



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Instituto de Química

**USO DE MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS PARA REMOÇÃO DE METAIS
PESADOS**

FERNANDA SOUZA FERNANDES

Trabalho de Conclusão de Curso

UBERLÂNDIA

2021

FERNANDA SOUZA FERNANDES

**USO DE MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS PARA REMOÇÃO DE METAIS
PESADOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia como requisito parcial para obtenção do título de bacharel em Química Industrial.

Aluna: Fernanda Souza Fernandes

Orientador: Prof. Dr. Daniel Pasquini

UBERLÂNDIA

2021

FERNANDA SOUZA FERNANDES

**USO DE MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS PARA REMOÇÃO DE METAIS
PESADOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Instituto de Química da Universidade Federal de
Uberlândia como requisito parcial para obtenção
do título de bacharel em Química Industrial.

Uberlândia, 14 de junho de 2021

Banca Examinadora:

Prof^ª. Dr^ª. Elaine Kikuti (Titular)

Doutorando Thiago Alves Lopes Silva (Titular)

Prof. Dr. Daniel Pasquini (Orientador)

*Dedico esse trabalho aos meus pais, Hélio e Marina
e ao meu irmão Rafael, por todo suporte e carinho.*

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha gratidão a Deus por todo o seu amor, graça e misericórdia com a minha vida, me proporcionando saúde, força e demais meios para que pudesse enfrentar as dificuldades encontradas e me guiar até aqui, sem Ele nada seria possível.

Agradeço aos meus pais, Hélio e Marina, por todo apoio, por sempre acreditarem em mim e por todos os conselhos dados. Vocês são tudo pra mim, amo muito vocês.

Também gostaria de agradecer ao meu irmão, Rafael, por sempre estar comigo me incentivando e me alegrando em bons e maus momentos.

À minha família, pelas orações, carinho e pelos incentivos.

Sou profundamente grata a minha prima, amiga, irmã, Brena. Sua amizade é muito importante pra mim, em todos esses anos aprendendo uma com a outra, agradeço a Deus por tê-la na minha vida.

Às amigas que fiz durante o curso, Iane, Lorena Luiza, Josi e Amanda. Agradeço por cada momento vivido, pelas risadas, conselhos, confiança, parceria, sem vocês esse curso não teria sido o mesmo.

Agradeço aos professores e técnicos do Instituto de Química da UFU, que contribuíram para minha formação me incentivando e acreditando em mim como profissional.

Ao meu orientador Daniel Pasquini, por toda paciência e ensinamentos, não apenas nesse trabalho, mas durante todo o curso.

E finalmente, a todos que contribuíram e/ou torceram pela realização desse trabalho.

*“Viva como se você fosse morrer amanhã.
Aprenda como se você fosse viver para
sempre.”*

Mahatma Gandhi

RESUMO

Esse trabalho discute as principais fontes e ciclos de metais pesados no ambiente e seu impacto tanto no ecossistema quanto na saúde humana. São revisados métodos de tratamento atualmente utilizados para contaminações por metais pesados e sua prevenção através da captação desses dejetos nas atividades humanas que aceleram o processo de contaminação do ambiente. Tratando a adsorção como uma tecnologia viável e extensamente aplicada na área de amostras contaminadas, são discutidos e revisados os principais modelos de adsorção, as isotermas e modelos cinéticos utilizados nos estudos de adsorventes, possibilitando ferramentas para elucidação de processos observados na área. A origem, disponibilidade e modificação de materiais lignocelulósicos é apresentada como alternativa para diversos campos de pesquisa, principalmente para países em desenvolvimento que possuem amplo estoque tanto de fontes nativas quanto de dejetos com esses materiais presentes. O estado da arte de modificação e emprego de materiais lignocelulósicos em adsorção de metais pesados é apresentado. Diferentes trabalhos da literatura são discutidos como forma de prover conhecimento teórico e experimental para rotas sintéticas de preparação, caracterização e montagem de sistemas de adsorção, com subsequente estudo de suas características e desempenho frente as principais amostras contaminadas por metais pesados.

Palavras-chave: metais pesados, adsorventes, materiais lignocelulósicos

ABSTRACT

This work discusses the main sources and cycles of heavy metals in the environment and their impact both in the ecosystem and human health. Treatment methods employed in heavy metal poisoning are revised, as well their prevention remedying actions through its uptake from dejects deriving from human activities that accelerate the environment contamination. Addressing adsorption as feasible technology and widely applied in the field of polluted samples, the main models of adsorption, isotherms and kinetics models are presented in adsorbent studies, providing tools to interpret several processes observed. The origin, availability and modification of lignocellulosic materials is portrayed as an alternative to different research subjects, mainly expressive to development countries that possess large stock of both native sources and wastes with these materials. The state of art in modification and usage of lignocellulosic materials in heavy metal adsorption is summarized. Different works of the literature are discussed to provide theoretical and experimental knowledge of synthetic preparation routes, characterization and design of adsorption systems, with subsequent study of their characteristics and performance against the main heavy metal contaminated samples.

Keywords: heavy metals, adsorbents, lignocellulosic materials

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fontes potenciais de metais pesados no meio ambiente.	17
Figura 2. Produção e consumo global de metais tóxicos selecionados, 1850-1990.	18
Figura 3. O ataque de metais pesados em uma célula e o equilíbrio entre produção de espécies oxidativas de oxigênio e a resposta subsequente de antioxidantes.	19
Figura 4. Vias de remoção aquosa de metais pesados através de materiais funcionalizados.	22
Figura 5. Esquema exibindo as estruturas e a disposição dos três maiores componentes da lignocelulose: celulose, hemicelulose e lignina.	25
Figura 6. Unidade monomérica da celulose.	25
Figura 7. Os três monômeros a partir dos quais a lignina é sintetizada.	27
Figura 8. As principais ligações cruzadas da lignina.	28
Figura 9. Preparação de um polissacarídeo dialdeídico pela oxidação seletiva de amido	32
Figura 10. Alguns termos básicos utilizados em ciência e tecnologias para adsorção.	33
Figura 11. Processo de transporte durante a adsorção por um adsorvente poroso.	34
Figura 12. Isotermas de (a) Langmuir, (b) BET e (c) Freundlich	36
Figura 13. Diferentes tipos de isotermas de adsorção de BET	38
Figura 14. Eficiência de remoção em densidade de remoção em pH = 2 e 3 para diferentes quantidades de serragem modificada adicionadas, em conjunto com a isoterma de Langmuir para o sistema	43
Figura 15. Adsorção de Cr(VI) em função do pH da solução para os ML puro e modificado por copolimerização de aminas	45
Figura 16. Imagens de MEV das cascas de laranja antes (a) e depois (b) do processo de modificação com NaOH e CaCl ₂ .	47
Figura 17. Isotermas de adsorção de Cu ²⁺ e a respectiva dessorção de Ca ²⁺ .	47
Figura 18. Adsorção de Pb(II), Cd(II) e Cu(II) em função do pH da solução para a juta modificada.	48

Figura 19. Adsorção de Pb(II), Cd(II) e Cu(II) após tratamento de regeneração com diferentes eluentes na juta modificada.

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1.** Adsorção de íons metálicos em serragem não modificada e serragem tratada com fosfato 42
- Tabela 2.** Adsorção de íons de metais pesados e capacidade de troca de íons correspondentes para os adsorventes em pH = 6. 51
- Tabela 3.** Desempenho de diferentes ML em adsorção de metais pesados em trabalhos recentes. 52

LISTA DE QUADROS

- Quadro 1.** Exemplos de estoques possíveis de material lignocelulósicos por setor produtivo. 24
- Quadro 2.** Uma seleção de métodos comumente utilizados no pré-tratamento de materiais lignocelulósicos. 29

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1. Forma linear da Equação de Langmuir	35
Equação 2. Forma linear da Equação de Freundlich	36
Equação 3. Equações de BET	37
Equação 4. Equação química de adsorção de pseudo-primeira ordem	39
Equação 5. Equação de adsorção de pseudo-primeira ordem	40
Equação 6. Equação química de adsorção de pseudo-segunda ordem	40
Equação 7. Equação de adsorção de pseudo-segunda ordem	40
Equação 8. Equação química de adsorção de pseudo-enésima ordem	40
Equação 9. Equação de adsorção de pseudo-enésima ordem	40
Equação 10. Equação química de adsorção de Langmuir	40
Equação 11. Equação de adsorção de Langmuir	40
Equação 12. Equação química de adsorção de Elovich	41
Equação 13. Equação de adsorção de Elovich	41
Equação 14. Mecanismo de adsorção proposto para Cr(VI) em ML modificados por aminas	44
Equação 15. Reação de hidrólise de ésteres metílicos	46
Equação 16. Mecanismo de adsorção de metais pesados por grupos carboxílicos	50

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET	Brunauer-Emmet-Teller
DMA	Ácido dimetilarsênico
DMPS	2,3-dimercaptopropano-L-sulfonato – do inglês “2,3-dimercaptopropane-l-sulphonate”
EDS	Espectroscopia de raios X por energia dispersiva – do inglês “energy dispersive X-ray spectroscopy”
EDTA	Ácido etilenodiamino tetra-acético – do inglês “Ethylenediaminetetraacetic Acid”
ERO	Espécies Reativas de Oxigênio
GSH	Glutathiona
GST	Glutathiona-S-Transferase
IV	Infravermelho
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
ML	Materiais Lignocelulósicos
MMA	Ácido monometilarsênico
MP	Metais Pesados
PANI	Polianilina
SOD	Superóxido Dismutase

SUMÁRIO

1	OBJETIVO GERAL	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1	Introdução	15
2.2	Metais Pesados	15
2.2.1	<i>Contaminação por metais pesados</i>	<i>16</i>
2.2.2	<i>Remoção de metais pesados com diferentes materiais adsorventes</i>	<i>21</i>
2.3	Materiais lignocelulósicos	23
2.3.1	<i>Estrutura e propriedades</i>	<i>24</i>
2.3.2	<i>Métodos de obtenção e pré-tratamento</i>	<i>28</i>
2.4	Adsorção e mecanismos	32
2.4.1	<i>Isotermas de Adsorção</i>	<i>34</i>
2.4.2	<i>Modelos de cinética na adsorção</i>	<i>38</i>
2.5	Adsorção de metais pesados em materiais lignocelulósicos	41
3	CONSIDERAÇÕES FINAIS	53
4	REFERÊNCIAS	54

1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho consistiu em apresentar o estado da arte e discutir a viabilidade do uso de materiais lignocelulósicos (ML) e seus derivados para remoção de metais pesados (MP) em meio aquoso, devido a sua poluição e contaminação no meio ambiente.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Introdução

A poluição de metais pesados tem sido uma consequência inevitável de processos naturais e industriais para o desenvolvimento da sociedade ao longo dos anos. Alguns metais não são biodegradáveis e tendem a se acumular em organismos vivos, gerando efeitos danosos ao organismo. Sendo necessário tecnologias para remover os metais pesados (MP) da água, que incluem precipitação química, osmose reversa, flotação de íons, evaporação e adsorção. Entre estes, a adsorção é a técnica mais promissora, por ser uma das poucas alternativas disponíveis para recuperação de íons metálicos de soluções aquosas. Materiais naturais como os materiais lignocelulósicos (ML) podem ser encontrados em diversas fontes, como por exemplo, a partir de resíduos de operações industriais ou agrícolas, além de apresentarem baixo custo, podem ser regenerados para serem reutilizados.

2.2 Metais Pesados

Os metais pesados vem sendo utilizados em várias áreas da sociedade por milhares de anos. O chumbo tem sido usado por pelo menos 5000 anos em aplicações que incluem materiais de construção, pigmentos e sistemas de transporte de água. Na Roma antiga, acetato de chumbo era utilizado como adoçante de vinho envelhecido, resultando em um consumo de aproximadamente uma grama de chumbo por dia por alguns romanos. O mercúrio era supostamente aplicado como pomada para aliviar dores de dente em crianças e posteriormente (1300-1800) empregado como remédio para sífilis. Claude Monet utilizava pigmentos de cádmio extensivamente em 1800, mas a escassez do metal limitou seu uso em materiais artísticos até o começo de 1900 (JÄRUP et al., 2003).

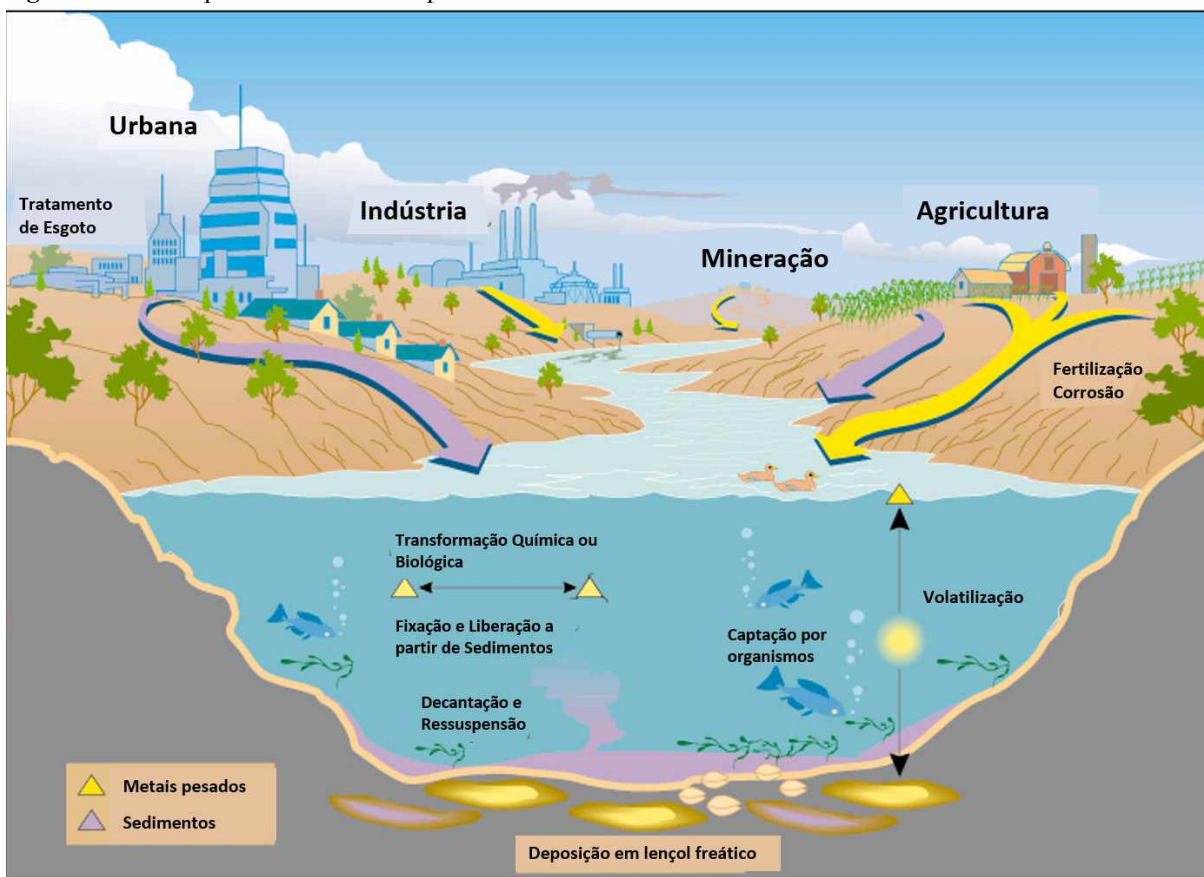
Apesar de não existir consenso para o termo metal pesado, a literatura apresenta algumas classificações como qualquer elemento que exiba propriedade metálica, o que inclui metais de transição, lantanídeos, actinídeos e metalóides como arsênio e antimônio.

Tipicamente o termo se refere a elementos de número atômico 21 ou maior (Sc ou acima) apesar de outros pesquisadores estenderem a definição para espécies com densidades específicas maiores que 5 g cm^{-3} (KOONER et al., 2014; JÄRUP et al., 2003). A partir dessa ampla classificação, é visível que as aplicações e usos dos MP pelo homem são inúmeros e seus impactos nos ciclos não-antropogênicos, são extensamente discutidos pelos cientistas (KUMAR et al., 2017).

2.2.1 Contaminação por metais pesados

Embora de alguns metais pesados como ferro, cobre e zinco serem requeridos em quantidades traço para o crescimento e desenvolvimento de organismos vivos, a maior parte dos MP como chumbo, cádmio e mercúrio são tóxicos para ecossistemas e a saúde humana. Tanto processos naturais, como antropogênicos são responsáveis pela contaminação do ecossistema, como demonstrado para recursos hídricos na Figura 1, embora os ciclos causados pelo homem sejam relativamente mais rápidos (KUMAR et al., 2017). Uma vez que o metal entra no sistema, ele se torna uma parte integral da cadeia alimentar e afeta todo o ecossistema por diferentes acumulações. Devido ao seu caráter não-degradável, essas espécies não podem ser removidas por processos naturais de decomposição. A existência de metais pesados na forma de íons, complexos, frações organicamente acessíveis, particulados e sedimentos revelam suas características estáveis e não-degradáveis (SINGH et al., 2019).

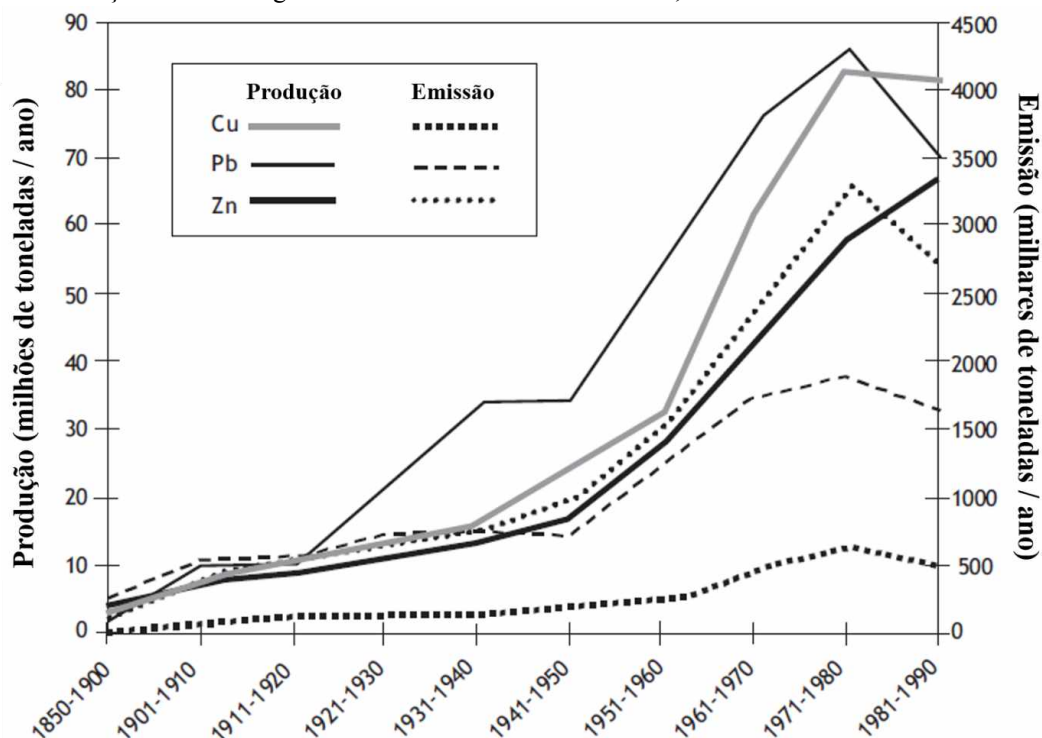
Figura 1 – Fontes potenciais de metais pesados no meio ambiente.



Fonte: Adaptado de Selvi et al. (2019).

Apesar de efeitos adversos na saúde causados por MP serem conhecidos a um longo tempo, a exposição a esses contaminantes permanece presente e até mesmo tem crescido em algumas áreas. Por exemplo, o mercúrio ainda é utilizado na mineração de ouro em muitas partes da América Latina. O arsênio ainda é muito comum em conservantes de madeira e tetraetilchumbo ainda permanece como um aditivo comum aos derivados de petróleo, apesar de seu uso ter sido reduzido drasticamente. É notável que essa redução tem ocorrido de forma majoritária em países desenvolvidos, demonstrando como o uso de metais pesados também é um problema socioeconômico. Desde a metade do século 19, a produção de metais pesados aumentou acentuadamente por mais de 100 anos, com emissões concomitantes para o ambiente, conforme demonstrado para alguns metais na Figura 2 (JÄRUP et al., 2003). Para apoiar o desenvolvimento da tecnologia humana, metais foram descobertos, extraídos e utilizados como ferramenta para satisfazer as necessidades da sociedade. Mas com a poluição da água e do solo, resíduos metálicos têm causado efeitos adversos na saúde humana. Sistemas vivos não possuem mecanismos eficientes para degradação de MP, levando a um efeito de acumulação a níveis danosos (REHMAN et al., 2018).

Figura 2 – Produção e consumo global de metais tóxicos selecionados, 1850-1990.



Fonte: Adaptado de Nriagu (1996) por Järup et al. (2003).

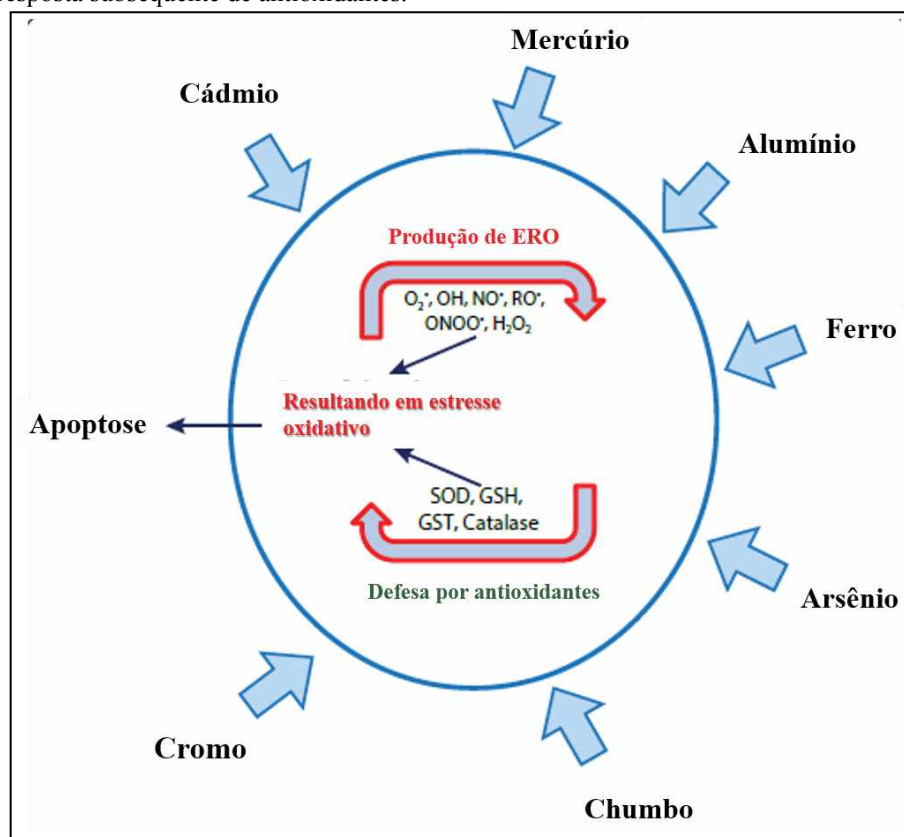
Existem 35 metais que são preocupantes para o ser humano devido a exposição residencial ou ocupacional, dos quais 23 são metais pesados: antimônio, arsênio, bismuto, cádmio, cério, cromo, cobalto, cobre, gálio, ouro, ferro, chumbo, manganês, mercúrio, níquel, platina, prata, telúrio, tálio, estanho, urânio, vanádio e zinco. Esses metais são comumente encontrados no meio ambiente e na dieta. Em pequenas quantidades alguns são requeridos para manter a saúde, porém em grandes quantidades podem se tornar tóxicos e perigosos. Toxicidade por metais pesados pode reduzir níveis de funcionamento do cérebro, pulmões, rins, fígado, composição do sangue e outros órgãos importantes. A exposição a longo prazo pode trazer gradualmente processos degenerativos físicos, musculares e neurológicos que imitam doenças como esclerose múltipla, Parkinson, Alzheimer e distrofia muscular. Exposições repetitivas a longo prazo podem até causar câncer (JAISHANKAR et al., 2014).

A portaria nº 2.914 de 12 de dezembro de 2011 do Ministério da Saúde brasileiro dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, estabelecendo os valores máximos permitidos em mg L⁻¹ para metais pesados como antimônio (Sb) (0,005), arsênio (As) (0,01), cádmio (Cd) (0,005), chumbo (Pb) (0,01), cobre (Cu) (2), cromo (Cr) (0,05), mercúrio (Hg) (0,001), níquel (Ni) (0,07) e urânio (U) (0,03). Além disso a RESOLUÇÃO CONAMA Nº 454, DE 1º DE NOVEMBRO DE 2012, estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional, na qual criou procedimentos que aprimoram o gerenciamento de materiais a serem dragados.

Os MP reagem com alguns compostos do organismo como oxigênio e cloreto e exercem seus efeitos tóxicos. Exposição contínua a metais pesados pode levar a um desequilíbrio interno do organismo, onde o organismo começa a substituir elementos

essenciais por metais pesados devido a acumulação. Como por exemplo, a substituição de um elemento essencial como o cálcio pelo metal pesado como o chumbo, a substituição do zinco pelo cádmio e a maioria de outros elementos traços substituídos pelo alumínio. Metais pesados armazenados destroem processos metabólicos majoritários e criam desequilíbrios relacionados à antioxidantes, conforme demonstrado na Figura 3.

Figura 3 – O ataque de metais pesados em uma célula e o equilíbrio entre produção de espécies oxidativas de oxigênio e a resposta subsequente de antioxidantes.



Fonte: Jaishankar et al. (2014).

A entrada de MP na célula gera um aumento de espécies reativas de oxigênio (ERO) como $O_2^{\cdot-}$, OH^{\cdot} , NO^{\cdot} , RO^{\cdot} , $ONOO^{\cdot}$ e H_2O_2 . Além disso, ocorre uma diminuição em antioxidantes de defesa como a superóxido dismutase (SOD), glutatona (GSH), glutatona-S-transferase (GST) e catalase. Esse desequilíbrio leva a um estresse oxidativo e a subsequente apoptose, ou seja, a morte celular. De forma similar, a atividade de vários hormônios e a função de várias enzimas essenciais são influenciadas. A suscetibilidade do corpo frente a infecções é aumentada como um resultado de alterações no metabolismo de carboidratos, proteínas e lipídios. Todos esses mecanismos afetam em sequência a síntese de neurotransmissores e seu uso no corpo, portanto alterando as funções do sistema nervoso central (REHMAN et al., 2018).

Tomando como exemplo um dos MP mais importantes, o arsênio (As), um semimetal proeminentemente tóxico e carcinogênico cuja disponibilidade é extensa na forma de óxidos, sulfetos e sais de ferro, sódio, cálcio, cobre (SINGH et al., 2007). Suas formas inorgânicas em compostos como arsenito e arsenato são letais para o meio ambiente e organismos vivos. O contato humano pode ser por meios naturais, fontes industriais e não-identificadas. Água potável pode ser contaminada por uso de pesticidas contendo As, depósitos minerais naturais e descarte inapropriado de produtos químicos (MAZUMDER, 2008). O arsênio e seus compostos são considerados venenos protoplásmicos que afetam primariamente grupos tióis de células causando mau funcionamento na respiração celular, enzimas e mitose (GORDON; QUASTEL, 1948). Seu mecanismo de biotransformação envolve a metilação de seus compostos inorgânicos danosos por bactérias, algas, fungos e também humanos, formando ácido monometilarsênico (MMA) e ácido dimetilarsênico (DMA). Nesse processo de biotransformação, essas espécies inorgânicas de arsênio são convertidas enzimaticamente para arsênios metilados que são metabólitos finais e biomarcadores de exposição crônica de arsênio. Porém o MMA de estado de oxidação 3 permanece dentro da célula como um produto intermediário e pode ser apontado como causador de carcinogênese induzida por arsênio (JAISHANKAR apud, 2014).

A busca por tratamento para intoxicações através de metais pesados é um campo extenso de pesquisas, sendo o uso de agentes quelantes a terapia mais recomendada para pacientes expostos a essas condições. A remoção e isolamento da fonte de exposição de MP é o primeiro passo do tratamento. O tratamento dos sintomas e de suporte é feito junto do monitoramento da concentração dos metais em vários órgãos do corpo. Vários agentes quelantes são propostos na literatura, desde agentes orgânicos como o 2,3-dimercaptopropano-L-sulfonato de sódio (DMPS) (BERNHOF, 2012) até inorgânicos como o hexacianoferrato de ferro (ALTAGRACIA-MARTÍNEZ et al., 2012). Outros ligantes como penicilamina e ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) também são propostos para certos metais (SEARS, 2013).

Recentemente, ervas medicinais têm atraído atenção de pesquisadores como tratamento potencial para intoxicação por metais pesados. Algumas ervas (alho, cardo mariano, ginkgo, coentro, cúrcuma, algas verdes e outras) contêm agentes quelantes os quais reduzem a biodisponibilidade de substâncias tóxicas através de um aumento de atividade gastrointestinal resultando em uma excreção mais rápida de intoxicantes através das fezes. Até o consumo regular desses produtos pode reduzir significativamente a absorção de MP (MEHRANDISH *et al.*, 2019).

2.2.2 *Remoção de metais pesados com diferentes materiais adsorventes*

Devido a todos esses impactos causados pelos metais pesados na saúde humana e a necessidade com gastos nos tratamentos citados acima para contaminações extensas, o desenvolvimento de métodos para remoção de metais pesados de diversas fontes, principalmente a aquosa, tem conduzido a uma quantidade significativamente substancial de pesquisas. Vários trabalhos de revisão da literatura recente evidenciam diferentes métodos de tratamento e tecnologias que atingem eficiências de remoção elevadas e são atualmente utilizadas em países desenvolvidos (JOSEPH et al., 2019).

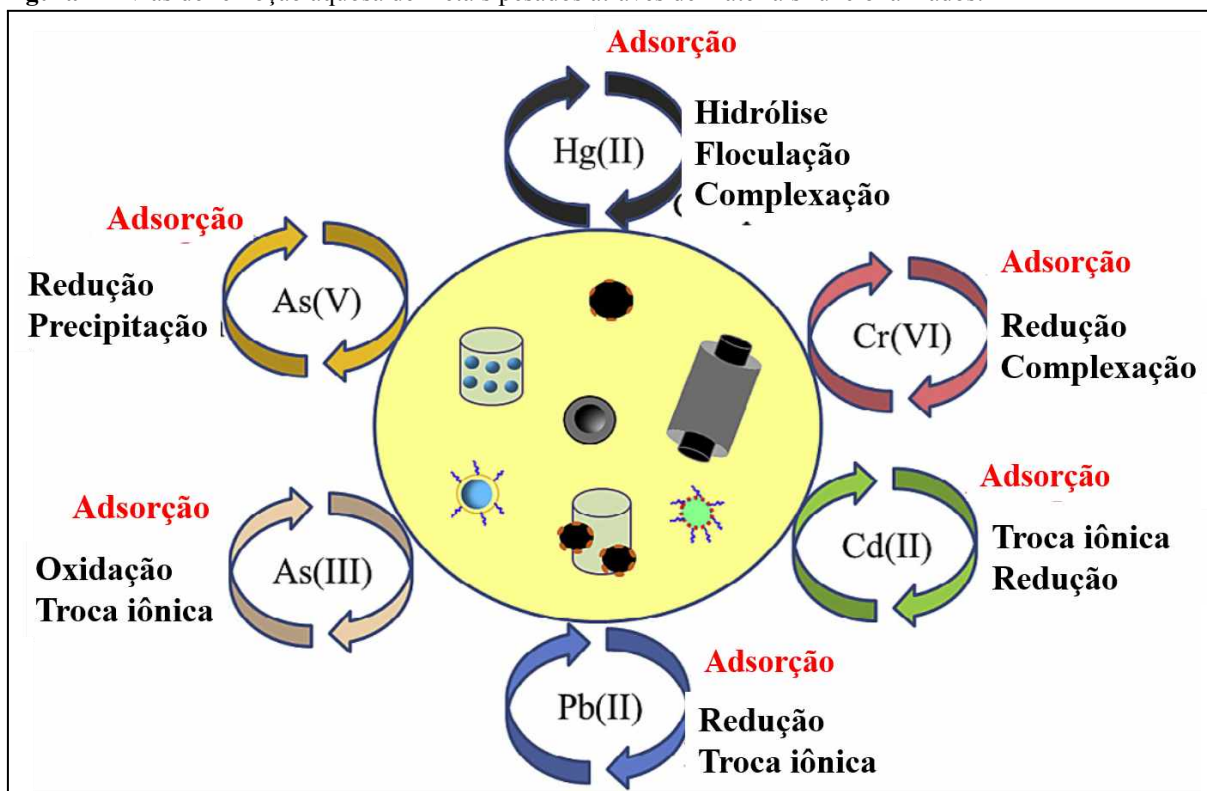
Um estudo recentemente publicado por Chai et al. (2021) apresenta uma breve revisão sobre o uso e futuras perspectivas para materiais convencionais e novos, como possibilidades de tratamento de MP em efluentes, além de demonstrar as principais características, vantagens e desvantagens de diferentes métodos de tratamento de água como troca iônica, precipitação química, filtração por membrana, floculação, extração por solventes, métodos biológicos e adsorção. As principais conclusões do trabalho foram voltadas para simplificação de síntese dos materiais utilizados, além de processos de reciclagem eficientes para redução dos custos dos métodos.

Outro trabalho recentemente publicado por Nazaripour et al. (2021) avalia as principais tendências de publicações voltadas para remoção de MP em ambientes aquosos nos últimos anos e demonstra um volume crescente no século atual de artigos publicados na área, além de uma maior ocorrência de pesquisas voltadas majoritariamente para adsorção, troca iônica e tecnologias de membranas. O rumo tomado pela literatura mostra que tais métodos podem ser considerados os mais eficientes no momento, também é concluído que a troca iônica e as tecnologias de membranas são utilizados em menor volume mesmo sendo campos promissores, apesar de mais complexos, com o custo-benefício mais elevado e mais agressivos no ponto de vista ambiental, quando se comparado com a adsorção.

Em um trabalho de revisão de vários métodos de remoção de espécies contaminantes em água, Kim *et al.* (2018) reportaram o uso de membranas de no processo de osmose direta e reversa com eficiência maior que 95 % para a retenção de MP. Alta retenção nesse método pode ser atribuída a fatores como o mecanismo chave para o transporte dos metais pesados pela membrana se dar por difusão favorecida na solução em conjunto com maiores raios iônicos (menores raios hidratados) dos metais pesados.

O uso de alótropos de carbono como nanotubos de carbono ou materiais a base de grafeno oferecem uma grande alternativa para adsorventes de alta área superficial em escala nanométrica, demonstrando ainda grande potencial tanto para a adsorção quanto para diversas rotas de eliminação ou tratamento dos metais recolhidos, como demonstrado na Figura 4, especialmente quando utilizados em formas funcionalizadas com outras moléculas (XU et al., 2018).

Figura 4 – Vias de remoção aquosa de metais pesados através de materiais funcionalizados.



Fonte: Xu et al. (2018).

Em um estudo de revisão voltado para adsorventes baseados em polímeros condutores, dentre eles a polianilina (PANI) e seus derivados, Zare et al. (2018) chamam a atenção para seu potencial em aplicações voltadas para metais pesados devido a sua síntese facilitada, estrutura porosa, boa regeneração, baixa toxicidade, insolubilidade em água e estabilidade mecânica e química.

Porém, essas tecnologias não são plausíveis ou de baixo custo-benefício no contexto de países em desenvolvimento. Nessas sociedades, as tecnologias propostas precisam ser fáceis de obter e construir, uma vez que são produzidas por trabalhadores locais que normalmente possuem educação limitada, além de custos de operação e manutenção baixos (JOSEPH et al., 2019).

Uma das fontes de resíduos mais abundantes e de fácil acesso em países em desenvolvimento são os provenientes da atividade agropecuária. Normalmente seu principal destino seria a geração de energia através de queima, uma alternativa danosa ao meio ambiente. Esses materiais vêm recebendo extensa pesquisa como adsorventes para metais pesados. Esterco oriundo de bovinos leiteiros se mostraram eficientes para remoção de Zn^{2+} , Cu^{2+} e Pb^{2+} com máxima capacidade de absorção (ZHANG, 2011). Materiais residuais provenientes da cultura de arroz também se apresentam como alternativa de adsorventes, com diversos estudos publicados na área. A utilização de casca de arroz para a remoção de metais, obteve uma capacidade máxima de adsorção final pela isoterma de Langmuir em mmol / g de: Ni^{2+} (0,094), Zn^{2+} (0,124), Cd^{2+} (0,149), Mn^{2+} (0,151), Co^{2+} (0,162), Cu^{2+} (0,172), Hg^{2+} (0,18) e Pb^{2+} (0,28) (KRISHNANI et al., 2008). A sorção de Cr (III) na biomatriz em pH 2 foi de 1,0 mmol / g.. Um resíduo bastante disponível em culturas brasileiras e utilizado em trabalhos prévios como adsorvente é o sabugo de milho. A remoção de Cd^{2+} foi mais eficiente quando o sabugo foi quimicamente modificado utilizando ácidos nítrico e cítrico (LEYVA-RAMOS et al., 2005). Além disso, a remoção de Pb^{2+} utilizando sabugo de milho tratado com hidróxido de sódio também teve uma maior eficiência, onde a capacidade máxima de ligação de Pb^{2+} calculada a partir da isoterma de Langmuir foi de 0,0783 mmol/g, e após a hidrólise básica da biomassa, a capacidade de ligação do Pb^{2+} aumentou de 0,0783 para 0,2095 mmol/g (cerca de 43,4 mg Pb/g)(TAN et al., 2010). Outro resíduo abundante na agricultura brasileira utilizado em remoção de MP é o bagaço de cana de açúcar, com trabalhos publicados na remoção de Cd^{2+} e Pb^{2+} (MOUBARIK; GRIMI, 2015; ABDELHAFEZ; LI, 2016).

2.3 Materiais lignocelulósicos

O termo biomassa lignocelulósica se refere a matéria seca da planta. As matérias primas desses materiais estão disponíveis em setores como agrícolas, florestais e industriais. A Tabela 1 lista tipos de biomassa lignocelulósica com alguns exemplos. Resíduos agrícolas e florestais são os estoques mais promissores devido a sua abundância e relativo baixo custo, conforme demonstrado nas fontes citadas no quadro 1, principalmente para o já discutido acima sobre países em desenvolvimento. Seu uso tradicional tem sido limitado para queima, o que leva impactos negativos no meio ambiente como degradação do solo, desertificação e emissão de gases (CAI et al., 2017).

Quadro 1 – Exemplos de estoques possíveis de materiais lignocelulósicos por setor produtivo.

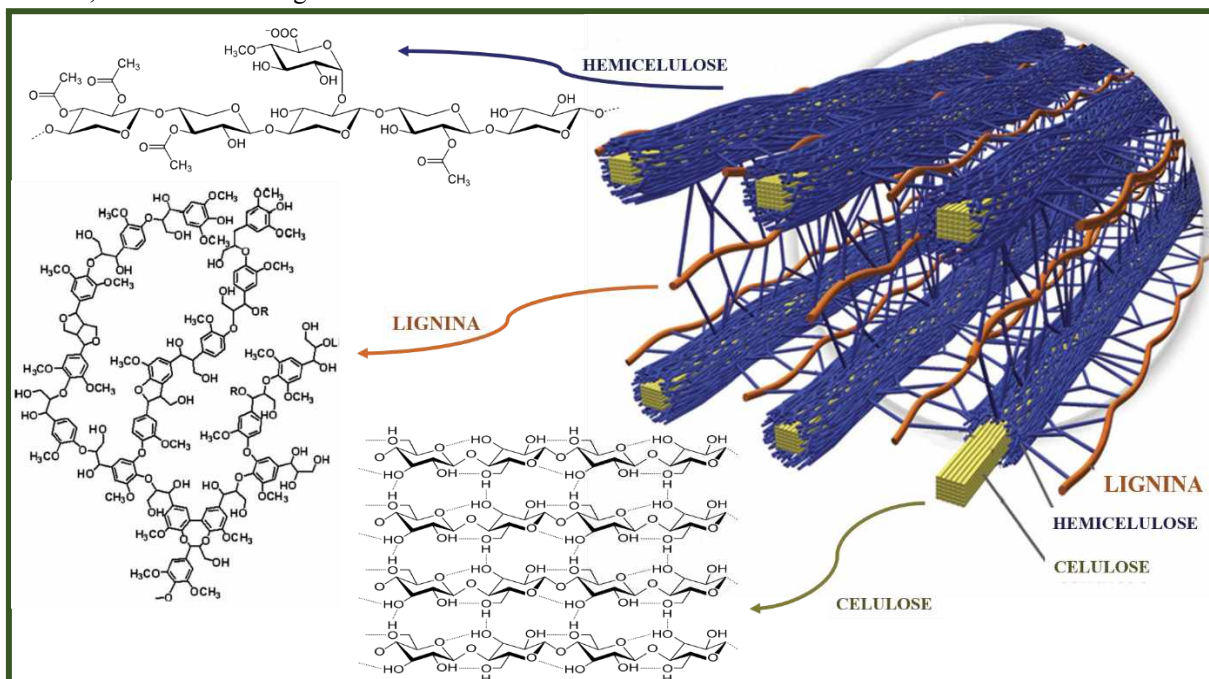
Setor de Fornecimento	Tipo	Exemplo
Agricultura	Resíduos de plantações em geral	Plantações herbáceas (gramíneas, pastos, cana)
	Produções de açúcar, etanol e amido	Palha (arroz, trigo, caule de milho e algodão)
	Produção de energia a partir de lignocelulose	Semente de colza, cana de açúcar, milho
Florestal	Floresta dedicada	Plantios de baixa rotação (salgueiro, choupo, eucalipto)
	Derivados florestais	Cascas, blocos de madeira, lascas de galhos e troncos por limpeza de matas
Indústria	Resíduos da indústria da madeira	Dejeto industrial de madeira, serragem
	Resíduos lignocelulósicos agroindustriais	Casca de arroz, bagaço de cana, sabugo de milho
Outros	Dejetos lignocelulósicos	Resíduos de parques e jardins (poda, grama)

Fonte: Adaptada de Cai et al. (2017).

2.3.1 Estrutura e propriedades

Os materiais lignocelulósicos são compostos ou modificados a partir da matéria sintetizada pelas células das plantas. Eles são basicamente compostos por carboidratos poliméricos, como celulose e hemiceluloses, além do polímero aromático lignina, conforme exibido na Figura 5. Essa composição depende da espécie, tecido da planta e suas condições de crescimento (BRANDT et al., 2013).

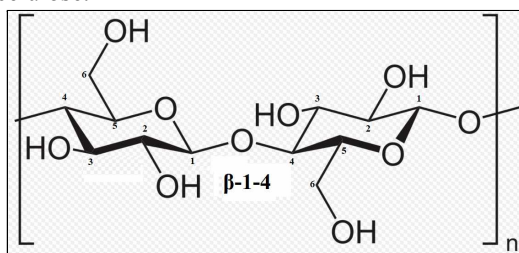
Figura 5 – Esquema exibindo as estruturas e a disposição dos três maiores componentes da lignocelulose: celulose, hemiceluloses e lignina.



Fonte: Adaptada de Thomas et al. (2018).

A celulose é o maior componente individual da lignocelulose. Apesar da composição de diferentes biomassas variar, geralmente a porcentagem do teor de celulose varia entre 35-50%(m/m). Ela é um polímero linear consistindo de unidades repetitivas de celobiose, com seus monômeros glicopiranosil sendo ligados por ligações glicosídicas β -1-4, conforme apresentado na figura 6.

Figura 6: Unidade monomérica da celulose.



Fonte: Adaptada de Thomas et al. (2018).

A configuração β nos carbonos anoméricos leva a formação da conformação de cadeia estirada, com ligações de hidrogênio unindo essas cadeias em folhas planas. Em contraste a essa conformação, temos a do amido, que possui uma forma helicoidal devido a configuração α no carbono anomérico. A conformação linear possibilita o empacotamento de várias cadeias de moléculas de celulose resultando em fibras cristalinas (BRANDT et al., 2013).

Na celulose biossintética (nativa), três ligações de hidrogênio por unidade de glicosil ocorrem: duas intramoleculares e uma intermolecular a uma molécula de celulose vizinha. As folhas interagem por interações de van der Waals e ligações de hidrogênio, o que contribui

significativamente para estabilização das fibras de celulose. Apesar de seu monômero e pequenos oligômeros serem solúveis em água, a celulose não é. As razões para tal efeito são o alto peso molecular (usualmente a solubilidade de um polímero é inversamente relacionada com a extensão de sua cadeia) e a relativa baixa flexibilidade das cadeias poliméricas de celulose. As interações intermoleculares de hidrogênio e as interações de van der Waals possibilitadas pelas faces hidrofóbicas entre folhas permitem empacotamentos íntimos e ordenados de fibras de celulose e contribuem para a insolubilidade do polímero em água e na maioria dos solventes (BRANDT et al., 2013).

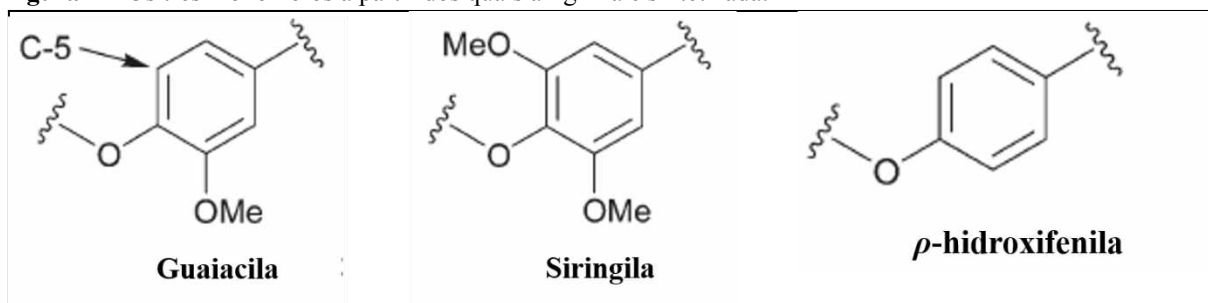
As hemiceluloses são um grupo de polissacarídeos que compõem cerca de 25%(m/m) da biomassa lignocelulósica. Composta tanto por hexoses e pentoses como glicose, manose, galactose, xilose e arabinose, possui um peso molecular mais baixo que a celulose (grau de polimerização ao redor de 100 a 200). Os polímeros de hemiceluloses podem ser ramificados e decorados com grupos funcionais acetil, metil e ácidos cinâmicos, glucorônicos e galacturônicos. Por exemplo, a cadeia principal do galactoglucomanano, uma hemicelulose encontrada em madeiras de coníferas, é construída a partir de unidades (1,4)- β -D-glicopiranosil e (1,4)- β -D-manopiranosil. As unidades manosil são substituídas a certo nível em ambos os grupos acetil nos carbonos 2 e 3 e por uma unidade de (1,6)- α -D-galactopiranosil (BRANDT et al., 2013).

As hemiceluloses atribuem caráter não covalente às fibras celulósicas, atuando como um material de matriz amorfa que mantém as fibras rígidas de celulose no lugar. Tem sido proposta a substituição com grupos hidrofóbicos como acetil e metil para elevar a afinidade das hemiceluloses com a lignina, resultando em uma maior coesão entre as três cadeias poliméricas majoritárias no ML. A hemicelulose mais comum em gramíneas e madeira de folhosas é a xilana. Em madeiras de coníferas, a presença de manona é maior. Devido a sua natureza não-cristalina, as hemiceluloses são mais suscetíveis a despolimerização que a celulose (especialmente em condições ácidas), sendo essa propriedade explorada em diversas estratégias de desconstrução dos materiais (BRANDT et al., 2013).

A lignina é uma macromolécula insolúvel em água que se torna parte do compósito depois que o crescimento da planta é cessado. Ela confere impermeabilidade, reforço estrutural e resistência a ataques biológicos e físicos para as paredes celulares compostas por carboidratos dos tecidos celulares das plantas. Ela é biossintetizada a partir de três monômeros derivados dos álcoois coniferílico, sinapílico e p -coumarílico, em ordem de abundância. Uma vez incorporados no polímero lignina, as subunidades são identificadas pela

estrutura do anel aromático e chamadas guaiacila, siringila e ρ -hidroxifenila, respectivamente, conforme exibido na Figura 7 (BRANDT et al., 2013).

Figura 7 – Os três monômeros a partir dos quais a lignina é sintetizada.



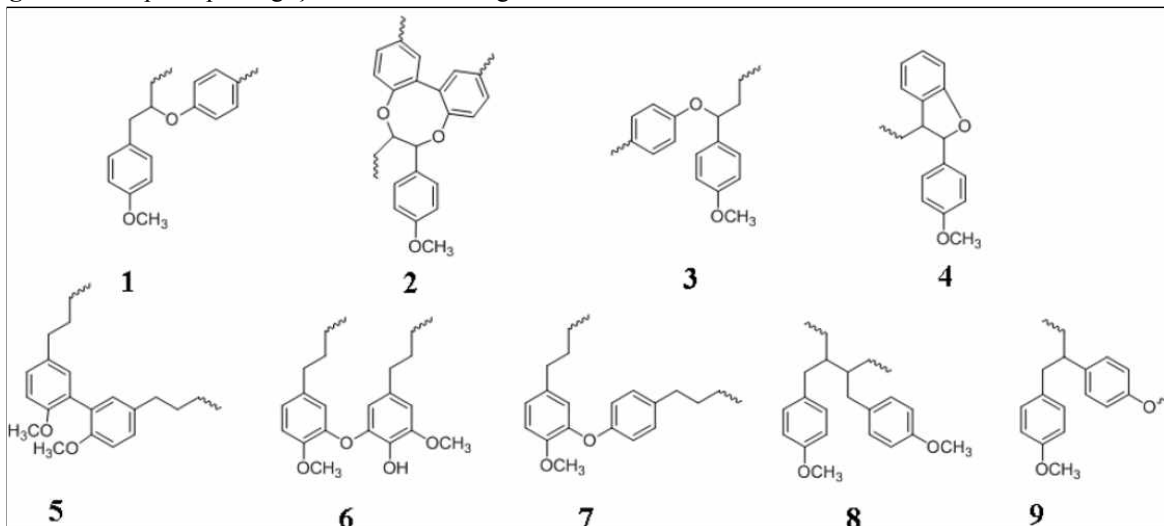
Fonte: Adaptada de Brandt et al. (2013).

A composição de lignina difere entre madeiras de coníferas, folhosas e gramíneas. A madeira de coníferas contém um maior número de unidades siringila. Gramíneas também contém pequenas quantidades de grupos ρ -hidroxifenila. Essa diferença na composição tem um grande efeito na química de deslignificação e subsequente desconstrução da biomassa. A unidade guaiacila tem uma tendência a ligações cruzadas na posição do carbono 5 do anel, tanto no processo de lignificação quanto deslignificação. A posição C5 é substituída na unidade siringila, o que impede sua participação em reações de substituição sequenciais. As ligações cruzadas C-C não podem ser hidrolisadas por ácido ou base, tornando a deslignificação em madeiras de coníferas menos facilitada quando comparada com madeiras de folhosas ou gramíneas.

A lignina possui uma variedade grande de interligações, sendo a mais comum a β -O-4 éter, com cerca de 50% de todas as ligações inter-subunidade desse tipo. Essa interligação leva a uma elongação linear do polímero. Outras interligações C-O e C-C estão presentes em menor abundância, com ramificações ocorrendo quando a lignificação é avançada (BRANDT *et al.*, 2013). As principais ligações cruzadas da lignina são demonstradas na Figura 8. A estrutura 1 representa a ligação cruzada 8-O-4/ β -O-4 fenilpropano- β -ariléter, 50% em madeiras coníferas. A estrutura 2 representa a ligação dibenzodioxicina, 20% em lignina em madeiras coníferas com ligações 5-5 dos anéis. A estrutura 3 exibe a ligação fenilpropano- α -ariléter, 7% de lignina em madeiras de coníferas. A estrutura 4 representa a ligação fenilcoumarílica, 10% de lignina em madeira de coníferas. A estrutura 5 representa ligação 5,5-bifenil, 20% de lignina em madeira de coníferas. A estrutura 6 representa a ligação 5-O-4 bifeniléter, 6% de lignina em madeira de coníferas. A estrutura 7 representa a ligação 4-O-5 diariléter. A estrutura 8 representa a β - β pinosinol, 3% de lignina em madeira

de coníferas. A estrutura 9 representa a ligação 1,2-diarilpropano-1,3-diol, , 8% de lignina em madeira de coníferas (ACHYUTHAN et al., 2010).

Figura 8 – As principais ligações cruzadas da lignina.



Fonte: Adaptada de Achyuthan et al. (2010).

2.3.2 Métodos de obtenção e pré-tratamento

Os materiais a base de compostos lignocelulósicos são obtidos de forma abundante tanto na natureza quanto na forma residual proveniente de diversas atividades antrópicas conforme discutido previamente. Os processos de pré-tratamento desses materiais variam conforme a aplicação desejada, desde modificações a isolamento de componentes específicos ou sua substituição.

A razão na utilização de materiais lignocelulósicos como ponto de partida em biorrefinarias é a construção de uma sociedade mais sustentável com menor dependência em combustíveis fósseis e destinação a resíduos agrícolas, além de propor rotas alternativas para o preparo de fertilizantes e polímeros. O propósito do pré-tratamento da biomassa tem sofrido mudanças nos últimos anos: previamente o principal interesse era utilizar os ML na produção de bioetanol, com o foco limitado em outros compostos majoritários como hemiceluloses e lignina, majoritariamente voltado para sua eliminação da biomassa. Com as diferentes aplicações sendo investigadas para ML, a importância de encontrar caminhos que maximizam o uso de seus diferentes componentes tem crescido. Métodos de pré-tratamento que permitam a recuperação eficiente de carboidratos e lignina são desejáveis, porém com dependência na situação e no produto desejado (GALBE; WALLBERG, 2019).

O pré-tratamento é um passo incluído como uma das primeiras etapas para facilitar o acesso ao material bruto. Alguns dos métodos comumente utilizados são exibidos no quadro

2. É difícil definir o melhor método para todas as situações e materiais brutos, porém é vital que alguns aspectos sejam atingidos, como alta recuperação dos polímeros individuais e outros compostos dos materiais lignocelulósicos. Também é necessário que a formação de compostos tóxicos ou inibitórios seja baixa para reduzir os efeitos negativos em etapas seguintes do processo. É bem estabelecido que condições severas podem causar grande degradação de açúcares hemicelulósicos, o que pode causar a formação de compostos altamente tóxicos como furfural, hidroximetilfurfural e ácidos orgânicos. Além de uma grande variedade de outros compostos que podem ser gerados, os citados são normalmente utilizados como valores de referência para monitoramento de compostos inibitórios (JÖNSSON et al., 2013).

Quadro 2 – Uma seleção de métodos comumente utilizados no pré-tratamento de materiais lignocelulósicos.

Método	Agente ativo	Modo de atuação
Ácido diluído	H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄ e outros ácidos fortes	Hidrólise majoritária de hemiceluloses
Alcalino	NaOH, cal, Na ₂ CO ₃ e compostos alcalinos similares	Extração da lignina
Vapor/Explosão de vapor	Vapor de alta temperatura, uso eventual de catalisadores	Hidrólise majoritária de hemiceluloses, separação de fibras
Líquidos iônicos	Cátion orgânico grande e ânion inorgânico pequeno	Fracionamento de polímeros
Solventes eutéticos profundos	Misturas de ácidos e bases de Lewis e Brønsted	Fracionamento de polímeros
Organossolve	Solventes orgânicos. Uso eventual de catalisadores	Extração da lignina
Moagem/Trituração	Redução do tamanho particular	Aumento da área superficial e acesso facilitado
Tratamento biológico	Degradação do material	Fungo marrom degrada hemiceluloses e celulose Fungo branco degrada a lignina Fungo macio degrada a celulose

Fonte: Adaptada de Galbe e Wallberg (2019).

No caso de ML destinados a aplicações envolvendo adsorção de várias espécies, incluindo metais pesados, sua utilização se estende desde compostos não-modificados até

pré-tratados visando melhora em parâmetros de desempenho da adsorção. Os grupos funcionais presentes nestes materiais podem gerar vantagens ou desvantagens na adsorção de cátions em soluções aquosas. Por exemplo, a adsorção de Cr(VI) e Cr(III) em solução está intimamente relacionada com o pH do meio e os grupos -OH, -COOH e -NH₂ atrelados a ML (MIRETZKY; CIRELLI, 2010). Existe uma grande variação na capacidade de adsorção de diferentes ML para metais pesados. Os fatores de influência normalmente são a origem da biomassa, a natureza do adsorvente, morfologia superficial, variação do metal, mecanismo de captação e natureza das forças de ligação. Apesar de dificultar a escolha do melhor material para captação de metais pesados, sua aplicação em escala industrial se mostra promissora devido ao seu baixo custo e alta eficácia (SALMAN et al., 2015).

Apesar de vários estudos serem conduzidos utilizando ML não-tratados para eliminar metais pesados em solução aquosa, desvantagens significativas acompanham seu uso como baixa capacidade de adsorção e liberação de lignina e matéria orgânica solúvel na solução. Essa carga orgânica lixiviada aumenta a demanda química e biológica de oxigênio, além do carbono orgânico total, eventualmente esgotando o oxigênio dissolvido nas amostras de água tratada. A modificação dos ML elimina esses obstáculos e melhora a capacidade de ligação, diminui a lixiviação de compostos orgânicos solúveis e substâncias cromóforas (FAROOQ et al., 2011).

Vários métodos de modificação de matérias biossorbentes têm sido reportados pela literatura, incluindo modificação física e química. A modificação física é a mais simples, porém menos efetiva. Por outro lado, a modificação química é altamente efetiva, com vários agentes classificados como bases, ácidos e compostos orgânicos sendo reportados. Outros métodos têm sido reportados para aumento de grupos funcionais e polímeros de enxerto. É atestado que o pré-tratamento aumenta significativamente a capacidade de biossorção do material, que pode ser atribuída para troca iônica mais eficiente, aumento em número e tipo de grupos funcionais e a capacidade de retenção do metal nos grupos funcionais já presentes que melhora a captação de metais da solução (SALMAN et al., 2015).

É evidente que um tratamento com ácido inorgânico ou uma base deve ser feito para melhorar a capacidade de adsorção e ativar a superfície do material para uma possível etapa de modificação subsequente. Os diferentes tipos de pré-tratamentos também podem causar mudanças nos sítios originalmente presentes no adsorvente. De um ponto de vista ambiental, os tratamentos por ácidos e básicos inorgânicos são possíveis, além de serem também, economicamente viáveis. Porém, tratamentos com solventes orgânicos podem causar os maiores impactos ambientais e riscos à saúde, além de altos custos (MELO et al., 2015).

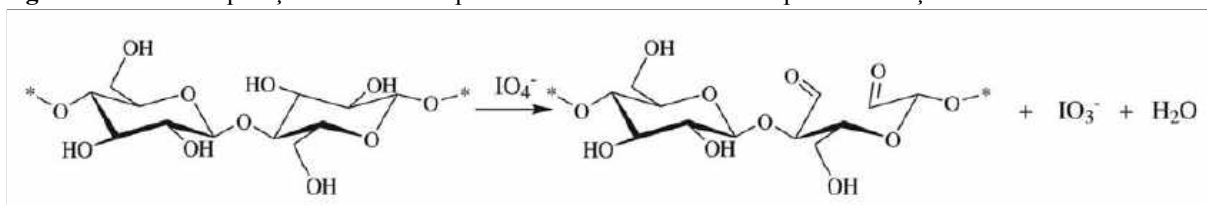
Açúcares halodeoxidados são uma classe de compostos muito utilizados como reagentes para outras modificações em celulose. Um ou mais grupos hidroxilas não-anoméricos são substituídos por um átomo de halogênio, geralmente bromo (Br), devido ser um grupo abandonador mais eficiente que o cloro (Cl) e seus derivados de celulose serem mais estáveis que os com iodo (I) (SATO et al., 1990). Esses derivados com halogênios permitem a introdução de grupos carboxila, amino, isotiourônio, mercapto e grupos hidroxilas adicionais na celulose, melhorando a adsorção de metais nesse material (AOKI et al., 1999).

A adição de ligações via éster sintetizadas a partir das hidroxilas da celulose presentes na polpa da madeira aumenta a quantidade de grupos carboxilas ao material e pode levar a um aumento na adsorção de metais pesados, devido a capacidade de captação dos grupos inseridos (LOW et al., 2004). Outros autores sugerem que a modificação de lignocelulose com grupos carboxilas aumenta a capacidade de adsorção devido ao aumento na capacidade de troca iônica (GEAY et al., 2000). A esterificação é o principal tipo de modificação de materiais lignocelulósicos devido sua simplicidade, velocidade e alta capacidade de adsorção. Muitos pesquisadores escolhem essas reações como primeiro passo no processo de enxerto de outros grupos funcionais orgânicos (KARNITZ et al., 2007).

Os grupos funcionais aminas, como ligações simples de NH_2 , NRH e NR_1R_2 podem ser protonados para formar NH_3^+ , NRH_2^+ e $\text{NR}_1\text{R}_2\text{H}^+$ nas soluções aquosas, que possuem a habilidade de adsorver poluentes aniônicos através de interações eletrostáticas. Além disso, esses grupos funcionais possibilitam o enxerto de outras funções no material além de realizar ligações cruzadas na cadeia polimérica. Vários materiais celulósicos modificados com poliaminas são utilizados para remoção de ânions para oxoarsinite (AsO_2^-) e arseniato (AsO_4^{3-}) (TIAN et al., 2011; YU et al., 2013) e dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) (XU et al., 2011).

A oxidação seguida de funcionalização é uma forma de preparar derivados reativos de celulose. Dialdeído celulose pode ser preparada através da oxidação da celulose usando ânions periodato (IO_4^-). A oxidação de um polissacarídeo como o amido, por exemplo, é conduzida com a conversão do grupo 1,2-diol da glicose em um dialdeído conforme apresentado na Figura 9. ML modificados dessa forma apresentam grandes níveis de captação para metais pesados como Ni^{2+} e Cu^{2+} em soluções aquosas (MAEKAWA; KOSHIJIMA, 1984, 1990).

Figura 9 – Preparação de um polissacarídeo dialdeídico pela oxidação seletiva de amido.



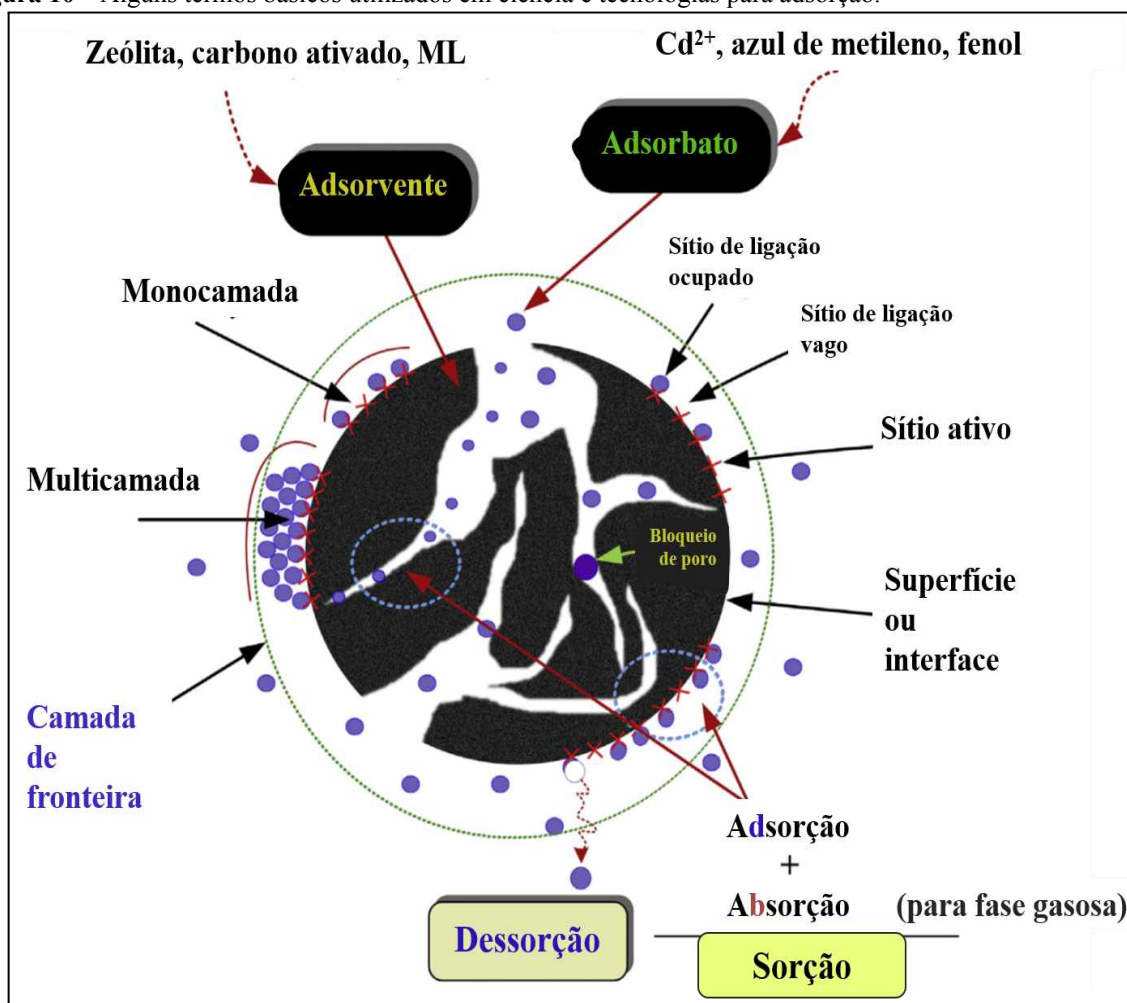
Fonte: Adaptada de Melo et al. (2015).

2.4 Adsorção e mecanismos

A presença de vários sítios de ligação nos ML tornam a natureza de mecanismos de biossorção complexa e não totalmente compreendida. Fatores como adsorção superficial, precipitação, difusão pela parede celular e membrana, complexação, quelação e troca iônica são os principais mecanismo de captação de MP, além de interações eletrostáticas (MELO et al., 2015).

Com o aumento na investigação de diversos tipos de adsorventes, muitos pesquisadores têm utilizado termos técnicos de maneira incorreta e levando a interpretações incorretas de resultados. Na Figura 10 são apresentados os principais termos aplicados na área, com a definição de adsorção como o processo de entrada das partículas de adsorbato nos poros do adsorvente em conjunto com sua atração por forças físicas e/ou químicas na superfície/interface do material. No processo de fisissorção, o metal se deposita na superfície sem uma interação química como as interações de Wan der Waals, enquanto na quimissorção, ocorre a mudança nas características da estrutura devido às ligações covalentes formadas, o grau de dessorção é mais forte sendo mais difícil de reverter. Quando esse processo ocorre na fase gasosa, recebe o nome de absorção. Os processos de sorção englobam adsorção e absorção. A dessorção é definida como a saída do adsorbato da camada de fronteira do material (TRAN et al., 2017).

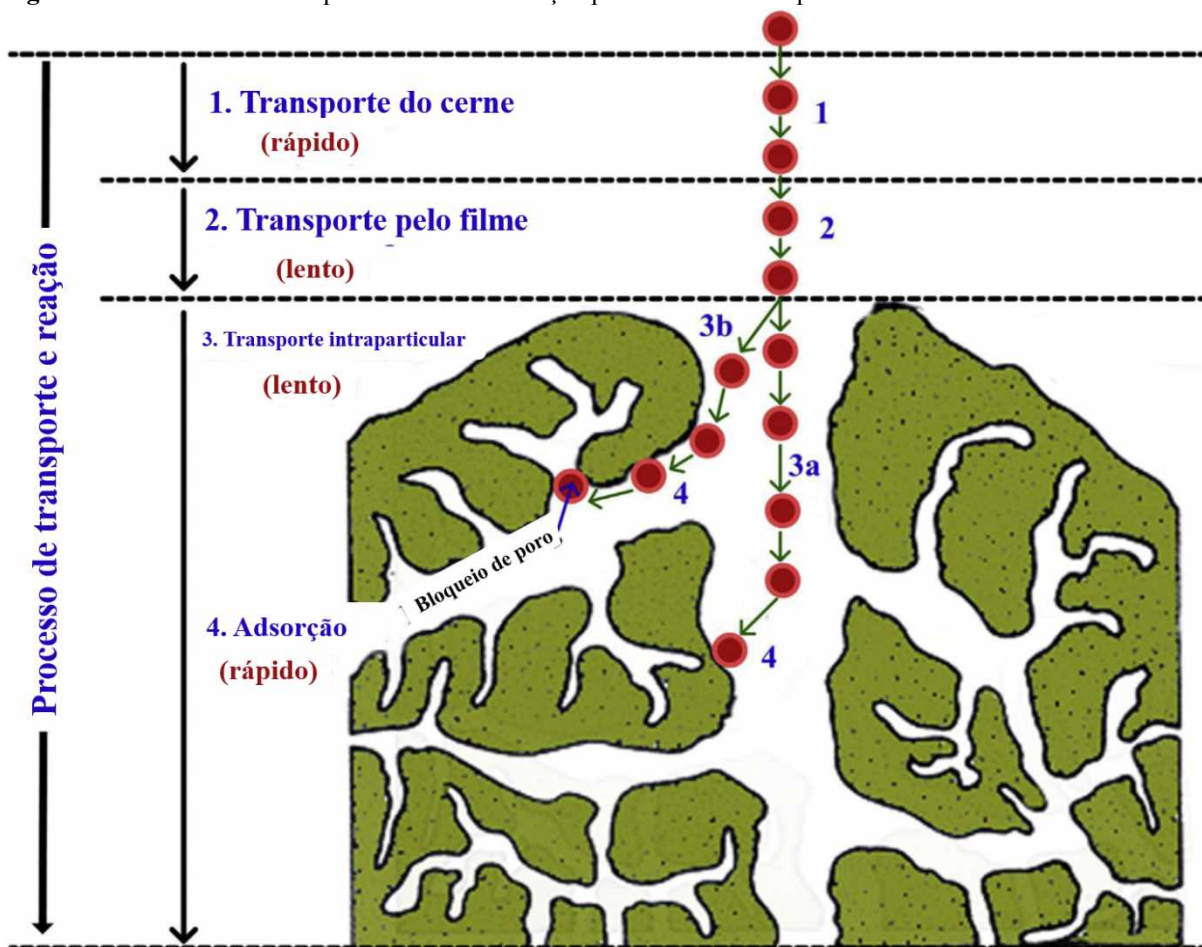
Figura 10 – Alguns termos básicos utilizados em ciência e tecnologias para adsorção.



Fonte: Adaptada de Tran et al. (2017)

As etapas da adsorção podem ser classificadas com 4 processos associados à adsorventes porosos, ilustrados na Figura 11. O primeiro estágio é o transporte no cerne na solução, que geralmente ocorre de forma rápida, que pode ser desenvolvida de forma instantânea quando o adsorvente entra em contato com a solução do adsorbato. Na maioria dos casos, esse estágio ocorre muito rápido e sua contribuição é considerada mínima. O segundo estágio é a difusão pelo filme, que ocorre de forma lenta. Nesse estágio, as moléculas de adsorbato são transportadas do seio da fase líquida para a superfície externa do adsorvente por uma camada de fronteira hidrodinâmica ou filme. O terceiro estágio é definido como difusão intraparticular e envolve a difusão das moléculas de adsorbato do exterior do adsorvente pelos seus poros e/ou paredes dos poros de forma lenta. No último estágio, a fixação adsortiva, comumente ocorre de forma rápida (WEBER; SMITH, 1987).

Figura 11 – Processo de transporte durante a adsorção por um adsorvente poroso.



Fonte: Adaptada de Weber e Smith (1987) por Tran et al. (2017).

2.4.1 *Isotermas de Adsorção*

A coleta de isotermas de adsorção pode ser uma estratégia útil tanto para descrever a relação entre a concentração de adsorbato na solução (fase líquida) e o adsorvente (fase sólida) a uma temperatura constante e elaborar sistemas de adsorção. Uma variedade de modelos de isotermas de adsorção têm sido aplicados na literatura. Esses modelos podem ser classificados da seguinte forma: (1) isotermas irreversíveis e de parâmetro único (Henry); (2) isotermas de dois parâmetros (Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin, Flory-Huggins e Hill); (3) isotermas de três parâmetros (Redlich-Peterson, Sips, Toth, Koble-Corrigan, Khan, Fritz-Schlunder, Vieth-Sladek e Radke-Prausnitz) e (4) isotermas de mais de três parâmetros (Brunauer-Emmett-Teller (BET), Weber-van Vliet, Fritz-Schlunder e Baudu). Desses modelos, os mais utilizados são os de Langmuir, Freundlich e BET, seguidos

pelos de Dubinin-Radushkevich e Redlich-Peterson, devido à praticidade de seus parâmetros, sua simplicidade e sua fácil interpretação (FOO; HAMEED, 2010).

Ao longo dos anos, essa variedade de modelos de equilíbrios de isotermas foram formulados a partir de três abordagens fundamentais. A primeira a ser considerada é a cinética, onde o equilíbrio de adsorção é definido por um estado de equilíbrio dinâmico onde as taxas de adsorção e dessorção são idênticas (LANGMUIR, 1916). A segunda consideração é baseada na termodinâmica e pode fornecer uma estrutura para derivar várias formas de modelos de isotermas de adsorção (MYERS; PRAUSNITZ, 1965). A terceira abordagem é a teoria do potencial que usualmente expressa a ideia principal na geração da curva característica (DUBININ, 1960). Porém, uma tendência interessante na modelagem de isotermas é a derivação por mais de uma abordagem, levando a diferentes interpretações físicas dos parâmetros dos modelos (RUTHVEN, 1984).

A isoterma de adsorção de Langmuir foi originalmente desenvolvida para descrever a adsorção de gás em fase sólida de carbono ativado e é tradicionalmente usada para quantificar e contrastar a performance de diferentes biossorventes tanto em adsorção física. Em sua formulação esse modelo empírico assume adsorção em monocamada (camada adsorvida tem um átomo de espessura), com a adsorção podendo ocorrer apenas em um número finito de sítios localizados idênticos e equivalentes, sem interação lateral e impedimento estérico entre as moléculas adsorvidas, mesmo em sítios adjacentes. Em sua derivação, a isoterma de Langmuir se refere a adsorção homogênea, na qual cada molécula possui entalpia e energia de ativação de sorção constantes (todos os sítios possuem afinidade igual pelo adsorvato), sem transmigração do adsorvato no plano da superfície. Graficamente, é caracterizado por um patamar que define um ponto de equilíbrio de saturação onde uma molécula ocupa um sítio e a adsorção não pode mais ocorrer. A teoria de Langmuir ainda relata um rápido decréscimo das forças atrativas intermoleculares com o aumento da distância (FOO; HAMEED, 2010). A Equação 1 demonstra a forma linear da equação de Langmuir. O perfil de uma isoterma de Langmuir é demonstrado na Figura 12.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bQ_o} + \frac{C_e}{Q_o} \quad (1)$$

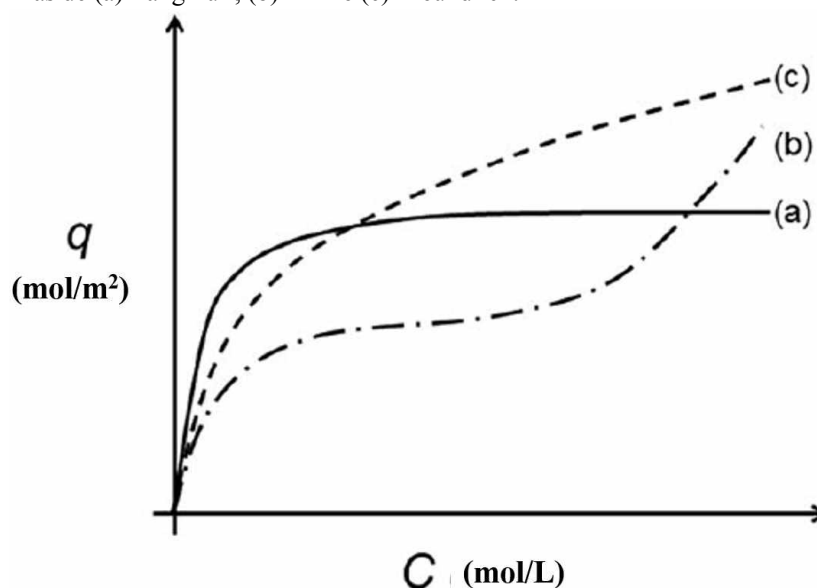
Onde C_e representa a concentração no equilíbrio, q_e a quantidade de adsorvato no adsorvente no equilíbrio, b a constante da isoterma de Langmuir e Q_o a capacidade máxima de cobertura da monocamada.

O modelo da isoterma de Freundlich foi a primeira relação descrevendo adsorção não-ideal e reversível, não restrita a formação da monocamada, tanto para modelos de sorção químicos quanto físicos. Esse modelo empírico pode ser aplicado à adsorção de monocamada, com distribuição não-uniforme dos calores de adsorção e afinidades na superfície heterogênea. Foi desenvolvida historicamente demonstrando que a taxa de adsorvato em uma dada massa de adsorvente para o soluto não era constante em soluções de diferentes concentrações. Nessa perspectiva, a quantidade adsorvida é a soma da adsorção em todos os sítios (cada um contendo uma energia de ligação), com os sítios de ligação mais fortes sendo ocupados primeiro, até a energia de adsorção decaísse exponencialmente até o processo de adsorção ser completo. Atualmente a isoterma de Freundlich é vastamente aplicada em sistemas heterogêneos, especialmente para compostos orgânicos ou espécies altamente interativas em carbono ativado e filtros/peneiras moleculares. A inclinação da curva pode ser uma medida da intensidade de adsorção ou heterogeneidade da superfície. Recentemente essa isoterma é criticada devido a limitação de base termodinâmica, especialmente em concentrações baixas (FOO; HAMEED, 2010). A Equação 2 demonstra a forma linear da equação de Freundlich. O perfil de uma isoterma de Freundlich é demonstrado na Figura 12.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2)$$

Onde q_e a quantidade de adsorvato no adsorvente no equilíbrio, onde C_e representa a concentração no equilíbrio e K_F representa a constante da isoterma de Freundlich relacionada a capacidade de adsorção e n a intensidade de adsorção.

Figura 12 – Isotermas de (a) Langmuir, (b) BET e (c) Freundlich.



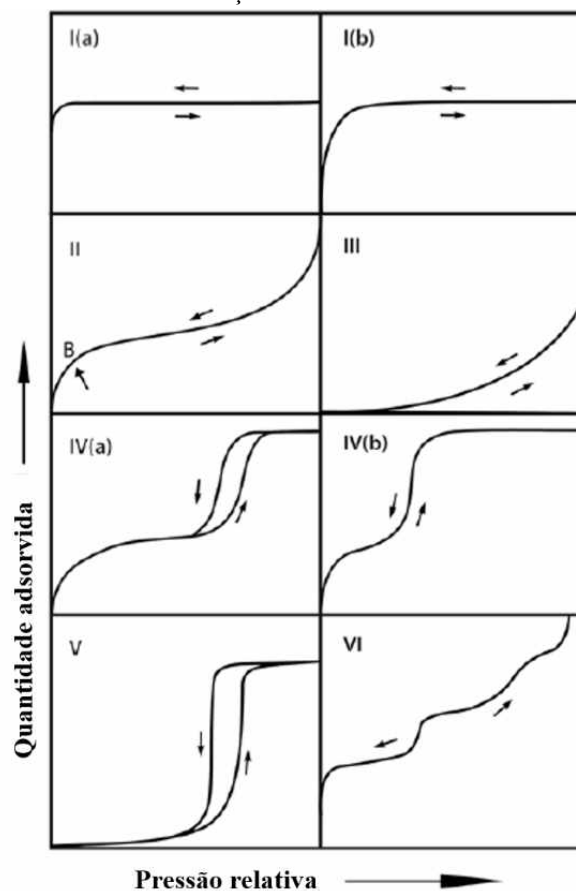
Os fundamentos da isoterma de BET são associados com a adsorção de gás na superfície de um material pelas forças de Wan der Walls criadas por um filme do adsorvato. Esse processo de sorção pode ser tanto físico por essas forças quanto químico através de uma reação entre o sólido e o gás. A quantidade de gás adsorvida no adsorvente pode ser correlacionada com a sua área superficial. Vários parâmetros como temperatura, pressão, características do material têm influência no processo de adsorção. Na teoria de BET, uma adsorção de multicamadas é assumida quando todas as camadas estão em equilíbrio e não interagem entre si, permitindo que a equação de Langmuir possa ser utilizada para cada camada. As moléculas em camadas abaixo da camada externa servem de sítios de absorção de moléculas das camadas acima. A equação de BET é definida na Equação 3.

$$\frac{P/P_0}{n(1-P/P_0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} (P/P_0) \quad (3)$$

Onde n é a quantidade específica de gás sorvido na pressão relativa P/P_0 , n_m é a capacidade de monocamada de gás sorvido, P é a pressão, P_0 é a pressão de saturação da substância sendo sorvida na temperatura de adsorção e C representa a constante de BET que é relacionada exponencialmente com a energia de adsorção de monocamada. O parâmetro C proporciona a obtenção da forma da isoterma (AMBROZ et al., 2018).

A Figura 13 representa os diferentes tipos de isoterma de BET, onde a isoterma reversível I(a) representa sólidos microporosos com poros menores que 1 nm e a I(b) representa sólidos contendo microporos maiores e mesoporos estreitos de menos de 2,5 nm. A isoterma reversível II corresponde a materiais não porosos ou macroporosos. O ponto B corresponde a cobertura completa da monocamada. A isoterma do tipo III é obtida quando as interações entre o adsorvente e o adsorvato são fracas, dificultando a coleta de informações sobre cobertura/formação da monocamada. A isoterma do tipo IV representa dois padrões diferentes em relação a largura dos poros. O tipo (a) representa poros maiores que o tamanho crítico, o que é relacionado às características do material e a temperatura, enquanto o tipo (b) é obtido para materiais mesoporosos com tamanhos de poros menores. O formato da isoterma do tipo V é visto em intervalos de pressão relativa menores e podem ser atribuídos aos mesmos efeitos do tipo III, com aglomeração molecular prévia aos preenchimentos dos poros. O tipo VI de isoterma é típico para adsorções de multicamadas de materiais com superfícies uniformes não porosos, dependente do material, do gás utilizado e da temperatura (AMBROZ et al., 2018).

Figura 13 – Diferentes tipos de isotermas de adsorção de BET.



Fonte: Adaptado de Thommes et al. (2015)

2.4.2 Modelos de cinética na adsorção

A descrição precisa da cinética do processo de adsorção é essencial para comparar os parâmetros calculados pelos modelos com o comportamento experimental do adsorvente, em diferentes sistemas de adsorvatos com diferentes condições (MISHRA; PATEL, 2009). A determinação dos parâmetros dos modelos de adsorção permite otimizar as vias dos mecanismos, a expressar a dependência entre as propriedades da superfície e os resultados de sorção, a determinar a capacidade do adsorvente e o design efetivo do sistema de adsorção (THOMPSON *et al.*, 2001). Ao longo dos anos, uma grande variedade de modelos cinéticos (Langmuir, pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, pseudo-enésima ordem, Elovich, Crank, Boyd, Bangham, Weber e Morris, volume de poro e difusão superficial) tem sido formulados (LARGITTE; PASQUIER, 2016).

Conforme discutido anteriormente, a adsorção ocorre em 4 passos definidos. Os modelos cinéticos podem ser divididos em duas classes distintas. Existem modelos que

consideram a difusão do adsorvato (da solução até a superfície externa do adsorvente e em sequência a difusão interna até os sítios de adsorção) a etapa limitante do processo. Outros modelos consideram a etapa limitante o processo de adsorção nos sítios (LARGITTE; PASQUIER, 2016).

Os modelos de difusão são divididos em duas partes, os de transferência de massa externa e os modelos de difusão interna. Assumir que o transporte de massa externa da solução para a superfície sólida é o processo mais lento é algo debatido pelos autores na literatura, principalmente pelo transporte de massa ser eliminado por agitação mecânica que ocorre de maneira rápida e constante. Os modelos de Crank, Weber e Morris e Bangham todos são aplicados nos estudos cinéticos da difusão interna do processo. Porém, os modelos mais realísticos e atuais são os chamados de difusão complexa, os quais descrevem a fase sólida de maneira mais eficiente, levando em conta adsorção, transferência de massa externa e difusão intrapartícula. Contudo, o uso desses métodos pode ser mais desafiador de um ponto de vista matemático, exigindo estudos aprofundados da literatura descritiva de modelos cinéticos (LARGITTE; PASQUIER, 2016).

Os modelos de cinética baseados no processo de adsorção são usualmente o caso quando a captação do adsorvato pelo adsorvente ocorre por um processo de natureza química. Os principais modelos são pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, pseudo-enésima ordem, Langmuir e Elovich. O modelo de pseudo-primeira ordem é descrito pelas Equações 4 e 5, pela equação química e a taxa de adsorção, onde S corresponde aos sítios de adsorção, M ao adsorvato e MS corresponde a concentração do adsorvato ligada ao adsorvente, k_{ad} corresponde a constante de taxa de adsorção, k'_{ad} a pseudo-constante de taxa de adsorção, k_d a constante da taxa de dessorção, Q e a quantidade de adsorvato adsorvida em um dado instante, C a concentração de adsorvato na solução em dado momento e γ corresponde a ordem da reação em relação ao adsorvato. Essa equação assume 5 pontos específicos: a adsorção ocorre apenas em sítios localizados e envolve nenhuma interação entre os íons adsorvidos; a energia de adsorção não é dependente da cobertura da superfície; a máxima adsorção corresponde a uma monocamada saturada de adsorvato na cobertura do adsorvente; a concentração de M é considerada constante e a captação do íon metálico no adsorvente é governada por uma equação de primeira ordem (LARGITTE; PASQUIER, 2016).



$$k_{ad} C^{\gamma} \left(\frac{Q_{max} - Q}{Q_{max}} \right)^2 = k'_{ad} (Q_{max} - Q) \quad (5)$$

As hipóteses assumidas para o modelo de pseudo-segunda ordem são praticamente as mesmas do modelo de pseudo-primeira ordem exceto que a captação do metal é governada por uma equação de segunda ordem, conforme descrito nas Equações 6 e 7 (HO; MCKAY, 1999).



$$C^{\gamma} \left(\frac{Q_{max} - Q}{Q_{max}} \right)^2 = k'_{ad} (Q_{max} - Q)^2 \quad (7)$$

As hipóteses assumidas para o modelo de pseudo-enésima ordem são praticamente as mesmas do modelo de pseudo-primeira ordem exceto que a captação do metal é governada por uma equação de enésima ordem, com n diferente de 0, conforme descrito nas Equações 8 e 9 (RITCHIE, 1977).



$$k_{ad} C^{\gamma} \left(\frac{Q_{max} - Q}{Q_{max}} \right)^n = k'_{ad} (Q_{max} - Q)^n \quad (9)$$

O modelo de Langmuir tem as mesmas hipóteses do modelo de pseudo-primeira ordem, porém a taxa de dessorção não é negligenciável comparada com a de adsorção, gerando a Equações 10 e 11, onde k_d representa o coeficiente de dessorção (LANGMUIR, 1918).



$$k_{ad} C^{\gamma} \left(\frac{Q_{max} - Q}{Q_{max}} \right) - k_d \left(\frac{Q}{Q_{max}} \right) = k'_{ad} (Q_{max} - Q) - k_d Q \quad (11)$$

O modelo de Elovich assume que a adsorção só ocorre em sítios localizados e existe interação entre os íons adsorvidos. A energia de adsorção aumenta linearmente com a cobertura da superfície. A concentração de adsorvato M é considerada constante e a equação linearizada é descrita na Equações 12 e 13, onde α representa a taxa de adsorção inicial e β representa uma constante relacionada à extensão da superfície coberta e a energia de ativação para quimissorção (ELOVICH; LARIONOV, 1962).



$$Q = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(\alpha\beta) + \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(t) \quad (13)$$

2.5 Adsorção de metais pesados em materiais lignocelulósicos

Em um trabalho publicado por Ajmal et al. (1996) foram realizados estudos na adsorção de Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Cr^{6+} em amostras de efluentes provenientes de indústrias de galvanização através de serragem de mangueira pré-tratada com solução de hidrogenofosfato de sódio (Na_2HPO_4).

O processo de pré-tratamento da serragem utilizado foi bastante simples e envolveu seu peneiramento, seguido de lavagem com água destilada e tratamento com solução de Na_2HPO_4 0,1 mol L^{-1} durante 24 h, com posterior filtragem, lavagem e secagem a 40 °C. A modificação da serragem foi atestada pela quantificação do fosfato retido através de espectrofotometria utilizando o método de fosfomolibdato (AJMAL et al., 1996).

Como pode ser visto na Tabela 1, o adsorvente apresentou maiores valores de adsorção para todos os íons, exceto para o Cr^{6+} quando utilizado pH = 7, tanto em serragem não-modificada quanto modificada. Quando a adsorção foi realizada em pH = 2, o rendimento em serragem não tratada foi nulo. O rendimento da adsorção da serragem modificada em íons Cr^{6+} nesse valor de pH foi de 100%, com os demais íons tendo uma leve queda no desempenho, todos atestados com espectrofotometria de absorção atômica em chama (AJMAL et al., 1996).

Tabela 1 – Adsorção de íons metálicos em serragem não modificada e serragem tratada com fosfato.

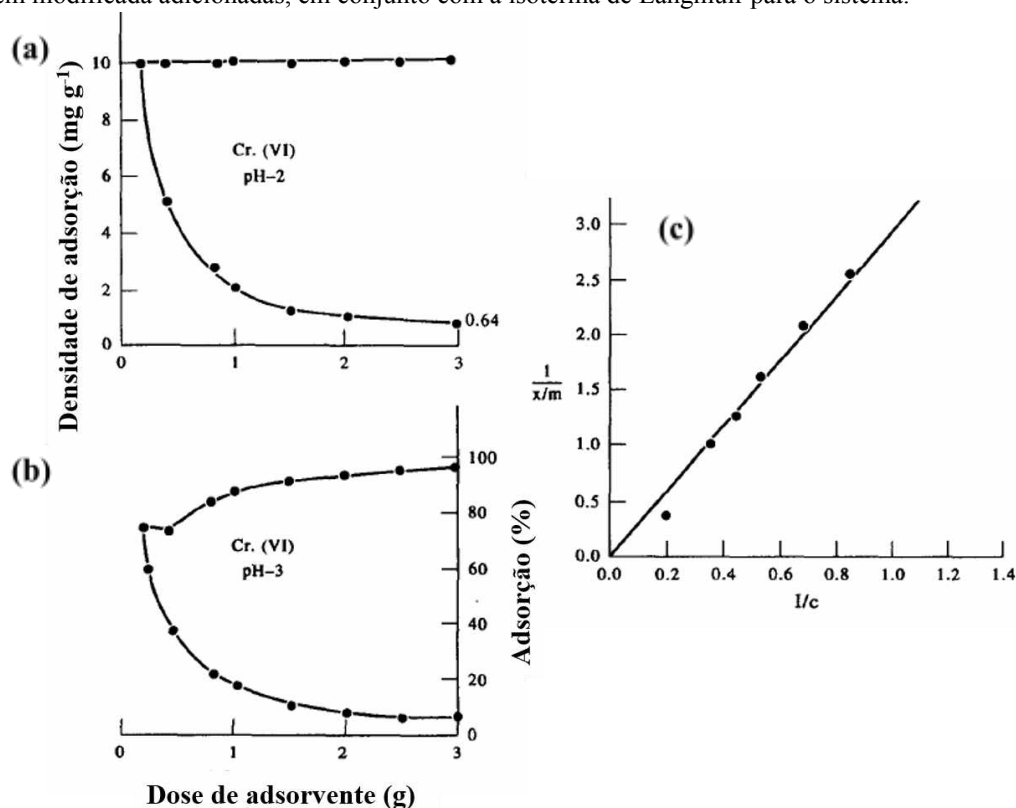
Íon metálico	Concentração (mg L ⁻¹)	% Adsorção da serragem tratada com fosfato em pH = 7	% Adsorção da serragem não-tratada em pH = 7	% Adsorção da serragem tratada com fosfato em pH = 2	% Adsorção da serragem não-tratada em pH = 2
Cr ⁶⁺	40	50	2	100	0.00
Zn ²⁺	43	86	75,7	32	-
Ni ²⁺	14	83	91	50	-
Cu ²⁺	10	86	86	80	-

Fonte: Adaptada de Ajmal et al. (1996).

A remoção de 100% de Cr⁶⁺ na serragem modificada em valores baixos de pH foi atribuída pelos autores a troca iônica. A serragem basicamente contém hemiceluloses, lignina e celulose, com seus grupos funcionais polares envolvidos na formação de ligações com os fosfatos. A troca de íons PO₄³⁻ por Cr₂O₇²⁻ só ocorre quando os fosfatos estão ligados no ML, conforme demonstrado no estudo. Esse dado evidencia a importância da condução de estudos relacionados a estrutura do adsorvente e sua performance em diferentes meios para otimizar os sistemas de tratamento (AJMAL et al., 1996).

Outro dado importante elucidado pelos autores foi que a eficiência de remoção aumenta de forma proporcional com a quantidade de adsorvente utilizada, porém a densidade de adsorção diminui, conforme observado na Figura 14a-b, com curvas para pH = 2 e 3. As curvas superiores de cada gráfico representam a % de adsorção (ordenada da direita) e as curvas inferiores representam a densidade de adsorção (ordenada da esquerda), em diferentes doses de adsorvente (eixo das abscissas). Essa redução é atribuída com o fato de que alguns sítios permanecem insaturados durante o processo de adsorção devido a maior quantidade de adsorvente na solução, porém como o número de sítios disponíveis aumenta, a eficiência total é elevada (AJMAL et al., 1996).

Figura 14 – Eficiência de remoção em densidade de remoção em pH = 2 e 3 para diferentes quantidades de serragem modificada adicionadas, em conjunto com a isoterma de Langmuir para o sistema.



Fonte: Adaptado de Ajmal et al. (1996).

Os dados de adsorção foram analisados pelos modelos de Langmuir e Freundlich, com o adsorvente sendo demonstrado como eficiente para Cr(VI) em pH = 2 e 3, com uma correlação linear de 0,938 no modelo de Langmuir (Figura 14-c), porém sem sucesso no ajuste por Freundlich (AJMAL et al., 1996).

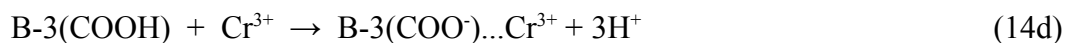
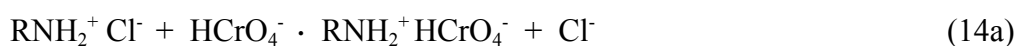
A dessorção do cromo foi demonstrada pelo controle do pH, que com a adição de uma solução de NaOH 0,01 mol L⁻¹ na coluna do adsorvente permitiu uma remoção lenta e eficiente, porém com a limitação da decomposição da serragem se utilizadas soluções mais concentradas de hidróxido de sódio. As amostras de efluentes de indústrias de galvanização para o Cr²⁺ apresentou um rendimento de 100% na adsorção em pH = 2 podendo ser feita sua dessorção com a utilização da solução de NaOH 0,01M, com recuperação de 87% pelos processos utilizados no trabalho (AJMAL et al., 1996). Essa queda de rendimento não é explicada pelos autores e pode ser alvo de estudos específicos na área identificando a razão das amostras da indústria promoverem essa adsorção irreversível de cromo no material.

Em um trabalho publicado por Xu et al. (2011) é sintetizado um copolímero de cadeias cruzadas por aminas utilizando como base casca do talo de algodão e sua aplicação como

adsorvente de Cr(VI) em diferentes condições de adsorção, além de caracterizações voltadas para os diferentes mecanismos de adsorção do metal no ML.

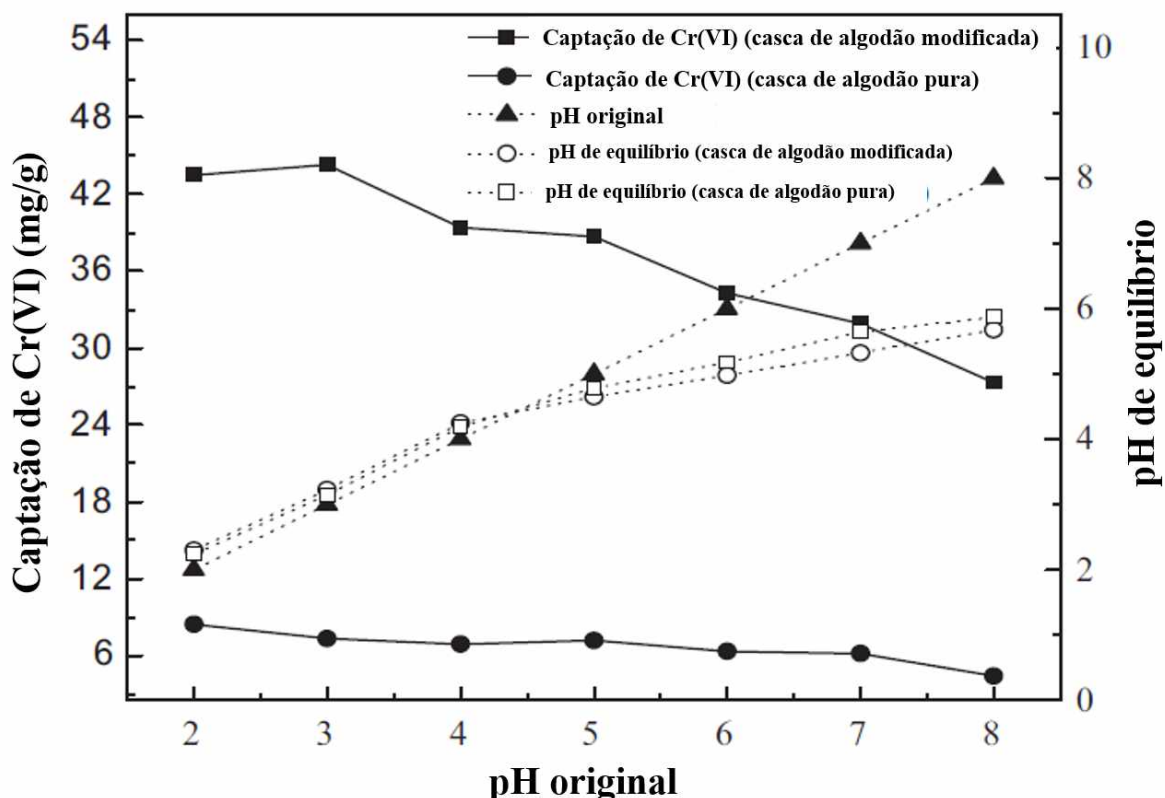
As cascas do talo de algodão foram lavadas, secas e peneiradas antes da reação com epícloridrina e N,N-dimetilformamida em um balão de reação, ao qual foi adicionada etilenodiamina sob agitação e aquecimento. O produto foi lavado e seco e novamente peneirado após o processo de reação para formação do ML modificado. Diversas caracterizações foram conduzidas demonstrando que o material modificado possuía uma superfície mais lisa, porém com área superficial específica reduzida em relação ao material puro (XU et al., 2011).

O trabalho evidencia que a interação entre o Cr^{6+} disponível em solução e o adsorvente pode se dar via complexação, atração eletrostática e outras formas, conforme representado na Equação 14a.



Como é evidenciado na Figura 15, a captação inicial do metal aumenta conforme o pH aumenta de 2 até 3 e depois é reduzida até o pH = 8. O Cr^{6+} existe em soluções aquosas na forma de oxoânions como HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ e CrO_4^{2-} , dos quais o HCrO_4^- é a espécie dominante e estável em valores de pH menores que 5. No meio ácido, os sítios ativos de amins no ML modificado são protonados e como resultado é observada uma atração forte pelos grupos contendo Cr^{6+} . Em valores de pH elevados, a superfície do biossorvente é carregada positivamente e ocorre competição entre os grupos OH^- e os íons de Cr (XU et al., 2011).

Figura 15 – Adsorção de Cr(VI) em função do pH da solução para os ML puro e modificado por copolimerização de aminas.



Fonte: Adaptado de Xu et al. (2011).

Além disso, a ligação do Cr(VI) em biomateriais naturais pode ser atribuída a conversão parcial do Cr(VI) em sua forma reduzida Cr(III) em sua superfície, conforme demonstrado nas três etapas da Equação 14(b-d). Primeiro, a espécie aniônica (HCrO_4^-) é ligada aos grupos carregados positivamente na superfície do ML em pH 2 a 3 (B-COOH_2^+). Os grupos doadores de elétrons adjacentes (C=O , O-CH_3) promovem a redução do Cr(VI) a Cr(III). Por fim, ocorre a complexação do Cr^{3+} com grupos adjacentes, como carboxilas auxiliadas pelos prótons disponíveis na solução (XU et al., 2011).

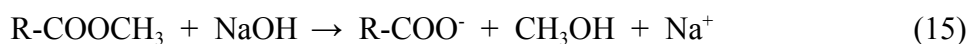
Além de o estudo demonstrar que modificações nos ML elevarem consideravelmente seu desempenho na captação de metais, os dados provenientes dos estudos de adsorção e dessorção sugerem a presença de vários mecanismos diferentes no processo.

Feng e Guo (2012) demonstraram a preparação de um adsorvente a partir de cascas de laranjas modificadas com hidróxido de sódio e cloreto de cálcio, sua caracterização e seu comportamento para adsorção de íons Cu^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} , além de evidências para o mecanismo de captação desses metais em solução.

As cascas de laranja foram cortadas, lavadas com água destilada e secas a 60°C . O produto foi triturado e peneirado, com subsequente tratamento com soluções de hidróxido de

sódio e cloreto de cálcio por 20 h. Após decantação e filtração, a biomassa modificada foi lavada com água destilada até o pH resultante da solução atingir o valor de 7, para posterior secagem e disponibilizado para testes (FENG; GUO, 2012).

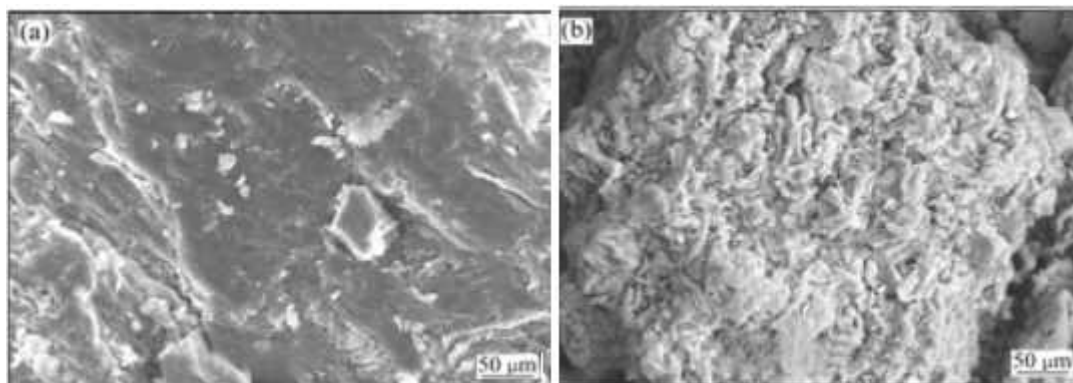
Como citado anteriormente, grupos funcionais como carboxilas são responsáveis em alguma extensão pela ligação de íons metálicos. Um aumento no número de ligantes carboxilatos no ML pode melhorar a captação desses metais. Celulose, pectina, hemiceluloses e lignina, os constituintes majoritários da casca de laranja, contém ésteres metílicos que não se ligam de forma significativa a íons metálicos. Esses grupos podem ser modificados a ligantes carboxílicos pelo tratamento na biomassa com bases como o hidróxido de sódio, desta forma elevando a capacidade ligante de metais da biomassa. A reação de hidrólise de ésteres metílicos é descrita na Equação 15 (FENG; GUO, 2012).



O cálcio, como um cátion metálico bivalente, tem um efeito de precipitação em polissacarídeos que contém grupos carboxílicos, como pectina ou alginato, e pode ser removido da solução e mantido na estrutura do gel. A adição de cloreto de cálcio faz com que o ácido pectíneo na casca de laranja precipite e reduz sua solubilidade na solução. Portanto, modificar quimicamente ML com hidróxido e cloreto de cálcio aumenta o número de ligantes carboxilatos que melhoram a habilidade adsorvitiva da biomassa (FENG; GUO, 2012).

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) são uma ferramenta importante de estudo da superfície e morfologia do adsorvente em trabalhos dessa área. Conforme a Figura 15 que o tratamento com NaOH e CaCl₂ (Figura 16-b), tornam a superfície mais irregular e porosa quando comparada com a casca de laranja original (Figura 16-a). Essa característica resulta em valores mais altos de capacidade de adsorção devido a uma área superficial específica elevada em 82% após a modificação química da biomassa. Essa observação pode ser corroborada em conjunto com análises superficiais como a de adsorção de N₂ por isotermas de Brunauer-Emmet-Teller (BET) utilizadas no trabalho, que resultaram em valores de 0,828 m² g⁻¹ e 1,496 m² g⁻¹ para o adsorvente original e modificado, respectivamente (FENG; GUO, 2012).

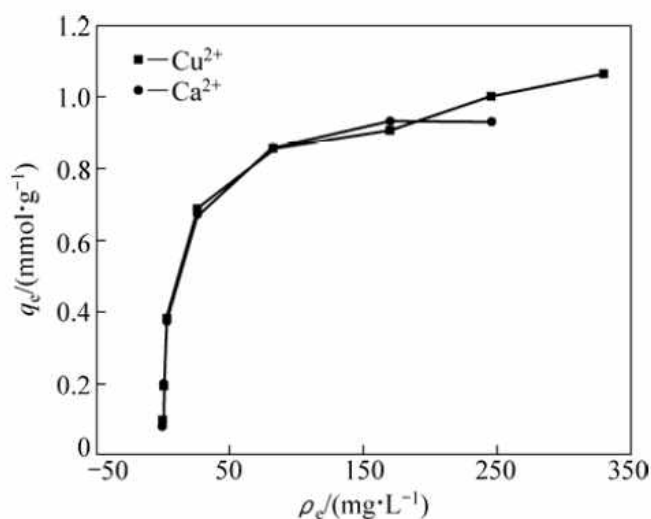
Figura 16 – Imagens de MEV das cascas de laranja antes (a) e depois (b) do processo de modificação com NaOH e CaCl₂.



Fonte: Feng e Guo (2012).

Os ML podem adsorver íons metálicos através de interação eletrostática e/ou troca iônica, complexação ou uma combinação de todos os processos. O trabalho utiliza uma combinação da determinação do Ca²⁺ liberado durante o processo de adsorção por troca iônica com os íons Cu²⁺ da solução, além de uma análise elementar por EDS (espectroscopia de raios X por energia dispersiva) das cascas de laranja modificadas para comprovar esse processo. A Figura 17 representa simultaneamente a isoterma de adsorção de Cu²⁺ e dessorção de Ca²⁺, que ao serem praticamente similares, sugerem que a adsorção do Cu²⁺ se dá exclusivamente por um mecanismo de troca iônica. Os experimentos de quantificação elementar produzidos pelos autores revelam que as concentrações de cálcio e cobre foram de aproximadamente 7,271% e 0,007% antes da adsorção e 1,908% e 11,610% após a adsorção, respectivamente. Isso também indica que o processo de adsorção segue um mecanismo de troca iônica (FENG; GUO, 2012).

Figura 17 – Isotermas de adsorção de Cu²⁺ e a respectiva dessorção de Ca²⁺.



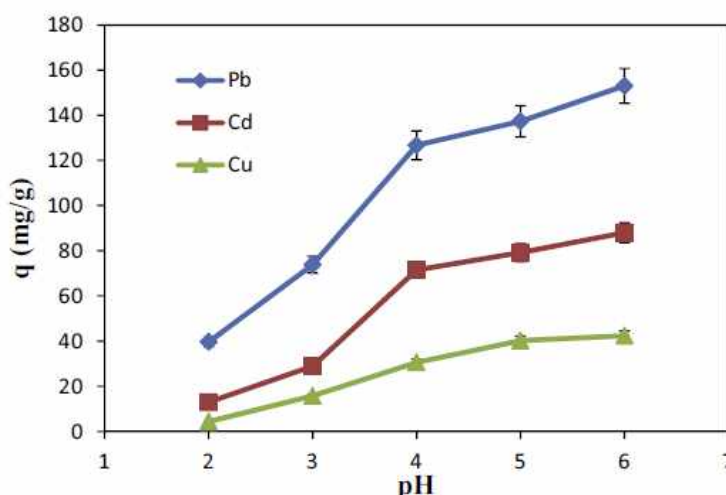
Fonte: Adaptado de Feng e Guo (2012).

Em um estudo publicado por Du et al. (2016) é utilizado um biossorvente de baixo custo e reciclável derivado de fibras de juta tratadas em micro-ondas para adsorção de alta eficiência de chumbo, cádmio e cobre de amostras de água, além de estudos e caracterizações voltados para o mecanismo de adsorção presente nesse processo.

Basicamente, no tratamento, são inseridos grupos carboxílicos na superfície das fibras, o que justifica o aumento na capacidade de adsorção de íons de MP, que na juta pura foi de Pb(II): 7,96 mg g⁻¹ e na juta modificada foi de Pb(II): 157,21 mg g⁻¹.

Na Figura 18 é exibido o processo de adsorção diante de diferentes valores de pH, para otimização da melhor condição de operação. A máxima capacidade de adsorção pode ser observada em um valor de pH = 6. Apesar de ainda ocorrer uma adsorção significativa em valores de pH mais baixos, a interação de íons metálicos com os grupos funcionais carboxílicos sofre competição e repulsão dos íons H⁺ nos sítios ativos da superfície do biossorvente (DU et al., 2016).

Figura 18 – Adsorção de Pb(II), Cd(II) e Cu(II) em função do pH da solução para a juta modificada.



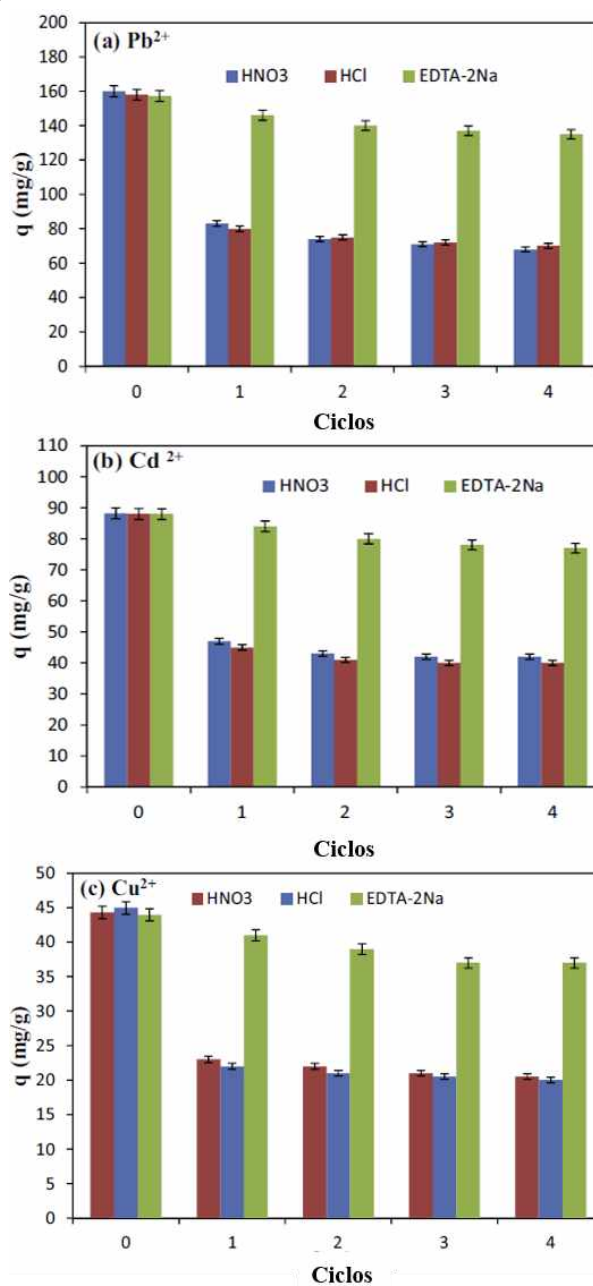
Fonte: Adaptado de Du et al. (2016).

A regeneração do adsorvente pode reduzir sua dosagem utilizada no processo de adsorção e pode ser benéfica para recuperação dos MP da água para uso futuro. Dessa forma, os autores conduziram estudos de dessorção para regenerar a juta com metais adsorvidos. Com os dados do experimento de pH, foram utilizados HCl e HNO₃ e o sal dissódico de ácido etilenodiaminotetracético (EDTA-2Na) como eluentes na concentração de 0,5 mol/L.

O EDTA-2Na foi selecionado devido a sua forte afinidade por íons de MP. A Figura 19 mostra que a capacidade de adsorção do material frente a MP não exibiu redução após o uso do EDTA-2Na na regeneração. Porém, a capacidade caiu drasticamente (quase 50%) após HCl e HNO₃ serem utilizados na dessorção. Essa diferença significativa foi resultado da troca

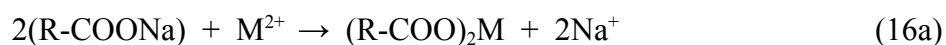
dos íons metálicos por H^+ durante o processo de adsorção após o ciclo de regeneração com ácidos inorgânicos, o que causou uma redução no pH da solução. Como foi explicitado no teste de pH, o pH mais baixo tem um efeito negativo na capacidade de adsorção. Ao mesmo tempo, uma grande carga de H^+ pode danificar a ligação do éster na juta modificada, o que pode diminuir a performance do material. Em contrapartida, Na^+ foi liberado na solução durante a adsorção após a regeneração com EDTA-2Na, sendo o eluente ideal portanto (DU et al., 2016).

Figura 19 – Adsorção de Pb(II), Cd(II) e Cu(II) após tratamento de regeneração com diferentes eluentes na juta modificada.



Fonte: Adaptado de Du *et al.* (2016).

De acordo com todos os resultados, a melhoria na capacidade de adsorção da juta modificada pode ser atribuída a introdução de mais grupos -COOH na sua superfície, e o principal mecanismo de remoção foi a troca iônica que também pôde ser confirmada pela pequena mudança na condutividade elétrica da solução antes e depois da adsorção. Considerando as principais formas existentes desses íons de metais pesados em soluções aquosas, o mecanismo provável de adsorção pode ser expresso conforme a Equação 16a-b:



Em um estudo recentemente publicado por Krishnani et al. (2021), são utilizadas cascas de mangueira (*Mangifera indica*) e goiabeira (*Psidium guaiacum*) parcialmente deslignificadas por processo alcalino utilizando NaOH para adsorção de Hg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em soluções aquosas, com caracterizações do material obtido e estudos do mecanismo dos processos de remoção intermediado por troca de cátions presentes na superfície do material.

Como discutido anteriormente, vários mecanismos como quimissorção, complexação, troca iônica, microprecipitação e condensação de hidróxidos metálicos na superfície do adsorvente afetam o processo complexo de bioadsorção de metais no ML. No estudo conduzido pelos autores, as concentrações de Ca^{2+} e Mg^{2+} liberadas e íons metálicos fixados expressaram a porcentagem de troca iônica na bioadsorção, conforme evidenciado na Tabela 2.

Tabela 2 – Adsorção de íons de metais pesados e capacidade de troca de íons correspondentes para os adsorventes em pH = 6.

Metal	Concentração de íon metálico bioadsorvido		Cátions Trocáveis							
	mg g ⁻¹	mmol g ⁻¹	Ca ²⁺			Mg ²⁺			Total	
			mg g ⁻¹	mmol g ⁻¹	%	mg g ⁻¹	mmol g ⁻¹	%	mmol g ⁻¹	%
<i>Psidium guaiag</i>										
Pb	70,25	0,339	12,22	0,305	90	0,923	0,038	11	0,343	101
Cu	30,36	0,478	17,27	0,431	90	1,264	0,052	11	0,483	101
Hg	21,48	0,107	1,80	0,045	42	0,632	0,026	24	0,071	66
Cd	32,54	0,290	10,50	0,262	90	0,625	0,026	9	0,288	99
<i>Mangifera indica</i>										
Pb	60,85	0,294	10,66	50	90	0,778	0,032	11	0,298	101
Cu	22,24	0,350	12,50	86	89	1,021	0,042	12	0,354	101
Hg	16,24	0,081	1,24	83	38	0,365	0,015	19	0,046	57
Cd	25,86	0,230	8,66	86	94	0,413	0,017	7	0,233	101

Fonte: Adaptada de Krishnani *et al.* (2021).

Quantidades proporcionais tanto de Ca²⁺ quanto Mg²⁺ foram liberadas por ambos os materiais, confirmando que a casca de mangueira e goiabeira possuem quantidades suficientes desses cátions para a troca iônica, que possuem um papel majoritário no processo para o Pb²⁺, Cu²⁺ e Cd²⁺. No caso do Hg²⁺, outros cátions podem ser envolvidos na troca, já que as quantidades obtidas para Ca²⁺ e Mg²⁺ não foram em concordância com a quantidade de mercúrio adsorvido. Os autores afirmam que o Cu²⁺ tem afinidade com os grupos fenólicos da lignina e o Pb²⁺ preferencialmente se liga com os grupos carboxílicos ácidos dos polissacarídeos (KRISHNANI *et al.*, 2021).

A capacidade de desintoxicação dos bioadsorventes para cromo hexavalente foi aplicada em pH = 2 no estudo, com valores de 29,87 e 37,25 mg g⁻¹ para a casca de mangueira e goiabeira, respectivamente. O processo de transferência de elétrons é facilitado em valores baixos de pH, com resultados de adsorção maiores sendo observados. A lignina atua como doadora de elétrons acelera o processo de redução do Cr(VI) para Cr(III), que é menos tóxico, e sua subsequente ligação no bioadsorvente. Em valores mais altos de pH, as espécies

oxoaniônicas de Cr presentes na solução aquosa sofrem repulsão das espécies carregadas negativamente na superfície do ML (KRISHNANI et al., 2021).

A análise de amostras reais, como uso de água da torneira dopada com metais pesados ou mesmo o uso de amostras provenientes de indústrias com MP em seus rejeitos é necessária para a validação do método em larga escala. Os autores também afirmam que estudos de regeneração dos adsorventes são necessários para recuperação dos metais adsorvidos e melhoria no custo-benefício da tecnologia em aplicações de escala industrial.

Na Tabela 3 são compilados diferentes materiais lignocelulósicos com aplicações em adsorção de MP, além de seus valores de capacidade de adsorção máximas a título de comparação, todos recentemente publicados até o momento de confecção deste trabalho. É nítido o volume de publicações na área e a variedade crescente de fontes para tais materiais, com pesquisas sendo feitas por vários países em desenvolvimento.

Tabela 3 – Desempenho de diferentes ML em adsorção de metais pesados em trabalhos recentes.

Referência	Material	Metal adsorvido	Capacidade máxima de adsorção (mg g ⁻¹)
Ngana et al. (2021)	Serragem de madeira <i>Ayous</i>	Pb ²⁺	62
		Ni ²⁺	9,52
Dhaouadi et al. (2021)	Semente de abacate	Pb ²⁺	18,86
		Cu ²⁺	5,74
Melilli et al. (2021)	Celulose modificada	Cu ²⁺	145
Zhao et al. (2021)	Biomassa de pinheiro: TiO ₂ / biochar	Cr ³⁺	1,23 / 12,4
		Cr ⁶⁺	12,8 / 0
Dai et al. (2021)	Folha de palmeira	Cr ⁶⁺	189,48
	Casca de banana		25,59
Castro et al. (2021)	Casca de laranja	Zn ²⁺	27,28
	Casca de maracujá		16,61
		Zn ²⁺	34,38 / 22,47
Flores-Trujillo et al. (2020)	Cacto de Sonora / Piteira do Caribe	Pb ²⁺	30,86 / 25,12
		Cd ²⁺	30,21 / 34,84
		Mn ²⁺	19,63 / 11,06

		Cr ²⁺	10,11 / 14,36
		Fe ²⁺	25,50 / 12,23
		Cu ²⁺	53,92 / 14,51
Novoseltseva et al. (2020)	Folhas de chá	Pb ²⁺	152,5
Ezeonuegbu et al. (2021)	Bagaço de cana de açúcar	Pb ²⁺	1,61
		Ni ²⁺	123,46

3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O trabalho demonstrou o impacto das fontes de metais pesados no ambiente tanto nos ciclos da natureza quanto na saúde humana, além de oferecer uma visão sobre possíveis tratamentos e remediações já utilizados. Os materiais lignocelulósicos se mostram como uma alternativa viável do ponto de vista econômico e expressivamente eficientes no processo de captação desses metais, especialmente em rejeitos aquosos. A modificação desses materiais se mostra uma rota bastante utilizada na literatura para melhoria do seu desempenho, tanto em valores de captação quanto em regeneração. A variedade de modelos de isotermas e cinética de reações apresentam um campo de estudo amplo para a compreensão do complexo processo de adsorção de metais nesses adsorventes. Os trabalhos publicados na literatura demonstram uma gama de fontes de materiais lignocelulósicos ampla e acessível para países em desenvolvimento, cada um com sua devida particularidade de cultura e aspecto socioeconômico. As informações reunidas neste trabalho podem ser ponto de partida e referencial teórico para futuros pesquisadores no campo de adsorção de metais pesados em materiais lignocelulósicos.

4 REFERÊNCIAS

- ABDELHAFEZ, A. A.; LI, J. Removal of Pb(II) from aqueous solution by using biochars derived from sugar cane bagasse and orange peel. **Journal of The Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [S.L.], v. 61, p. 367-375, abr. 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2016.01.005>
- ACHYUTHAN, K. E. *et al.* Supramolecular Self-Assembled Chaos: polyphenolic lignin's barrier to cost-effective lignocellulosic biofuels. **Molecules**, [S.L.], v. 15, n. 12, p. 8641-8688, nov. 2010. <http://dx.doi.org/10.3390/molecules15118641>.
- AJMAL, M. *et al.* Studies on removal and recovery of Cr(VI) from electroplating wastes. **Water Research**, [S.L.], v. 30, n. 6, p. 1478-1482, jun. 1996. [http://dx.doi.org/10.1016/0043-1354\(95\)00301-0](http://dx.doi.org/10.1016/0043-1354(95)00301-0).
- ALTAGRACIA-MARTÍNEZ, M. *et al.* Prussian blue as an antidote for radioactive thallium and cesium poisoning. **Orphan Drugs: Research and Reviews**, [S.L.], v. 2012, n. 2, p. 13-21, jun. 2012. <https://doi.org/10.2147/odrr.s31881>
- AMBROZ, F. *et al.* Evaluation of the BET Theory for the Characterization of Meso and Microporous MOFs. **Small Methods**, [S.L.], v. 2, n. 11, p. 1800173, ago. 2018. <http://dx.doi.org/10.1002/smt.201800173>.
- AOKI, N. *et al.* 6-Deoxy-6-mercaptocellulose and its S-substituted derivatives as sorbents for metal ions. **Reactive and Functional Polymers**, [S.L.], v. 42, n. 3, p. 223-233, dez. 1999. [http://dx.doi.org/10.1016/s1381-5148\(98\)00076-5](http://dx.doi.org/10.1016/s1381-5148(98)00076-5).
- BERNHOF, R. A. Mercury toxicity and treatment: a review of the literature. **Journal of Environmental and Public Health**, [S.L.], v. 2012, p. 1-10, 2012. <http://dx.doi.org/10.1155/2012/460508>.
- BRANDT, A. *et al.* Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids. **Green Chemistry**, [S.L.], v. 15, n. 3, p. 550-585, 2013. <http://dx.doi.org/10.1039/c2gc36364j>.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial da União**, Brasília, 14 dez. 2011.
- CAI, J. *et al.* Review of physicochemical properties and analytical characterization of lignocellulosic biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S.L.], v. 76, p. 309-322, set. 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.072>.
- CASTRO, D. *et al.* Chemical Modification of Agro-Industrial Waste-Based Bioadsorbents for Enhanced Removal of Zn(II) Ions from Aqueous Solutions, **Materials**, 14, 2134, abr. 2021. <https://doi.org/10.3390/ma14092134>
- CHAI, W. S. *et al.* A review on conventional and novel materials towards heavy metal adsorption in wastewater treatment application. **Journal of Cleaner Production**, [S.L.], v. 296, p. 126589, mai. 2021. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126589>.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Resolução n° 454, de 1 de novembro de 2012. <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=693>.

DAI, W. *et al.* Dual Function of Modified Palm Leaf Sheath Fibers in Adsorbing Reactive Yellow 3 and Cr(VI) From Dyeing Wastewater. **Journal of Polymers and the Environment**, [S.L.], v. 1, n. 1, p. 1-13, abr. 2021. <http://dx.doi.org/10.1007/s10924-021-02157-8>.

DHAOUADI, F. *et al.* Preparation of an avocado seed hydrochar and its application as heavy metal adsorbent: properties and advanced statistical physics modeling. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 419, p. 129472-129482, set. 2021. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2021.129472>.

DU, Z. *et al.* Fast microwave-assisted preparation of a low-cost and recyclable carboxyl modified lignocellulose-biomass jute fiber for enhanced heavy metal removal from water. **Bioresource Technology**, [S.L.], v. 201, p. 41-49, fev. 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.11.009>.

DUBININ, M. M. The Potential Theory of Adsorption of Gases and Vapors for Adsorbents with Energetically Nonuniform Surfaces. **Chemical Reviews**, [S.L.], v. 60, n. 2, p. 235-241, 1 abr. 1960. <http://dx.doi.org/10.1021/cr60204a006>.

ELOVICH, S. Y.; LARIONOV, O.G. Theory of adsorption from solutions of non-electrolytes on solid (I) equation adsorption from solutions and the analysis of its simplest form,(II) verification of the equation of adsorption isotherm from solutions. **Izv. Akad. Nauk. Sssr, Otd. Khim. Nauk**, [S.L.], v. 2, n. 2, p. 216-222, fev. 1962.

EZEONUEGBU, B. A. *et al.* Agricultural waste of sugarcane bagasse as efficient adsorbent for lead and nickel removal from untreated wastewater: biosorption, equilibrium isotherms, kinetics and desorption studies. **Biotechnology Reports**, [S.L.], v. 30, p. 00614-00624, jun. 2021. <http://dx.doi.org/10.1016/j.btre.2021.e00614>.

FAROOQ, U. *et al.* Effect of modification of environmentally friendly biosorbent wheat (*Triticum aestivum*) on the biosorptive removal of cadmium(II) ions from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 171, n. 2, p. 400-410, jul. 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.03.094>.

FENG, N.; GUO, X. Characterization of adsorptive capacity and mechanisms on adsorption of copper, lead and zinc by modified orange peel. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, 22(5), 1224–1231, fev. 2012. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)61309-5](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)61309-5).

FLORES-TRUJILLO, A. K. I. *et al.* Biosorption of heavy metals on *Opuntia fuliginosa* and *Agave angustifolia* fibers for their elimination from water. **International Journal of Environmental Science and Technology**, [S.L.], v. 18, n. 2, p. 441-454, jul. 2020. <http://dx.doi.org/10.1007/s13762-020-02832-8>.

FOO, K.Y.; HAMEED, B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 156, n. 1, p. 2-10, 1 jan. 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>

- GALBE, M.; WALLBERG, O. Pretreatment for biorefineries: a review of common methods for efficient utilization of lignocellulosic materials. **Biotechnology for Biofuels**, [S.L.], v. 12, n. 1, p. 1-26, dez. 2019. <http://dx.doi.org/10.1186/s13068-019-1634-1>.
- GEAY, M. *et al.* Decontamination of synthetic solutions containing heavy metals using chemically modified sawdusts bearing polyacrylic acid chains. **Journal of Wood Science**, [S.L.], v. 46, n. 4, p. 331-333, ago. 2000. <http://dx.doi.org/10.1007/bf00766226>.
- GORDON J.J.; QUASTEL G.H. (1948). Effect of organic arsenicals on enzyme system. **Biochem Journal**, 42: 337-350, 1948. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1258719>.
- HO, Y.S; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, [S.L.], v. 34, n. 5, p. 451-465, jul. 1999. [http://dx.doi.org/10.1016/s0032-9592\(98\)00112-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0032-9592(98)00112-5).
- JAISHANKAR, M. *et al.* Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. **Interdisciplinary Toxicology**, [S.L.], v. 7, n. 2, p. 60-72, 1 jun. 2014. <http://dx.doi.org/10.2478/intox-2014-0009>.
- JÄRUP, L. Hazards of heavy metal contamination. **British Medical Bulletin**, [S.L.], v. 68, n. 1, p. 167-182, 1 dez. 2003. <http://dx.doi.org/10.1093/bmb/ldg032>.
- JÖNSSON, L. J. *et al.* Bioconversion of lignocellulose: inhibitors and detoxification. **Biotechnology for Biofuels**, [S.L.], v. 6, n. 1, p. 16-26, 2013. <http://dx.doi.org/10.1186/1754-6834-6-16>.
- JOSEPH, L. *et al.* Removal of heavy metals from water sources in the developing world using low-cost materials: a review. **Chemosphere**, [S.L.], v. 229, p. 142-159, ago. 2019. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.198>.
- KARNITZ, O. *et al.* Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, [S.L.], v. 98, n. 6, p. 1291-1297, 2007. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2006.05.013>.
- KIM, S. *et al.* Removal of contaminants of emerging concern by membranes in water and wastewater: a review. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 335, p. 896-914, mar. 2018. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.044>.
- KRISHNANI, K. *et al.* Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from rice husk. **Journal of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 153, n. 3, p. 1222-1234, mai. 2008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.113>.
- KRISHNANI, K. K. *et al.* Heavy metals biosorption mechanism of partially delignified products derived from mango (*Mangifera indica*) and guava (*Psidium guajava*) barks. **Environmental Science and Pollution Research**, [S.L.], v. 1, n. 1, p. 1-14, fev. 2021. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-021-12874-1>.
- KOONER, R. *et al.* Heavy metal contamination in vegetables, fruits, soil and water – A critical review. **International Journal of Agriculture, Environment and Biotechnology**, [S.L.], v. 7, n. 3, p. 603-614, 2014. <http://dx.doi.org/10.5958/2230-732x.2014.01365.5>

- KUMAR, M. *et al.* Review of perspective, problems, challenges, and future scenario of metal contamination in the urban environment. **Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste**, [S.L.], v. 21, n. 4, p. 040170071-0401700716, out. 2017. [http://dx.doi.org/10.1061/\(asce\)hz.2153-5515.0000351](http://dx.doi.org/10.1061/(asce)hz.2153-5515.0000351).
- LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. **Journal of The American Chemical Society**, [S.L.], v. 38, n. 11, p. 2221-2295, nov. 1916. <http://dx.doi.org/10.1021/ja02268a002>.
- LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of The American Chemical Society**, [S.L.], v. 40, n. 9, p. 1361-1403, set. 1918. <http://dx.doi.org/10.1021/ja02242a004>.
- LARGITTE, L.; PASQUIER, R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. **Chemical Engineering Research and Design**, [S.L.], v. 109, p. 495-504, mai. 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2016.02.006>.
- LATOURE, R. A. The Langmuir isotherm: a commonly applied but misleading approach for the analysis of protein adsorption behavior. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, [S.L.], v. 103, n. 3, p. 949-958, 3 jun. 2014. <http://dx.doi.org/10.1002/jbm.a.35235>.
- LEYVA-RAMOS, R. *et al.* Adsorption of cadmium(II) from aqueous solution on natural and oxidized corncob. **Separation and Purification Technology**, [S.L.], v. 45, n. 1, p. 41-49, set. 2005. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2005.02.005>.
- LOW, K. S. *et al.* Sorption of copper and lead by citric acid modified wood. **Wood Science and Technology**, [S.L.], v. 38, n. 8, p. 629-640, nov. 2004. <http://dx.doi.org/10.1007/s00226-003-0201-9>.
- MAEKAWA, E.; KOSHIJIMA, T. Properties of 2,3-dicarboxy cellulose combined with various metallic ions. **Journal of Applied Polymer Science**, S.L., v. 29, p. 2289-2297, jul. 1984. <https://doi.org/10.1002/app.1984.070290705>.
- MAEKAWA, E.; KOSHIJIMA, T. Preparation and characterization of hydroxamic acid derivative and its metal complexes derived from cellulose. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.L.], v. 40, n. 910, p. 1601-1613, nov. 1990. <http://dx.doi.org/10.1002/app.1990.070400916>.
- MAZUMDER G. Chronic arsenic toxicity & human health. **Indian J Med Res** 128(4): 436–447, out 2008. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/19106439>.
- MEHRANDISH, R. *et al.* Heavy metals detoxification: a review of herbal compounds for chelation therapy in heavy metals toxicity. **Journal of Hermed Pharmacology**, [S.L.], v. 8, n. 2, p. 69-77, fev. 2019. <http://dx.doi.org/10.15171/jhp.2019.12>.
- MELILLI, G. *et al.* Photocurable “all-lignocellulose” derived hydrogel nanocomposites for adsorption of cationic contaminants. **Sustainable Materials and Technologies**, [S.L.], v. 27, p. 00243-00254, abr. 2021. <http://dx.doi.org/10.1016/j.susmat.2020.e00243>
- MELO, D. de Q. *et al.* Chemical modifications of lignocellulosic materials and their application for removal of cations and anions from aqueous solutions. **Journal of Applied**

Polymer Science, [S.L.], v. 133, n. 15, p. 43286-43308, dez. 2015.
<http://dx.doi.org/10.1002/app.43286>.

MIRETZKY, P.; CIRELLI, A. Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: a review. **Journal of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 180, n. 1-3, p. 1-19, ago. 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.060>.

MISHRA, P.C.; PATEL, R.K. Removal of lead and zinc ions from water by low-cost adsorbents. **Journal of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 168, n. 1, p. 319-325, ago. 2009.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.026>.

MOUBARIK, A.; GRIMI, N. Valorization of olive stone and sugar cane bagasse by-products as biosorbents for the removal of cadmium from aqueous solution. **Food Research International**, [S.L.], v. 73, p. 169-175, jul. 2015.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2014.07.050>.

MYERS, A. L.; PRAUSNITZ, J. M. Thermodynamics of mixed-gas adsorption. **AIChE Journal**, [S.L.], v. 11, n. 1, p. 121-127, jan. 1965. <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690110125>.

NAZARIPOUR, M. *et al.* Research trends of heavy metal removal from aqueous environments. **Journal of Environmental Management**, [S.L.], v. 287, p. 112322, jun. 2021.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112322>.

NGANA, B. N. *et al.* Grafting of reactive dyes onto lignocellulosic material: application for pb(ii) adsorption and electrochemical detection in aqueous solution. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S.L.], v. 9, n. 1, p. 104984-104993, fev. 2021.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2020.104984>

NOVOSELTSEVA, V. *et al.* Production of high-performance lead(II) ions adsorbents from pea peels waste as a sustainable resource. **Waste Management & Research: The Journal for a Sustainable Circular Economy**, [S.L.], v. 39, n. 4, p. 584-593, 24 jul. 2020.
<http://dx.doi.org/10.1177/0734242x20943272>.

REHMAN, K. *et al.* Prevalence of exposure of heavy metals and their impact on health consequences. **Journal of Cellular Biochemistry**, [S.L.], v. 119, n. 1, p. 157-184, ago. 2018.
<http://dx.doi.org/10.1002/jcb.26234>.

RITCHIE, A. G. Alternative to the Elovich equation for the kinetics of adsorption of gases on solids. **Journal of The Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, [S.L.], v. 73, p. 1650, 1977. <http://dx.doi.org/10.1039/f19777301650>.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. New Jersey: John Wiley & Sons, 1984. 464 p.

SALMAN, M. *et al.* Biosorption of heavy metals from aqueous solutions using indigenous and modified lignocellulosic materials. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, [S.L.], v. 14, n. 2, p. 211-228, 3 fev. 2015.
<http://dx.doi.org/10.1007/s11157-015-9362-x>.

SATO, T. *et al.* An improved procedure for the preparation of chlorinated cellulose with methanesulfonyl chloride in a dimethylformamide–chloral–pyridine mixture. **Journal of**

Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, [S.L.], v. 28, n. 8, p. 2223-2227, jul. 1990.
<http://dx.doi.org/10.1002/pola.1990.080280817>.

SEARS, M. E. Chelation: Harnessing and Enhancing Heavy Metal Detoxification—A Review. **The Scientific World Journal**, [S.L.], v. 2013, p. 1-13, 2013.
<http://dx.doi.org/10.1155/2013/219840>.

SELVI, A. *et al.* Integrated remediation processes toward heavy metal removal/recovery from various environments—A review. **Frontiers in Environmental Science**, [S.L.], v. 7, p. 1-15, 22 mai. 2019. <http://dx.doi.org/10.3389/fenvs.2019.00066>.

SINGH, K. R. *et al.* Review of existing heavy metal contamination indices and development of an entropy-based improved in. **Environment, Development and Sustainability**, [S.L.], v. 22, n. 8, p. 7847-7864, 11 dez. 2019. <http://dx.doi.org/10.1007/s10668-019-00549-4>.

TAN, G. *et al.* Removal of lead from aqueous solution with native and chemically modified corncobs. **Journal of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 174, n. 1-3, p. 740-745, fev. 2010.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.114>.

THOMAS, B. *et al.* Nanocellulose, a versatile green platform: from biosources to materials and their applications. **Chemical Reviews**, [S.L.], v. 118, n. 24, p. 11575-11625, nov. 2018.
<http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00627>.

THOMMES, M. *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, [S.L.], v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, out. 2015.
<http://dx.doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.

THOMPSON, G. *et al.* The treatment of pulp and paper mill effluent: a review. **Bioresource Technology**, [S.L.], v. 77, n. 3, p. 275-286, mai. 2001.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00060-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00060-2)

TIAN, Y. *et al.* Modified native cellulose fibers—A novel efficient adsorbent for both fluoride and arsenic. **Journal of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 185, n. 1, p. 93-100, jan. 2011.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.09.001>.

TRAN, H. N. *et al.* Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: a critical review. **Water Research**, [S.L.], v. 120, p. 88-116, set. 2017.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>.

WEBER, W. J.; SMITH, E. H. Simulation and design models for adsorption processes. **Environmental Science & Technology**, [S.L.], v. 21, n. 11, p. 1040-1050, nov. 1987. <http://dx.doi.org/10.1021/es00164a002>.

XU, J. *et al.* A review of functionalized carbon nanotubes and graphene for heavy metal adsorption from water: preparation, application, and mechanism. **Chemosphere**, [S.L.], v. 195, p. 351-364, mar. 2018. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.061>

XU, X. *et al.* Characteristics of cellulosic amine-crosslinked copolymer and its sorption properties for Cr(VI) from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 189, n. 1-2, p. 420-426, mai. 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.02.056>.

YU, X. *et al.* Synthesis and characterization of multi-amino-functionalized cellulose for arsenic adsorption. **Carbohydrate Polymers**, [S.L.], v. 92, n. 1, p. 380-387, jan. 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.09.050>.

ZARE, E. *et al.* Nanoadsorbents based on conducting polymer nanocomposites with main focus on polyaniline and its derivatives for removal of heavy metal ions/dyes: a review. **Environmental Research**, [S.L.], v. 162, p. 173-195, abr. 2018. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envres.2017.12.025>.

ZHANG, M. Adsorption study of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) from simulated acid mine drainage using dairy manure compost. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 172, n. 1, p. 361-368, ago. 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.06.017>.

ZHAO, J. *et al.* Enhancement of selective adsorption of Cr species via modification of pine biomass. **Science of the Total Environment**, [S.L.], v. 756, p. 143816-143825, fev. 2021. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143816>


UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Coordenação do Curso de Graduação em Química Industrial
 Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1A, Sala 1A233 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
 Telefone: (34) 3239-4103 - coqin@iqufu.ufu.br


ATA DE DEFESA - GRADUAÇÃO

Curso de Graduação em:	Química Industrial				
Defesa de:	Trabalho de Conclusão de Curso (GQB056)				
Data:	14/06/2021	Hora de início:	08:30	Hora de encerramento:	11:10
Matrícula do Discente:	11411QID042				
Nome do Discente:	Fernanda Souza Fernandes				
Título do Trabalho:	Uso de materiais lignocelulósicos para remoção de metais pesados				

Reuniu-se na sala virtual criada pela Coordenação do Curso de Química Industrial, no aplicativo Microsoft Teams, a Banca Examinadora, designada pelo(a) Coordenador(a) do Curso de Graduação em Química Industrial, assim composta: Prof. Dr. Daniel Pasquini - **Orientador(a)**; Prof.^a Dr.^a Elaine Kikuti - **Titular**; Doutorando Thiago Alves Lopes Silva - **Titular** e Prof. Dr. Jefferson Luis Ferrari - **Suplente**.

Iniciando os trabalhos o(a) presidente da mesa, Prof. Daniel Pasquini, apresentou a Comissão Examinadora e o(a) candidato(a), agradeceu a presença do público, e concedeu ao(a) Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do(a) Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Curso.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado(a) (X) Nota: 66 (0 a 100 pontos)

Reprovado(a) ()

Considerações da Banca: Fazer as correções no documento de texto do TCC conforme sugeridas pela banca.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.

Documento assinado eletronicamente por **Daniel Pasquini, Professor(a) do Magistério Superior**, em 14/06/2021, às 12:50, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do



[Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015.](#)



Documento assinado eletronicamente por **Elaine Kikuti, Professor(a) do Magistério Superior**, em 14/06/2021, às 14:03, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015.](#)



Documento assinado eletronicamente por **Thiago Alves Lopes Silva, Usuário Externo**, em 15/06/2021, às 11:08, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015.](#)



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **2804816** e o código CRC **0EC33C38**.
