina mais adequada aos testes em batelada, foi realizada a caracterização das amostras conforme a granulometria e FTIR (Figuras 15 e 16). As amostras A, B, C e D correspondem à Lignina Kraft, Lignina Kraft Oxidada, Lignina Kraft Micronizada e Lignina Kraft, respectivamente.

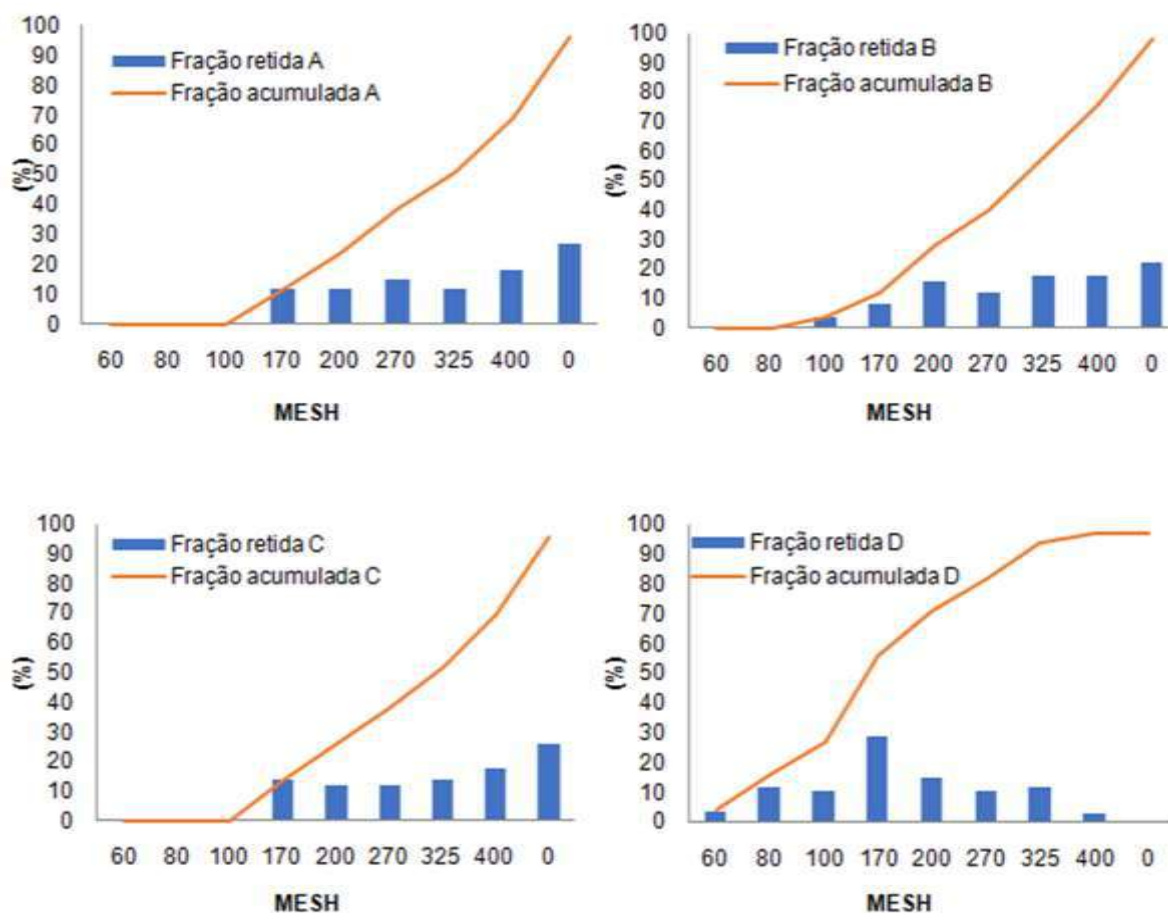


Figura 15. Análise Granulométrica da lignina: a fração retida e fração acumulada das amostras de lignina recebidas em 29/10/16 (A); 09/01/17 (B); 27/09/17(C); e 17/11/17 (D).

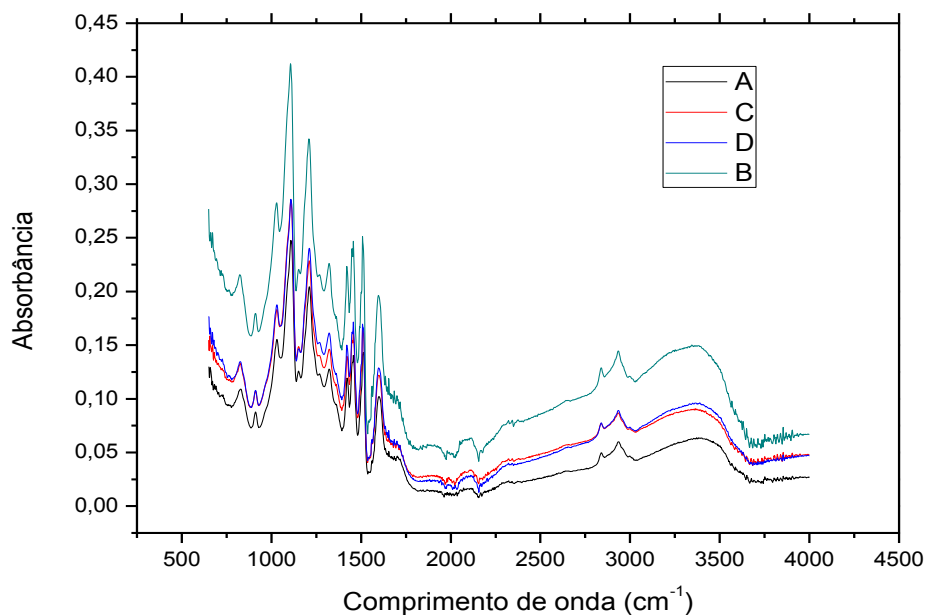


Figura 16. Espectro de FTIR para as amostras de lignina recebidas em 29/10/16 (A); 09/01/17 (B); 27/09/17(C); e 17/11/17 (D).

Os resultados das análises granulométricas comparativas, expressos pelos gráficos, descrevem a condição em que se encontram as partículas de lignina. De acordo com a Figura 9, as partículas se mostram finas em sua maioria. A única exceção é a amostra D, que apresenta condições ligeiramente diferentes tanto em porcentagem retida quanto em número de peneira na escala Mesh. A condição das partículas finas pode ser favorável ao fenômeno da adsorção, devido à maior área superficial disponível da lignina. Nesse sentido, a amostra C foi a selecionada para os testes em batelada.

Além disso, pela análise de FTIR (Figura 10) pode-se perceber que todas as amostras de lignina apresentam semelhantes estruturas e comparando com o estudo de Guo, Zhang e Shan (2007) a respeito da lignina caracterizada, é importante observar que a existência de uma banda larga a cerca de  $3.400\text{cm}^{-1}$ , característico das vibrações de estiramento dos grupos hidroxila. Os picos a  $2900$  e  $2800\text{cm}^{-1}$  estão sugerindo predominantemente o estiramento C-H em grupos metilo e metileno das ramificações e grupos aromáticos de metoxila. Os ressaltos em aproximadamente  $1.700$  e  $1.600\text{cm}^{-1}$  são provenientes de alongamentos conjugados de carboxila e carbonila. Os três picos fortes a aproximadamente  $1.600$ ,  $1.500$  e  $1.400\text{cm}^{-1}$  poderiam ser atribuídos a vibrações estruturais aromáticas típicas. A absorção a  $1460\text{cm}^{-1}$  indica vibrações do grupo metil aromático.

Por fim, os picos em 1300 e 1200  $\text{cm}^{-1}$ , representam o estiramento do anel siringil C – O. Os picos em 1100 e 1000  $\text{cm}^{-1}$  indicam ainda a presença de unidades de siringil. Logo, existe semelhança do espectro ao trabalho de caracterização realizado por Guo, Zhang & Shan (2007).

## 5.2 Cinética de Adsorção de Pb(II) em Lignina

A cinética de adsorção está representada graficamente na Figura 17, que descreve o melhor ajuste da curva para os pontos experimentais obtidos durante as atividades realizadas. A equação que descreve a curva experimental da Figura 17 está representada na Equação 20, sendo esta equação, a forma linearizada da curva da Figura 17 e que a Equação 21 descreve exatamente a equação da cinética pseudo-segunda ordem, correspondendo a Equação 20.

$$y = 0,0387 \cdot x - 0,0002 \quad R^2 = 0,9923 \quad (20)$$

(21)

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k \cdot q_e^2}$$

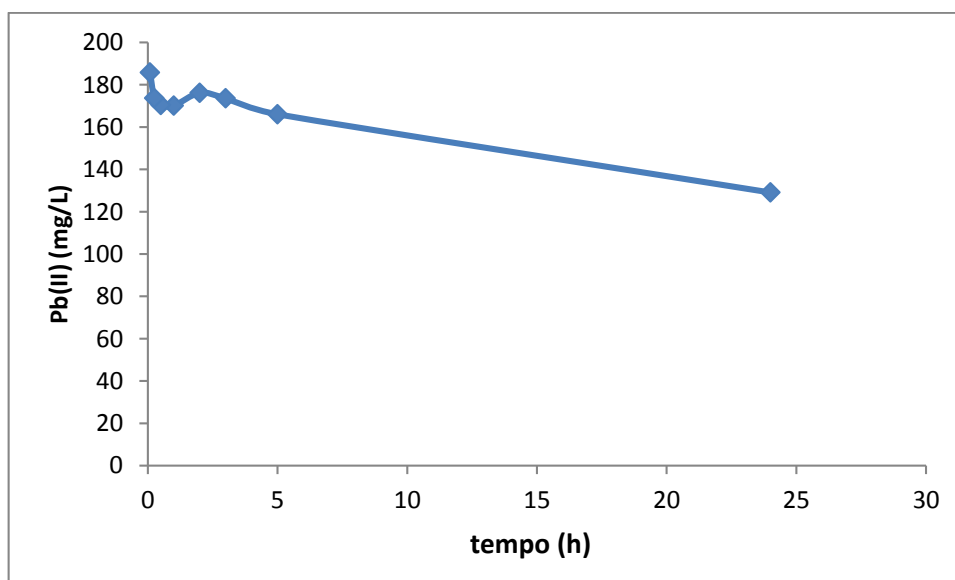


Figura 17. Descrição gráfica da cinética de adsorção de Pb(II) 1g/L de lignina em pH igual a 5,0.

Através da construção da curva de adsorção pôde-se obter a capacidade adsorptiva de 31,95 mg/g, a constante cinética (k) igual a 0,2 e a velocidade inicial ( $V_0$ ) de 0,2795 mmol/g/min.

Nos primeiros instantes, houve uma queda pronunciada da concentração de íons Pb(II). Isto se deve à imediata resposta referente ao fenômeno adsorptivo do íon metálico na superfície da lignina. Logo em seguida, ocorre um aumento na concentração de Pb(II), justificado pelo compartilhamento excessivo dos íons metálicos a ponto de se configurar uma competição destes durante a ocorrência do fenômeno adsorptivo. Nos minutos seguintes é notável uma queda gradual da concentração de íons Pb(II). Logo, o modelo que se adequou melhor no ajuste da curva foi para a cinética de pseudo-segunda ordem.

É importante salientar que no caso adsorptivo químico, a etapa controladora do processo, está envolvida na troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, resultando em uma reação química. Isso resulta essencialmente numa nova ligação química e, portanto, bem mais forte que no caso da fisissorção. Isto deixa claro que a adsorção química é altamente específica e nem todas as superfícies sólidas possuem sítios ativos capazes de adsorver quimicamente o adsorvato. Deve-se ressaltar que nem todas as moléculas presentes no fluido podem ser adsorvidas quimicamente, somente aquelas capazes de se ligar ao sítio ativo (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

No caso da cinética em questão, o modelo de pseudo-segunda ordem assume que a diferença entre a concentração da fase sólida em qualquer tempo e a concentração da fase sólida no equilíbrio, é a força motriz da adsorção e a taxa de adsorção global é o quadrado da força motriz. Neste caso da cinética de pseudo-segunda ordem, supõe-se que a capacidade de sorção é proporcional ao número de locais ativos ocupados no adsorvente (HO e MCKAY, 1998).

Os parâmetros cinéticos foram calculados a partir do modelo de pseudo-segunda ordem, pois apresentaram um ajuste melhor do que o modelo de pseudo-primeira ordem. Assim, pode-se dizer que a quimissorção foi a etapa limitante da taxa de sorção (HO e MCKAY, 1998). Ou seja, a adsorção do Pb(II) na lignina independe do tamanho da partícula e da vazão de operação. Ela dependerá somente da concentração do adsorvato na solução e da temperatura.



### 5.3 Isoterma de adsorção

Para a análise da isoterma de adsorção, a Figura 18 descreve a curva obtida experimentalmente.

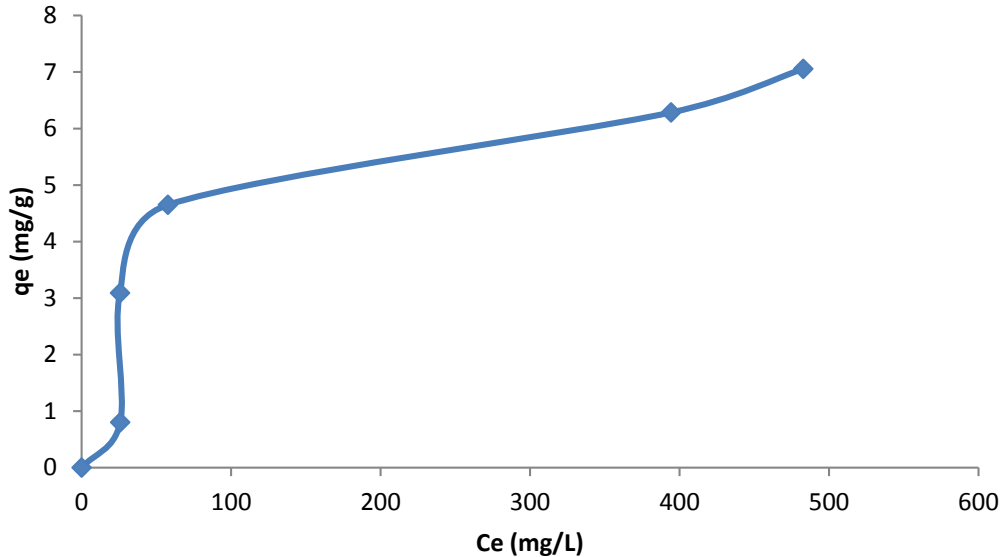


Figura 18. Isoterma de adsorção construída sendo o Pb(II) o adsorvato e a Lignina Kraft o adsorvente nas condições de concentração para o Pb(II) de 30 – 500mg/L e para a Lignina Kraft de 5g/L.

É importante afirmar que, interpretativamente, do gráfico descrito na Figura 18, existe uma tendência da curva formada satisfazer as condições do modelo de monocamadas de Langmuir. Neste caso, com a utilização da equação descrita para o modelo destacado e com os dados experimentais, obteve-se o valor para a capacidade adsortiva de 7,2mg/L para a amostra de lignina Kraft. Comparativamente, Crist, Martin e Crist (2010) afirmaram que os valores da capacidade adsortiva encontrados para a lignina Kraft era de 69,20mg/g para o Pb(II) sob condições de temperatura na faixa de 70°C, pH igual a 1,5 e tempo máximo de operação de oito horas nos estudos realizados.

Em Zanin, Figueiredo e Carvalho (2009), utilizando sistemas contínuos por carvão ativado com vapor na remoção de Pb(II), avaliou-se a capacidade de retenção de chumbo(II), com concentração inicial de 100mg/L presente em meio aquoso por dois carvões ativados brasileiros, produtos estes comerciais fornecidos por empresas brasileiras. Os resultados indicaram que o equilíbrio foi atingido nos primeiros 5 min de contato entre o adsorvente e o efluente, com uma capacidade máxima de adsorção superior a 69 mg.g-1 para o carvão ativado com vapor da marca CarboActiv V-plus. Estes resultados, aliados à capacidade de dessorção do metal adsorvido, permitiram prever a possibilidade de utilização deste carvão em sistemas contínuos, nos quais o

material é testado em colunas de adsorção, efetuando-se ciclos de adsorção/dessorção consecutivos. É importante esclarecer que as condições experimentais para o estudo descrito foram temperatura ambiente (~25 °C) e pH da solução em torno de 5,5.

Pimentel *et al.*(2006) usaram um tipo de material de baixo custo para remoção de metais pesados em águas residuais, objetivando substituir o carvão ativado. Neste caso, o xisto retornado (XR), um rejeito sólido da transformação térmica do xisto oleífero, foi caracterizado com o objetivo de utilizá-lo como adsorvente para remoção de metais pesados. O aproveitamento desse rejeito é de grande interesse, uma vez que o Brasil possui a segunda maior reserva mundial de xisto oleífero. Os estudos de adsorção de  $Pb^{2+}$  pelo método de banho finito, que é realizado variando-se a massa de adsorvato em relação a uma massa fixa de adsorvente, com o objetivo de se determinar a cinética do processo e a isoterma de adsorção, foram realizados. A remoção do  $Pb^{2+}$  foi superior a 85% em pH ideal de 5,0 e tempo de equilíbrio de até 7 h. Foi alcançado um máximo de remoção em 1,4 g de XR por solução de chumbo 200 mg/L.

Portanto, os experimentos realizados neste trabalho mostram através dos resultados dos estudos citados, a competitividade dos outros adsorventes frente à lignina estudada.

#### **5.4 Cinética de dessorção**

Para a análise das cinéticas de dessorção, foi possível evidenciar que a metodologia utilizada foi eficiente para a análise. Neste caso, a centrifugação foi imprescindível para a remoção de Pb(II) não adsorvido e que se encontrava no meio reacional. O sobrenadante da primeira centrifugação apresentou 472,9mg/L. Já na segunda centrifugação, após lavagem com água Milli-Q, a concentração foi de 8,0mg/L.

Portanto, para a saturação da lignina, obteve-se uma capacidade adsorptiva de 54,8 mg/g, com 4g/L e 700 mg/L de Pb(II). Após a saturação foram realizados testes de dessorção em batelada.

A Figura 19 a seguir descreve a cinética de dessorção para as diferentes condições das soluções regenerantes testadas nas diferentes concentrações apresentadas.

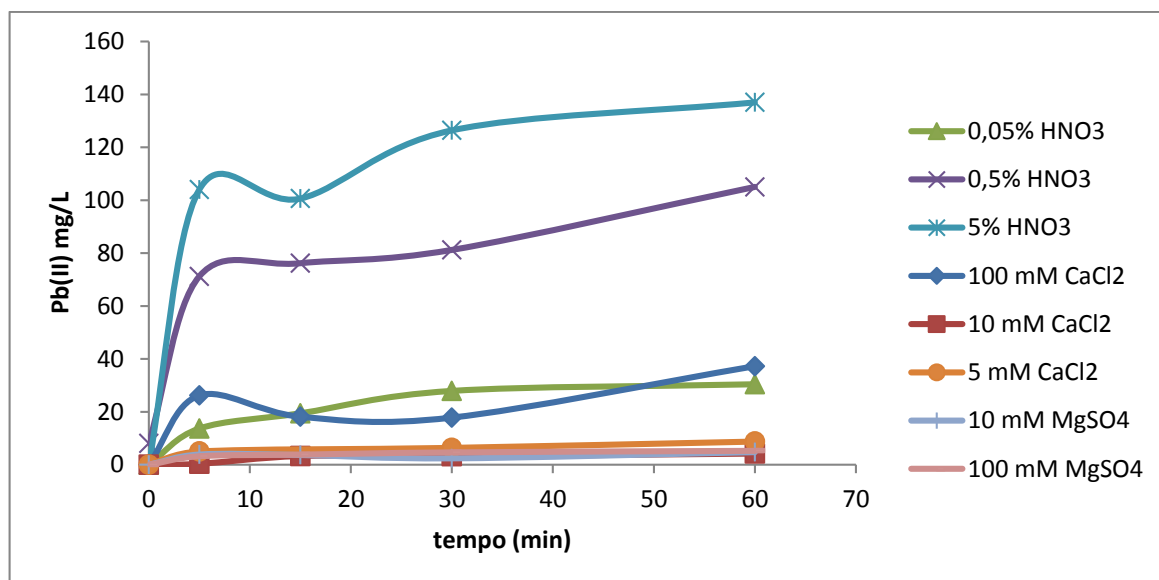


Figura 19. Cinética de dessorção de Pb(II) com 0,05, 0,5 e 5,0 % de HNO<sub>3</sub>; 5, 10 e 100 mM de CaCl<sub>2</sub>; 10 e 100 mM de MgSO<sub>4</sub>, respectivamente, com 5 g/L lignina saturada.

Na Figura 19, para o gráfico construído, pode haver a desconsideração das isotermas construídas para o CaCl<sub>2</sub> e para o MgSO<sub>4</sub>, pois tais regenerantes não atingem a superfície da lignina satisfatoriamente. Isto se deve a um processo de troca iônica com baixa capacidade de troca, pois de acordo com Guo *et al.* (2008), as ligações entre a lignina e o Pb(II) são mais estáveis, tornando ainda mais claro o fenômeno da quimissorção, se comparado à fisissorção e atingem o equilíbrio de adsorção mais facilmente, dificultando, assim, a dessorção.

O HNO<sub>3</sub>, ao contrário, atinge tal objetivo em virtude da afinidade dos íons H<sup>+</sup> aos grupos alcoólicos na superfície da lignina, que, a partir desse instante, encontra-se mais ionizada. Ionização esta, causadora da substituição protônica na superfície da lignina do Pb<sup>2+</sup> pelo H<sup>+</sup>. É importante frisar que a presença de ânions NO<sub>3</sub><sup>-</sup> favorece o equilíbrio de cargas em solução, principalmente devido ao aumento de íons Pb(II).

De acordo com Wu *et al.*(2012), em valores de pH mais baixos, os índices de remoção são pequenos, porque sob forte solução ácida, íons de hidrogênio competem com o cátion metálico pelos sítios ativos do biossorbente e lembrando que, como cita Guo *et al.* (2008), em pH baixo, os metais existem como íons livres predominantemente no estado aquoso.

Para a quantidade de agentes regenerantes presentes, a Figura 19 evidencia também que quanto maior é a quantidade de agentes regenerantes em termos de concentração, maior será a remoção de Pb(II), principalmente para os regenerantes mais eficientes como o HNO<sub>3</sub>, que apresenta mais

afinidade pelos sítios ativos da lignina, correspondendo satisfatoriamente o princípio estequiométrico.

No caso do  $MgSO_4$ , não houve aumento na remoção conforme o aumento da concentração. Isto se deve à remota ocorrência da troca iônica com o  $Pb(II)$ . Lembrando que nos sítios fenólicos e carboxílicos da superfície da lignina, a maior afinidade pelo íon  $Pb(II)$  dificulta a substituição pelo íon  $Mg(II)$ , devido à baixa afinidade da lignina a este íon. Além disso, o  $CaCl_2$  começou a ser efetivo para concentrações maiores que 10 mM, contudo o aumento para 100 mM não afetou a recuperação do chumbo, apesar da possibilidade de troca iônica entre o  $Pb(II)$  e o  $Ca(II)$ , conforme descrito na Equação 18. Pois mesmo com o efeito regenerativo do  $CaCl_2$ , os sítios ativos existentes favorecem a ocupação do  $Pb(II)$  nos mesmos frente ao íon  $Ca(II)$ , cuja ocupação nos sítios da superfície da lignina ocorre de forma mais fraca.

Na análise do modelo cinético de dessorção, a Tabela 5 estabelece as condições dos parâmetros necessários, para estruturar as equações da cinética de dessorção. É importante observar que a capacidade de dessorção do  $HNO_3$  é significativamente maior frente aos outros agentes regenerantes, mostrando, assim, sua eficiência.

Tabela 5. Modelo cinético de dessorção para 0,05, 0,5 e 5,0 %  $HNO_3$ ; 5, 10 e 100 mM de  $CaCl_2$ ; 10 e 100 mM de  $MgSO_4$  em 5 g/L Lignina.

Agente de regeneração	Concentração	$q_e$ (mg/g)	k	$V_o$ (mmol/g/min)	Equação
$HNO_3$ (%)	5	27,9	0,02	0,0165	$y=0,0358x+0,0849$
	0,5	21,6	0,01	0,0077	$y=0,0463+0,1824$
	0,05	6,5	0,03	0,0018	$y=0,1544+0,7878$
$CaCl_2$ (mM)	100	3,5	0,40	0,0067	$y=0,2868+0,2078$
	10	0,9	0,33	0,0003	$y=1,1744+4,1944$
	5	0,8	1,53	0,0015	$y=1,1836+0,9139$
$MgSO_4$ (mM)	100	1,1	0,29	0,0005	$y=0,9263+2,9335$
	10	1,0	0,58	0,0008	$y=1,0276+1,82$

Comparando o modelo cinético de dessorção da lignina com o adotado por Zaragoza *et al.* (2011), é observado que neste, a dessorção é realizada por meio de seis a sete extrações sequenciais com 100 mM  $Ca(NO_3)_2$ , o vermicomposto e o esterco mostraram melhor capacidade de retenção de  $Pb(II)$  adsorvido em relação aos resíduos de café. O processo foi muito lento comparado com adsorção e a equação de pseudo-primeira ordem não se encaixa bem com os dados experimentais. Logo, os valores de  $R^2$  não são satisfatórios e a estimativa a partir do modelo não é em boa concordância com os valores experimentais  $q_e$ . Como resultado disso, a cinética

pseudo-primeira ordem não é adequada para modelagem da cinética da dessorção de Pb(II) em resíduos orgânicos.

Portanto, a equação de pseudo-segunda ordem descreveu adequadamente a dessorção de Pb(II) em todos os materiais testados com  $R^2$  em torno de 1 e capacidade de adsorção,  $q_e$  elevada.

Sendo assim, comprova-se a semelhança entre os dois trabalhos, em termos de estudo cinético.

### 5.5 Ciclos de dessorção para ensaios em batelada

Nos ciclos de dessorção para os ensaios realizados, a Figura 20 mostra os três ciclos de dessorção utilizando o  $\text{HNO}_3$  e o  $\text{CaCl}_2$  como agentes regenerantes (os ensaios com  $\text{MgSO}_4$  foram descartados pois apresentou baixo rendimento na reação de dessorção).

Observa-se no primeiro ciclo, a melhor resposta do  $\text{CaCl}_2$  como agente regenerante em virtude da maior concentração de agente regenerante e sua função de reativar os sítios carboxílicos e fenólicos na superfície da lignina. Nos ciclos seguintes, o  $\text{HNO}_3$  retoma a condição que justifica a preferência como agente regenerante pela maior afinidade aos sítios ativos da lignina.

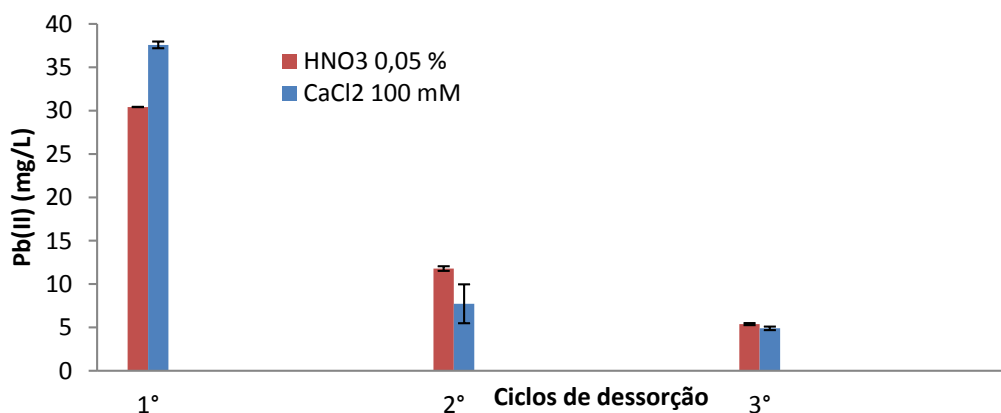


Figura 20. Primeiro, segundo e terceiro ciclos de dessorção no sistema em batelada.

Para a análise da capacidade adsortiva antes e após os ciclos de dessorção, a Figura 21 mostra que os agentes regenerantes melhoram a condição do adsorvente em termos da capacidade adsortiva. Porém, para Berrima *et al.* (2016) o  $\text{HNO}_3$  apresenta uma mais baixa eficiência pela formação da solução ácida para liberar os íons metálicos adsorvidos e, presumivelmente, o resultado é uma alta capacidade de ligação dos sítios superficiais iônicos e ácidos via interação de ligação eletrostática. Para o  $\text{CaCl}_2$ , a afinidade é menos intensa, promovendo, assim, a capacidade adsortiva, por troca iônica, pois os sítios da lignina encontram-se mais ativos na nova condição de equilíbrio.

Comparando a capacidade adsorptiva da lignina pura com a obtida nos ensaios de isotermas, o valor de 7,2mg/g para a lignina pura em relação às capacidades adsorptivas da lignina após o uso dos agentes regenerantes: CaCl<sub>2</sub> e HNO<sub>3</sub>, que foi de 12,896mg/g e 11,417mg/g, respectivamente, mostra a importância dos ciclos de dessorção, pois a ocorrência dos mesmos foi capaz de proporcionar uma melhor condição da lignina para a captação de metais pesados pela ativação dos sítios carboxílicos e fenólicos na superfície da mesma. Crist, Martin e Crist (2005), afirmaram a possibilidade dos ciclos de dessorção com o uso de agentes como o CaCl<sub>2</sub>, para a regeneração e ativação dos sítios da lignina.

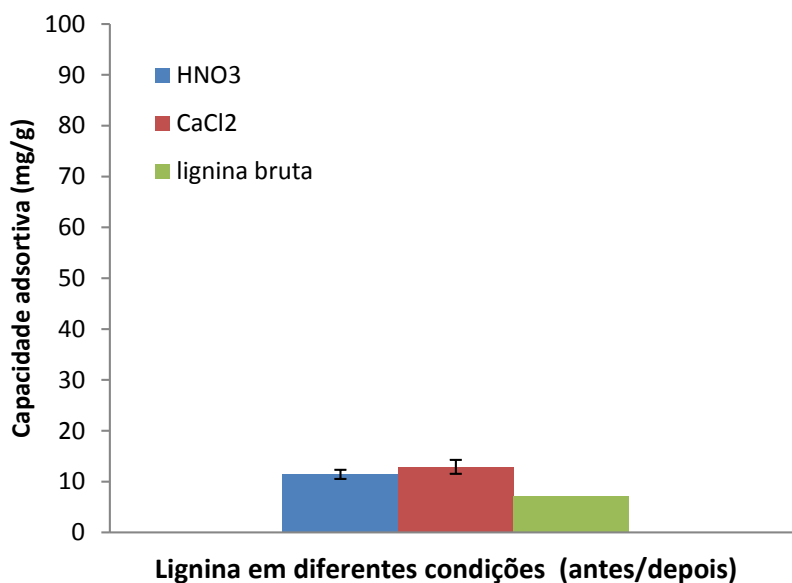


Figura 21. Capacidade adsorptiva da lignina antes e após os três ciclos de dessorção no sistema de batelada, com HNO<sub>3</sub> e CaCl<sub>2</sub>.

### 5.6 Análise de Espectroscopia de Infravermelhos com Transformada de Fourier (FTIR)

Para a análise de Espectroscopia de Infravermelhos com Transformada de Fourier (FTIR), nota-se que, para fins de caracterização da lignina, tanto da lignina saturada na adsorção, quanto da lignina submetida à dessorção, utilizando como agentes regenerantes o HNO<sub>3</sub> e o CaCl<sub>2</sub>, não houve alterações estruturais, após realizado o estudo comparativo das bandas características de FTIR. Este fato é comprovado nas Figuras 22 e 23 e reforça a possibilidade da viabilidade do processo em batelada.

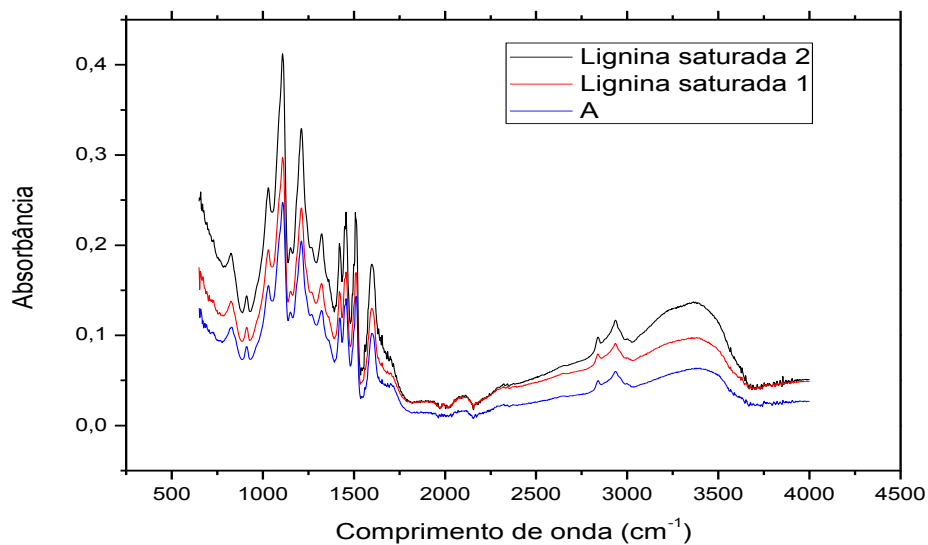


Figura 22. Espectro de FTIR das amostras de lignina recebida em 29/10/16 (A) e após sua saturação com Pb(II) (lignina saturada 1 e 2 - duplicata).

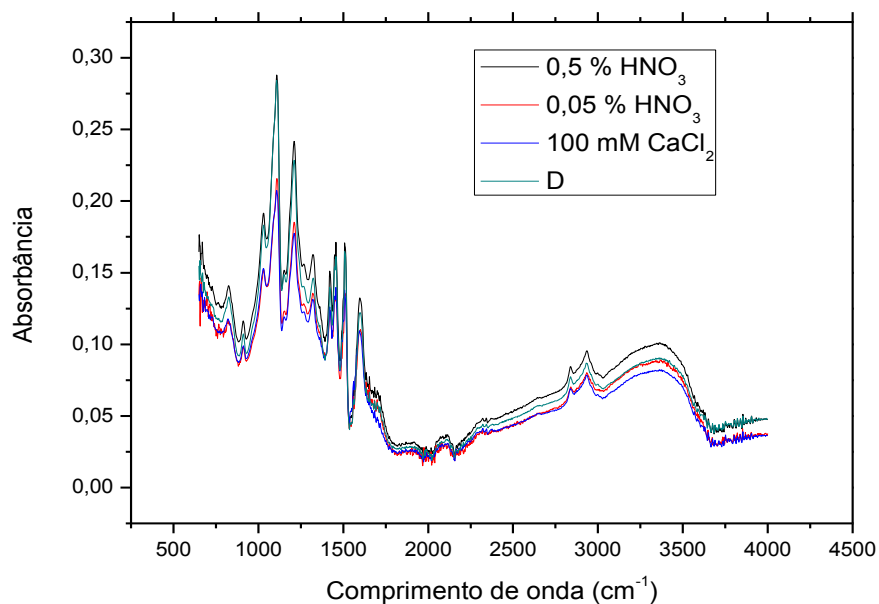


Figura 23. Espectro de FTIR para as amostras de lignina recebida em 17/11/17 (D) e após sua utilização na desorção com 0,5 e 0,05 % de HNO<sub>3</sub> e 100 mM de CaCl<sub>2</sub>.

## 6 Conclusão

Na conclusão do presente estudo, são apresentadas as respostas às atividades realizadas a começar pelos ensaios de adsorção e dessorção de Pb(II) em Lignina Kraft. Nos ensaios, a curva formada pelos pontos experimentais, satisfaz as condições do modelo de monocamadas de Langmuir e o valor para a capacidade adsortiva foi de 7,2mg/L. É importante observar que o modelo de isoterma de Langmuir proporcionou o melhor ajuste para os dados de adsorção frente aos outros modelos propostos.

Na dessorção, havendo a necessidade dos agentes regenerantes HNO<sub>3</sub>, CaCl<sub>2</sub> e MgSO<sub>4</sub>, para a recuperação do Pb(II) e reativação da superfície da lignina, a capacidade de reutilização da lignina se mostrou bem satisfatória com o uso de HNO<sub>3</sub> nas concentrações de 0,05, 0,5 e 5,0 %, mostrando bons resultados em 5,0%. Com CaCl<sub>2</sub> e MgSO<sub>4</sub>, os resultados não se mostraram promissores, com exceção do CaCl<sub>2</sub> na concentração de 100 mM, que teve uma concentração de íons Pb(II) aumentada em 76,50% em relação ao CaCl<sub>2</sub> na concentração de 5mM, por exemplo.

Avaliando as cinéticas de adsorção e dessorção de Pb(II) em Lignina Kraft, na cinética de adsorção, obteve-se para fins de estruturação da equação cinética, os seguintes parâmetros: a capacidade adsortiva de 31,95 mg/g, constante cinética (k) igual a 0,2 e velocidade inicial (V<sub>0</sub>) de 0,2795 mmol/g/min, com R<sup>2</sup> igual a 0,9923. Com isso, o modelo que se adequou melhor no ajuste da curva foi para a cinética de pseudo-segunda ordem.

Na cinética de dessorção, o fenômeno da quimissorção na superfície da lignina se destaca para as diferentes condições das soluções regenerantes testadas nas diferentes concentrações e a equação de pseudo-segunda ordem descreveu adequadamente a dessorção de Pb(II) em todos os materiais testados com R<sup>2</sup> em torno de 1 e q<sub>e</sub> alta.

Entre as soluções regenerantes, para a condução dos testes de dessorção, a desconsideração das isotermas construídas para o CaCl<sub>2</sub> e para o MgSO<sub>4</sub>, pois tais regenerantes não atingem a superfície da lignina, foi o ponto principal para a análise dos regenerantes. Neste caso, a tendência à formação de complexos aliado à fraca interação entre a Ca(II)/Mg(II) e os sítios ativados da superfície da lignina, fazem com que os mesmos sejam desconsiderados. Situação diferente se encontra para o HNO<sub>3</sub> usado como regenerante, que apresenta mais afinidade pelos sítios ativos da lignina, o que responde pelo resultado satisfatório no papel regenerativo da dessorção.

Por fim, na investigação dos ciclos de adsorção/dessorção de Pb(II) em Lignina Kraft, totalizando três ciclos, a melhor resposta do CaCl<sub>2</sub> como agente regenerante ocorre, em virtude da maior concentração como agente regenerante e o papel de reativar da melhor forma os sítios



carboxílicos e fenólicos na superfície da lignina. Nos ciclos seguintes, o HNO<sub>3</sub> retoma a condição de destaque como agente de regeneração. Para a análise da capacidade adsortiva antes e após os ciclos de dessorção, os agentes regenerantes melhoraram a condição do adsorvente em termos da capacidade adsortiva, frente à condição da lignina em seu estado bruto, mostrando, assim, o êxito do processo na reutilização do material recolocado em operação.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDOLALI, A.; GUO, W.; NGO, H.; CHEN, S.; NGUYEN, N.; TUNG, K. (May de 2014). Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: A critical review. *Bioresource Technology*, pp. 57-66.

Accelrys Software Inc; BIOVIA Biological Registration; Databases Overview; <http://accelrys.com/products/collaborative-science/databases/>. Acesso: 04/04/2018.

ADLER, E.; Lignin chemistry—past, present and future; *Wood Science and Technology* September 1977, Volume 11, Issue 3, pp. 169–218.

AL-BALUSHI, K. (2017). Preparation of Activated Carbon from date seeds and evaluation of its Applications. *www.researchgate.net*. Acesso: 20/03/2018.

ANVISA. (2011). *Cartilha sobre Agrotóxicos*.

ATKINS, P.; DE PAULA, J. (2006). *Físico-química*. New York: W. H. Freeman and Company.

ARIEF, V.O.; TRILESTARI, K.; SUNARSO, J.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S., 2008. Recent progress on biosorption of heavy metals from liquids using low cost biosorbents: characterization, biosorption parameters and mechanism studies. *Clean Soil Air Water* 36, pp. 937-962.

ARRUTI A.; FERNÁNDEZ-OLMO I. ; IRABIEN A.; Evaluation of the contribution of local sources to trace metals levels in urban PM2.5 and PM10 in the Cantabria region (Northern Spain). *J Environ Monit.* 8 Jul 2010;

ASHARANI P.V.; LIAN WU Y., GONG Z.; VALIYAVEETIL S., Toxicity of silver nanoparticles in zebrafish models. *Nanotechnology*. 25 Jun 2008;

B. BERRIMA, W. M. (2016). Adsorption of Heavy Metals On Charcoal from Lignin. *Cellulose Chemistry and Technology*.

BAIG, K.S.; DOAN, H.D.; WU, J., 2009. Multicomponent isotherms for biosorption of Ni<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup>. *Desalination* 249, pp. 429-439.

BAKLANOVA, O.; PLAKSIN, G.; DROZDOV, V.; DUPLYAKIN, V. 2003. Preparation of microporous sorbents from cedar nutshells and hydrolytic lignin. *Carbon* 42, pp. 1793–1800.

BAKALÁR, T.; BÚGEL, M.; GAJDOŠOVÁ, L.; Heavy Metal Removal Using Reverse Osmosis; *Acta Montanistica Slovaca*; Ročník 14 (2009), číslo 3, pp. 250-253.

BARBACOVİ, N.; PEREIRA, R. S.; GUTERRES, A. M.; LOCATELLI, D. R. S.; Diagnóstico de resíduos sólidos industriais: Um estudo em indústrias metalomecânicas em um município de médio porte do Rio Grande do Sul. XVII ENGEMA: Encontro Internacional sobre Gestão Empresarial e Meio Ambiente, 2015, São Paulo.

BERRIMA, B.; MAATAR, W.; MORTHA, G.; BOUFI, S.; EL ALOUI, L.; BELGACEM, M. N.; Adsorption of Heavy Metals on Charcoal from Lignin; *Cellulose Chem. Technol.*, 50 (5-6), pp. 701-709 (2016).

BEYERSMANN D.; HARTWIG, A.; Carcinogenic metal compounds: recent insight into molecular and cellular mechanisms; *Arch Toxicol.* Aug 2008;82(8):493-512.

BHATTACHARYA, B. D.; NAYAK, D. C.; SARKAR, S. K.; BISWAS, S. N.; RAKSHIT, D.; AHMED, M. K., 2015. Distribution of dissolved trace metals in coastal regions of Indian Sundarban mangrove wetland: a multivariate approach. *J. Clean. Prod.* 96, 233-243.

Biblioteca Digital del Instituto Latinoamericano de la Comunicación Educativa (ILCE); <[http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/059/htm/sec\\_8.htm](http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/059/htm/sec_8.htm)>

BRADL, H. (2002). *Heavy Metals in the Environment: Origin, Interaction and Remediation Volume 6*. London: Academic Press.

BRUINS, M.; KAPIL, S.; OEHME, F. (March de 2000). Microbial Resistance to Metals in the Environment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, pp. 198-207.

BRUNAUER, S.; EMMETT P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*60:309-19, 1938.

BOYD, R.S., Heavy metal pollutants and chemical ecology: exploring new frontiers, *J Chem Ecol.* Jan 2010.

BULGARIU, L.; BULGARIU, D.; MALUTAN, T.; MACOVEANU, M. (3 de September de 2009). Adsorption of Lead(II) Ions from Aqueous Solution onto Lignin. *Adsorption Science & Technology Vol. 27 No. 4*, pp. 435-445.

CAGNIANT, D.; MAGRI, P.; BIMER, J.; GRUBER, R. (2003). Nitrogen enriched active carbon precursors ammoxidation of carbonaceous materials: cellulose, lignin and pine sawdust.

CARROTT, P.J.M.; CARROTT, M.M.L.R.; MOURÃO, P.A.M., 2006a. Pore size control in activated carbons obtained by pyrolysis under different conditions of chemically

impregnated cork. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 75, pp. 120–127. *In: Proc. Carbon 2003, Oviedo, Spain.*

CARROTT, P.J.M.; MOURÃO, P.A.M.; CARROTT, M.M.L.R., 2006b. Controlling the micropore size of activated carbons for the treatment of fuels and combustion gases. *Appl. Surf. Sci.* 252, pp. 5953–5956.

CASAGRANDE, J.C.; CAMARGO, O.A. Adsorção de fosfato em solo com caráter ácido avaliada por um modelo de complexação de superfície. *R. Bras. Ci. Solo*, 21:353-360, 1997.

CASTELLAN, G. (1986). *Fundamentos de Físico-Química*. Rio de Janeiro: LTC.

CHANG, L.; MAGOS, L.; SUZUKI, T.; *Toxicology of Metals*; CRC Press, Boca Raton, 1996.

CHEN, Q.; TIAN, Y.; LI, P.; YAN, C.; PANG, Y.; ZHENG, L. (18 de October de 2017). Study on Shale Adsorption Equation Based on Monolayer Adsorption, Multilayer Adsorption, and Capillary Condensation. *Journal of Chemistry*.

CHONG, K.H., VOLESKY, B., 1995. Description of two-metal biosorption equilibria by Langmuir-type models. *Biotechnol. Bioeng.* 47, pp. 451-460.

COLLARES, D. (2015). APLICAÇÕES PARA VALORIZAÇÃO DA LIGNINA. *Agroenergia em Revista*, pp. 68-74.

CRINI, G. (January de 2005). Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in Polymer Science*, pp. 38-70.

CRIST, R.; MARTIN, J.; CRIST, D. (2002). Heavy metal uptake by lignin: comparison of biotic ligand models with an ion-exchange process. *Environ. Sci. Technol.* 36, pp. 1485–1490.

CRIST, D.R., CRIST, R.H., MARTIN, J.R., 2003. A new process for toxic metal uptake by a kraft Lignin. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 78, pp. 199–202.

CRIST, R.; MARTIN, J.; CRIST, D. (2004). Use of a Novel Formulation of Kraft Lignin for Toxic Metal Removal from Process Waters. *Separation Science and Technology*. Department of Chemistry, Georgetown University, Washington, DC, 20057, USA; Published online: 08 Jul 2010.

DA'NA, E.; SAYARI, A. (2011). "Optimization of copper removal efficiency by adsorption on amine-modified SBA-15: Experimental design methodology," *Chemical Engineering Journal* 167(1), 91-98.

DAVIS, T.A.; VOLESKY, B.; VIEIRA, R.H.S.F., 2000. Sargassum seaweed as biosorbent for heavy metals. *Water Res.* 34, pp.4270-4278.

DAVIS, T.; VOLESKY, B.; MUCCI, A. (November de 2003). A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Res.*, pp. 4311-4330.

DEMIRBAS, A.; Adsorption of lead and cadmium ions in aqueous solutions onto modified lignin from alkali glycerol delignification; *Journal of Hazardous Materials B109* (2004); pp. 221–226.

DIDONA, L. D., *Analytical chemistry*. – 1992: New York.

DUFFUS, J. H., 2002. “Heavy Metals”— A meaningless term? (IUPAC Technical Report). IUPAC Technical Report, pp. 793-807.

ECKENFELDER JR., W.; *Industrial Water Pollution Control*; Publisher: McGraw-Hill Science/Engineering/Math; 3 edition (September 29, 1999).

EVORA, M. C.; GONÇALEZ, O. L.; DUTRA, R. C. L., DINIZ, M. F.; WIEBECK, H.; SILVA; Comparação de Técnicas FTIR de Transmissão, Reflexão e Fotoacústica na Análise de Poliamida-6, Reciclada e Irradiada; *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 12, nº 1, p. 60-68, 2002.

FERDOUS, D.; DALAI, A.; BEJ, S.,; THRING, R. (2002). Pyrolysis of lignins: experimental and kinetics studies. *Energy Fuels 16*, pp. 1405–1412.

FERGUSSON, J. E. (December de 1990). *The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects*.

FIERRO, V.; TORNÉ-FERNÁNDEZ, V.; MONTANÉ, D.,; CELZARD, A. (2005). Study of the decomposition of kraft lignin impregnated with orthophosphoric acid. *Thermochim. Acta 433*, pp. 142–148.

FU, F.; WANG, Q., 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *J. Environ. Manag.* 92, pp.407-418.

FUENTES, S., & DIAZ, G. (1997). *Catalizadores la piedra filosofal del siglo XX*. México, D.F.: FONDO DE CULTURA ECONÓMICA.

GHOSH, P. (2013). Adsorption at Fluid–Solid Interfaces. In: NPTEL, *Interfacial Engineering*. Guwahati - India: IITs and IISc.

GIMBERT, F.; VIJVER, M. G.; COEURDASSIER, M.; SCHEIFLER, R.; PEIJNENBURG, W. J. G. M.; BADOT, P.-M.; VAUFLEURY, A.; How Subcellular Partitioning Can Help to Understand Heavy Metal Accumulation and Elimination Kinetics in Snails; *Environmental Toxicology & Chemistry*; Vol. 27 (6): 1284-1292; June; 2008;

GONÇALVES, B. O.; AVELAR, F. G.; BEIJO, L. A.; Propriedades matemáticas e estatísticas das isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich e do método de Gauss-Newton, 2013.

GONÇALVES, M. S.; BETTIN, J. P.; SILVA JUNIOR, L. C. S.; SAMPAIO, S. C.; DAL BOSCO, T. C.; Adequação dos modelos de Langmuir e Freundlich na adsorção de Cobre em solo argiloso do Sul do Brasil; Holos, Ago 2013.

GOSSELINK, R.; DE JONG, E.; GURAN, B.; ABÄCHERLI, A. (2004). Coordination network for network-standardisation, production and application adapted to market requirements (EUROLIGNIN). *Ind. Crops Prod.*, pp. 121-129.

GOYER, R. A.; CLARKSON, T. W. Toxic effects of metals. New York: MacGrall-Hill, 2001.

GUO, X.; ZHANG, S.; SHAN, X.; Adsorption of metal ions on lignin, *Journal of Hazardous Materials*; Volume 151, Issue 1, 28 February 2008, Pages 134-142.

HAYNES, W. M., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 13th Edition, 2012, CRC Press Inc., Boca Raton, FL.

HAMELINK JL, L. P. (1994). *Bioavailability: Physical, Chemical, and Biological Interactions*. Boca Raton, FL: CRC Press Inc.

HAMMAINI, A.; GONZALEZ, F.; BALLESTER, A.; BLÁZQUEZ, M.L.; MUÑOZ, J.A., 2007. Biosorption of heavy metals by activated sludge and their desorption characteristics. *J. Environ. Manag.* 84, pp. 419-426.

HAYASHI, J.; MUROYAMA, K.; GOMES, V.; WATKINSON, A. (2002). Fractal dimensions of activated carbon prepared from lignin by chemical activation. *Carbon* 40, pp. 630–632.

HE, J.; CHEN, J. (May de 2014). A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: materials, performances, chemistry, and modeling simulation. *Bioresour. Technol.*, pp. 67-78.

HE, Z.; YANG, X.; STOFFELLA; PJ. (24 de October de 2005). Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. *J Trace Elem Med Biol.*, pp. 125–140.

HERMANSON, M. H., 1991. Chronology and sources of anthropogenic trace metals in sediments from small, shallow arctic lakes. *Environ. Sci. Technol.* 25, pp. 2059-2064.

HERAWATI, N.; SUZUKI, S.; HAYASHI K.; RIVAI IF; KOYAMA H.; Cadmium, copper, and zinc levels in rice and soil of Japan, Indonesia, and China by soil type. *Bull Environ Contam Toxicol.* Jan 2000;

HINES, A. L.; MADDOX, R. N.; MASS TRANSFER: Fundamentals and Applications; ©1985; Prentice Hall, New Jersey.

HO, Y.; WASE, D.; FORSTER, C. (1996a). *Environ. Technol.* 17, 71.

HO, Y.S.; MCKAY, G. (1998) Sorption of Dye from Aqueous Solution by Peat. *Chemical Engineering Journal*, 70, pp. 115-124.

HO, Y.S.; WASE, D.A.J.; FORSTER, C.F. (1996b) *Water SA* 22, 219.

HON, D.N.-S., 1996. *Chemical Modification of Lignocellulosic Materials*. Marcel Dekker, Inc., New York.

ISHIKAWA, S.-I.; SUYAMA, K.; ARIHARA, K.; ITOH, M., 2002. Uptake and recovery of gold ions from electroplating wastes using eggshell membrane. *Bioresour. Technol.* 81, 201-206.

JAKAB, E.; FAIX, O.; TILL, F. (1997). Thermal decomposition of milled wood lignins studied by thermogravimetry/mass spectrometry. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 40–41, pp. 171–186.

JOHAL, M. S.; JOHNSON, L. E.; *Understanding Nanomaterials*; CRC Press, 2018, Boca Raton, USA.

JR., W. W. (1999). *Industrial Water Pollution Control*. McGraw-Hill .

KABATA- PENDIA, A. (2001). *Trace Elements in Soils and Plants*. Boca Raton, FL: CRC Press.

KAPOOR, A.; VIRARAGHAVAN, T. (1995). Fungal biosorption-an alternative treatment option for heavy metal bearing wastewaters: a review. *Bioresource Technology*, pp. 195-206.

KARTHIKA, T., THIRUNAVUKKARASU, A. & RAMESH, S.; Biosorption of Copper from Aqueous Solutions Using *Tridax procumbens*; *Recent Research in Science and Technology: Biotechnology*, Vol. 2, no. 3, June 2010.

KHEZAMI, L.; CHETOUANI, A.; TAOUK, B.; CAPART, R. (2005). Powder Technology. *Production and characterisation of activated carbon from wood components in powder: cellulose, lignin, xylan.*, pp. 48–56.

KIIIÇ, M.; KESKIN, M.E.; MAZLUM, S.; MAZLUM, N., 2008. Hg(II) and Pb(II) adsorption on activated sludge biomass: effective biosorption mechanism. *Int. J. Min. Proc.* 87, pp. 1-8.

KRATOCHVIL, D.; VOLESKY, B., 1998. Advances in the biosorption of heavy metals. *TIBTECH* 16, pp. 291-300.

KUMAR, S.K.; DAHMAS, H.-U.; WON, E.-J.; LEE, J.-S.; SHIN, K.-H., 2015. Microalgae - A promising tool for heavy metal remediation. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 113, pp. 329-352.

KURNIAWAN, T.; CHAN, G.; LO, W.-H.; BABEL, S. (1 de Maio de 2006). Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chemical Engineering Journal*, pp. 83-98.

KUYUCAK, N.; VOLESKY, B., 1989. Desorption of cobalt-laden algal biosorbent. *Biotechnol. Bioeng.* 33, pp. 815-822.

KUZNETSOV, B.; SHCHIPKO, M. (1995). The conversion of wood lignin to char materials in a fluidised bed of Al–Cu–Cr oxide catalysts. *Bioresour. Technol.*52, pp. 13–19.

LALVANI, S.B.; WILTOWSKI, T.S.; MURPHY, D.; LALVANI, L.S., 1997. Metal removal from process water by lignin. *Environ. Technol.* 18, pp. 1163–1168.

LANGMUIR, I. (September de 1917). *J. Am. Chem. Soc. . The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. II. Liquids*, pp. 1848-1906.

LIMA, A. C. (2009). Adsorção de ânions presente em efluente usando pó da casca de coco verde modificado. <[http://www.teses.ufc.br/tde\\_busca/arquivo.php?codArquivo=3832](http://www.teses.ufc.br/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=3832)>, p. 90.

LINHARES, L. A.; FILHO, F. B.; BELLIS, V. M.; DOS SANTOS, E. A.; IANHEZ, R. (Março de 2009). Utilização dos modelos de Langmuir e de Freundlich na adsorção de cobre e zinco em solos Brasileiros . *Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química, Universidade Federal de Minas.*

LIU, J. H.; RATHINAM, B.;CHIEN, C.C.; CHEN, B.C., 2013a;Tetrahedron., 69, pp. 235–241.

LIU, X., ZHU, H., QIN, C., ZHOU, J., ZHAO, J.R., WHANG, S.; Adsorption of Heavy Metal Ion from Aqueous Single Metal Solution by Aminated Epoxy-Lignin, 2013b; *BioResources*8(2), pp. 2257-2269.

LORA, J. H.; GLASSER, W. G. Recent Industrial Applications of Lignin: A Sustainable Alternative to Nonrenewable Materials; *Journal of Polymers and the Environment* April 2002, Volume 10, Issue 1–2, pp. 39–48.

LOPES, W. A.; FASCIO, M.; Esquema para Interpretação de Espectros de Substâncias Orgânicas na Região do Infravermelho. *Quim. Nova*, Vol. 27, No. 4, 670-673, 2004.

LUCH, A. (2012). *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology*. New York: Springer.

MAESTRI, E.; MARMIROLI, M.; VISIOLI, G.; MARMIROLI, N.; Metal tolerance and hyperaccumulation: Costs and trade-offs between traits and environment; *Environmental and Experimental Botany* 68(1):1-13; March 2010.

MALIK, A., 2004. Metal bioremediation through growing cells. *Environ. Int.* 30, pp. 261-278.

- MARQUES, M. (2017). *Lignina*. Lisboa: <koow.net>. Acesso: 15/03/2018.
- MASEL, R. I. (1996). *Principles of Adsorption and Reaction on solid Surfaces*. New York: John Wiley & Sons.
- MASSCHELEIN, W. J. (1992). *Unit Processes in Drinking Water Treatment*. New York: CRC Press.
- MATA, Y.N.; BLÁZQUEZ, M.L.; BALLESTER, A.; GONZÁLEZ, F.; MUÑOZ, J.A., 2009. Sugar-beet pulp pectin gels as biosorbent for heavy metals: preparation and determination of biosorption and desorption characteristics. *Chem. Eng. J.* 150, pp. 289-301.
- MATOS, G.D., ARRUDA, M.A.Z., 2003. Vermicompost as a natural adsorbent for removing metal ions from laboratory effluents. *Process Biochem.* 39, pp.81-88.
- MAVROPOULOS, Elena. A hidroxiapatita como removedora de chumbo. 1999. p. 105. Tese (Mestrado em Saúde Pública) –Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública, Toxicologia, São Paulo.
- MENG, F.G.; CHAE, S.R.; SHIN, H.S.; YANG, F.L.; ZHOU, Z.B., 2012. Recent advances in membrane bioreactors: configuration development, pollutant elimination, and sludge reduction. *Environ. Eng. Sci.* 29, pp. 139-160.
- METCALF, EDDY INC.;TCHOBANOGLIOUS, G.; BURTON, F. L.; STENSEL, H. D.; *Wastewater Engineering Treatment and Reuse* (2003); 北京: Mc Graw Hill.
- MOHAN, S.V.; KARTHIKEYAN, J., 1997. Removal of lignin and tannin colour from aqueous solution by adsorption onto activated charcoal. *Environ. Pollut.* 97, pp. 183–187.
- MOMČILOVIĆ, M.; PURENOVIĆ, M.; BOJIĆ, A.; ZARUBICA, A.; RANĐELOVIĆ, M.; Removal of lead(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto pine coneactivated carbon; *Desalination* 276 (2011); pp. 53–59.
- MUNHOZ, Patrícia Marques. Monitoramento ambiental em região contaminada por chumbo. 2010. 92 p. Tese (Doutorado em Clínica Veterinária) –Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Medicina Veterinária e Zootecnia, São Paulo.
- NASRULLAH, A.; BHAT, AH; ISA, M. H.; Lignin: A sustainable biosorbent for heavy metal adsorption from wastewater, a review; *AIP Conference Proceedings Journal* 1787, 2016;
- NERBITT, C. C.; DAVIS, T. E. (1994). *Miner. Met. Mater. Soc.* 334.
- NIU, C.H.; VOLESKY, B.; CLEIMAN, D., 2007. Biosorption of arsenic(V) with acid-washed crab shells. *Water Res.* 41, pp. 2473-2478.
- NIU, H.; VOLESKY, B., 2003. Characteristics of anionic metal species biosorption with waste crab shells. *Hydrometallurgy* 71, pp. 209-215.



NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C.; Adsorção: Aspectos teóricos e Aplicações ambientais; Imprensa Universitária, 2014, Fortaleza.

NRIAGU, J. (02 de March de 1989). A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature*, pp. 47-49.

O'CONNELL DW, B. C. (Outubro de 2008). Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: a review. *Bioresour Technol.*, pp. 6709-6724.

ORGANIZATION, W. H. (1996). *Trace elements in human nutrition and health*. Switzerland: Geneva.

OYETIBO, G.O.; ISHOLA, S.T.; IKEDA-OHTSUBO, W.; MIYAUCHI, K.; ILORI, M.O.; ENDO, G., 2015. Mercury bioremoval by *Yarrowia* strains isolated from sediments of mercury polluted estuarine water. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 99, pp. 3651-3657.

PACYNA, J.M. & PACYNA, E.P. (1996) Global emissions of mercury to the atmosphere. Emissions from anthropogenic sources. A Report for the Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), June, Oslo.

PARAJULI, D.; KAWAKITA, H.; INOUE, K.; FUNAOKA, M. (2006). "Recovery of gold(III), palladium(II), and platinum(IV) by aminated lignin derivatives," *Industrial and Engineering Chemistry Research* 45(19), pp. 6405-6412.

PATLOLLA, A.K.; BARNES, C.; HACKETT, D.; TCHOUNWOU, P.B.; Potassium dichromate induced cytotoxicity, genotoxicity and oxidative stress in human liver carcinoma (HepG2) cells. *Int J Environ Res Public Health*. 2009 Feb;6(2):643-53.

PERGHER, S. B.; CAOVILO, M.; DETONI, C.; MACHADO, N. R. (2005). Remoção de  $Cu^{2+}$  de soluções aquosas em zeólita NaX: Efeito da Granulometria. *Química Nova*, v. 28, 397-401.

PIMENTEL, P. M. *et al.*, Caracterização e uso de xisto para adsorção de chumbo (II) em solução. *Cerâmica* [online]. 2006, vol.52, n.323, pp.194-199.

PIZZOLATTI, M. G.; CUNHA JR., A.; SZPOGANICZ, B.; DE SOUSA, E.; BRAZ-FILHO, R.; SCHRIPEMA, J.; Flavonóides glicosilados das folhas e flores de *Bauhinia forficata* (Leguminosae); *Quím. Nova* vol.26 n° 4 São Paulo July/Aug. 2003.

POLÍTICA NACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS (PNRS) - Lei nº 12.305 de 2 de Agosto de 2010.

QIN, F.; WEN, B.; SHAN, X.; XIE, Y.; LIU, T.; ZHANG, S., 2006. *Environ. Pollut.* 669.

REGINFO, V. E.; JIMÉNEZ, J. A.; MARÍN, G. C. (19 de Diciembre de 2013). Lignina como Adsorbente de Metales Pesados. *Revista Investigaciones Aplicadas* , pp. 74-85.

ROBERTS, J.C., 1996. *The Chemistry of Paper*. The Royal Society of Chemistry, UK.

RODRÍGUEZ-MIRASOL, J.; CORDERO, T.; RODRÍGUEZ, J. (1993). Activated carbon from CO<sub>2</sub> partial gasification of eucalyptus kraft lignin. *Energy Fuels*, pp. 133-138.

SAEED, A.; IQBAL, M., 2003. Bioremoval of cadmium from aqueous solution by black gram husk (*Cicer arietinum*). *Water Res.* 37, pp. 3472-3480.

SAEED, A.; IQBAL, M.; AKHTAR, M.W., 2005. Removal and recovery of lead(II) from single and multimetal (Cd, Cu, Ni, Zn) solutions by crop milling waste (black gram husk). *J. Hazard. Mater.* B117, pp. 65-73.

SCHONS, E.; Fenômenos Interfaciais: Adsorção, isothermas e filmes monomoleculares (2013). Disponível em: <[https://cetm\\_engminas.catalao.ufg.br/up/596/o/fen\\_int\\_5.pdf](https://cetm_engminas.catalao.ufg.br/up/596/o/fen_int_5.pdf)>. Acesso:25/04/2018.

SHALLARI S.; SCHWARTZ C.; HASKO A.; MOREL J. L.: Heavy metals in soils and plants of serpentine and industrial sites of Albania. *Sci. Total Environ.* 1998.

SHARMA, R.; WOOTEN, J.; BALIGA, V.; LIN, X.; CHAN, W.;HAJALIGOL, M. (2004). Characterisation of chars from pyrolysis of lignin. *Fuel* 83, pp. 1469–1482.

SKOOG, D. A.; LEARY, J. J.; Principles of Instrumental Analysis, Saunders College Publishing, 1992.

SILVA, B. C. E.; TEIXEIRA, J. A. A. B.; Chumbo, Ministério de Minas e Energia/Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). Balanço Nacional Brasileiro. Brasília: SMM, 2011.

SMITH, K. S., BALISTRIERI, L. S., & TODD, A. S. (June de 2015). Applied Geochemistry. *Using biotic ligand models to predict metal toxicity in mineralized systems*, pp. 55-72.

SOARES, E.V.; SOARES, H.M.V.M. (2012). Bioremediation of industrial effluents containing heavy metals using brewing cells of *Saccharomyces cerevisiae* as a green. *Environ. Sci. Poll. Res.* 19,, pp. 1066-1083.

STEPHEN INBARAJ B.; SULOCHANA N.; Use of jackfruit peel carbon (JPC) for adsorption of rhodamine-B, a basic dye from aqueous solution, *Indian Journal of Chemical Technology*, 13, pp.17-23, 2006.

SRIVASTAVA, S.; SINGH, A.; SHARMA, A. (1994). Studies on the uptake of lead and zinc by lignin obtained from black liquor – a paper-industry waste material. *Environ. Technol.* 15, pp. 1459–1464.

STRÄTER E.; WESTBELD A.; KLEMM O.; Pollution in coastal fog at Alto Patache, Northern Chile. *Environ Sci Pollut Res Int.* 17 Nov 2010.

SUHAS; CARROTT, P.; RIBEIRO CARROTT, M., 2006. Lignin – from natural adsorbent to activated carbon: A review. *Bioresource Technology*, pp. 2301–2312.

- SUHAS; CARROTT, P.;RIBEIRO CARROTT, M. (2007). *Bioresour. Technol.*98
- SUN, Y.-C.; XU J.-K.; XU F.; SUN R.-C.; JONES G.L.; Dissolution, regeneration and characterisation of formic acid and Alcell lignin in ionic liquid-based systems. *RSC Advances*, Issue 6, 2014.
- SUTTON, D. J.; TCHOUNWOU, P.B., 2007; Mercury induces the externalization of phosphatidylserine in human proximal tubule (HK-2) cells. *Int J Environ Res Public Health* 4; pp. 138-144.
- SUTTON, D. J.; TCHOUNWOU, P.B.; NINASHVILI, N.; SHEN E., 2002; Mercury induces, and transcriptionally activates stress genes in human liver carcinoma cells. *Int J Mol Sci* 3. pp. 965-984.
- TARLEY, C.R.T.; ARRUDA, M.A.Z., 2004. Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterization and application for removal of metals from aqueous effluents. *Chemosphere* 54, pp. 987-995.
- TCHOUNWOU, P.B.; CENTENO; J.A.; PATLOLLA, A.K.; Arsenic toxicity, mutagenesis, and carcinogenesis--a health risk assessment and management approach. *Mol Cell Biochem.* Jan 2004;255(1-2):47-55.
- TCHOUNWOU, P.B.; ISHAQUE, A.B; SCHNEIDER J.; Cytotoxicity and transcriptional activation of stress genes in human liver carcinoma cells (HepG2) exposed to cadmium chloride. *Mol Cell Biochem.* 2001 Jun;222(1-2):21-8.
- TCHOUNWOU, P.B.; NEWSOME, C.; WILLIAMS, J.; GLASS, K. (2008). Copper-Induced Cytotoxicity and Transcriptional Activation of Stress Genes in Human Liver Carcinoma (HepG(2)) Cells. *Met Ions Biol Med*, pp. 285-290.
- TCHOUNWOU, P.B.; YEDJOU, C.G., FOXX, D.N.; ISHAQUE, A.B.; SHEN, E.; Lead-induced cytotoxicity and transcriptional activation of stress genes in human liver carcinoma (HepG2) cells. *Mol Cell Biochem.* 2004 Jan;255(1-2):161-70.
- TOMA, H. E. (2015). *Química Bioinorgânica e Ambiental*. São Paulo: Blucher.
- Trayctorias en diagramas ternários, *Educación Química*, volume 21, Issue 4, Oct 2010. Pag 300 - 305.
- TSEZOS, M., 2001. Biosorption of metals. The experience accumulated and the outlook for technology development. *Hydrometallurgy* 59, pp. 241-243.
- UCUN, H.; BAYHANA, Y. K.; KAYA, Y.; CAKICI, A.; ALGUR, O. F.; Biosorption of lead (II) from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris*; *Desalination*, Volume 154, Issue 3, 10 May 2003, Pages 233-238.
- U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2017, pp. 96-97.

VALLS, M.; LORENZO, V. (2002). Exploiting the genetic and biochemical capacities of bacteria for remediation of heavy metal pollution. *FEMS Microbiology Reviews*, pp. 327-338.

VÁRHEGYI, G.; ANTAL, M.; JAKAB, E.; SZABÓ, P. (1997). Kinetic modeling of biomass pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 42, pp. 73–87.

VEGLIÒ, F. B. (1997). Removal of metals by biosorption: a review. *Hydrometallurgy* 44, pp. 301-316.

VEGLIÒ, F.; BEOLCHINI, F. (1997). Removal of metals by biosorption: a review. *Hydrometallurgy*, pp. 301-316.

VERKLEJI, J. (1993). The effects of heavy metals stress on higher plants and their use as biomonitors In Plant as Bioindicators. *Indicators of Heavy Metals in the Terrestrial Environment.*, pp. 415–424.

VICTOR M. DUARTE; ZARAGOZA A, R. C. (01 de April de 2011). Lead sorption–desorption from organic residues. *Environmental Technology*, pp. 353-361.

VIJAYARAGHAVAN, K.; PALANIVELU, K.; VELAN, M., 2006. Treatment of nickel containing electroplating effluents with *Sargassum wightii* biomass. *Process Biochem.* 41, pp. 853-859.

VIJAYARAGHAVAN, K.; BALASUBRAMANIAN, R., 2015. Is biosorption suitable for decontamination of metal-bearing wastewaters? A critical review on the state-of-the-art of biosorption processes and future directions; *Journal of Environmental Management* xxx (2015); pp. 1-14.

VIJAYARAGHAVAN, K.; JEGAN, J.; PALANIVELU, K.; VELAN, M., 2004. Removal of nickel(II) ions from aqueous solution using crab shell particles in a packed bed up-flow column. *J. Hazard. Mater.* 113, pp. 223-230.

VIJAYARAGHAVAN, K.; BALASUBRAMANIAN, R., 2010. Single and binary biosorption of cerium and europium onto crab shell particles. *Chem. Eng. J.* 163, pp. 337-343.

VIJAYARAGHAVAN, K., JEGAN, J., PALANIVELU, K., VELAN, M., 2005a. Batch and column removal of copper from aqueous solution using a brown marine alga *Turbinaria ornata*. *Chem. Eng. J.* 106, pp. 177-184.

VIJAYARAGHAVAN, K.; MAHADEVAN, A.; JOSHI, U.M.; BALASUBRAMANIAN, R., 2009. An examination of the uptake of lanthanum from aqueous solution by crab shell particles. *Chem. Eng. J.* 152, pp. 116-121.

VIJAYARAGHAVAN, K.; PALANIVELU, K.; VELAN, M., 2005b. Crab shell-based biosorption technology for the treatment of nickel-bearing electroplating industrial effluents. *J. Hazard. Mater.* B119, pp. 251-254.

VIJAYARAGHAVAN, K., PALANIVELU, K., VELAN, M., 2006. Treatment of nickel containing electroplating effluents with *Sargassum wightii* biomass. *Process Biochem.* 41, pp. 853-859.

VIJAYARAGHAVAN, K.; YUN, Y.-S., 2008. Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnol. Adv.* V. 26, Issue 3, pp. 266-291.

VOLESKY, B. (2007). Biosorption and me. *Water Res.*, pp. 4017-4029.

VOLESKY, B.; SCHIEWER, S., 1999. Biosorption of metals. In: Flickinger, M., Drew, S.W. (Eds.), *Encyclopedia of Bioprocess Technology*. Wiley, New York, pp. 433-453.

WANG, J.; CHEN, C., 2006. Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: a review. *Biotechnol. Adv.* 24, pp. 427-451.

WANG, S.; SHI, X.; Molecular mechanisms of metal toxicity and carcinogenesis. *Mol. Cell Biochem*, Jun 2001; 222.

WEDEKIND, E.; GARRE, G., Über das Sorptionsvermögen des Lignins, 1928; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO) - Bridging the gaps; Geneva, Switzerland, 1995.

WU, Y.; ZHOU, J.; WEN, Y.; JIANG, L.; WU, Y. (2012). Biosorption of heavy metal ions ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , and  $\text{Fe}^{3+}$ ) from aqueous solutions using activated sludge: Comparison of aerobic activated sludge with anaerobic activated sludge. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, pp. 2079-2093.

YEDJOU, C. G.; TCHOUNWOU, P.B.; Oxidative stress in Human Leukemia (HL-60), Human Liver Carcinoma (HepG2), and human (JURKAT-T) cells exposed to arsenic trioxide. *Met Ions Biol Med.* 2006;10: pp. 298-303.

YEDJOU, C.G.; TCHOUNWOU, P.B.; In-vitro cytotoxic and genotoxic effects of arsenic trioxide on human leukemia (HL-60) cells using the MTT and alkaline single cell gel electrophoresis (Comet) assays. *Mol Cell Biochem*, 2007 Jul;301(1-2):123-30. Epub 2007 Jan 10.

ZARAGOZA V. D.; CARRILLO R., GUTIERREZ CASTORENA C., 2011, Lead sorption-desorption from organic residues, *Environmental Technology*, 32, 4, pp.353-361.

ZHANG, Q.; CHUANG, K.T., 2001. Adsorption of organic pollutants from effluents of a Kraft pulp mill on activated carbon and polymer resin. *Adv. Environ. Res.* 3, pp. 251-258.

ZANIN, C. I.C. B.; FIGUEIREDO, F. C. A.; CARVALHO, W. A.; Remoção de Chumbo(II) em Sistemas Contínuos por Carvão Ativado com vapor, *Quim. Nova*, Vol. 32, No. 9, pp. 2318-2322, 2009.

ZHAO, M.; DUNCAN, R.; VAN HILLE, R.P., 1999. Removal and recovery of zinc from solution and electroplating effluent using *Azolla filiculoides*. *Water Res.* 33, pp.1516-1522.