

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
ÁREA DO CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E ENGENHARIAS
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

JORDANA BORTOLUZ

EXTRAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E UTILIZAÇÃO DA LIGNINA DE *PINUS ELLIOTTII* NA REMOÇÃO DE ÍONS Zn^{2+}

Caxias do Sul
2017/2

JORDANA BORTOLUZ

EXTRAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E UTILIZAÇÃO DA LIGNINA DE *PINUS ELLIOTTII* NA REMOÇÃO DE ÍONS Zn^{2+}

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como parte dos requisitos para obtenção da aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso – Bacharelado em Química, sob a orientação acadêmica do Prof. Dr. Marcelo Giovanela e coordenação da Prof^a. Dr^a. Anna Celia Silva Arruda.

Caxias do Sul
Período 2017/2

JORDANA BORTOLUZ

EXTRAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E UTILIZAÇÃO DA LIGNINA DE *PINUS ELLIOTTII* NA REMOÇÃO DE ÍONS Zn^{2+}

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como parte dos requisitos para obtenção da aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso – Bacharelado em Química da Universidade de Caxias do Sul.

Caxias do Sul, 07 de julho de 2017.

Banca examinadora

Prof. Dr. Marcelo Giovanela (UCS)
Orientador

Prof^a. Dr^a. Eliena Jonko Birriel (UCS)

Prof. MSc. Luis Rafael Bonetto (UCS)

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Jorge e Márcia e ao meu namorado Mateus, pelo apoio, paciência, compreensão e carinho durante toda a minha trajetória.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Marcelo Giovanela, por todo o conhecimento transmitido, pela dedicação, incentivo e orientação indispensável.

À Prof^a. Dr^a Anna Célia Silva Arruda, pelas correções do trabalho.

Ao Prof. MSc. Luis Rafael Bonetto, por toda a ajuda e disposição em esclarecer minhas dúvidas.

Ao Prof. Dr. Matheus Poletto, pela ajuda com a extração da lignina.

À doutoranda Alexandra Cemin, pelo companheirismo e ajuda na realização dos ensaios.

Aos meus colegas e amigos, e em especial à Amanda e ao Leonardo, que estiveram ao meu lado me apoiando e encorajando durante toda a graduação.

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.”

José de Alencar

RESUMO

Um dos principais problemas enfrentados pelas indústrias galvânica e moveleira consiste no tratamento e descarte dos resíduos gerados em seus processos produtivos. Nesse sentido, a utilização da lignina proveniente de serragem como bioissorvente para a remediação de efluentes galvânicos, constitui-se em uma alternativa sustentável, uma vez que contribui simultaneamente para a minimização de dois problemas ambientais. A lignina tem se tornado objeto de grande interesse por vários pesquisadores, uma vez que sua superfície apresenta vários grupos funcionais que influenciam a reatividade e as propriedades de adsorção desse material. Sendo assim, esse trabalho teve por objetivo extrair a lignina presente na serragem de *Pinus elliottii*, visando sua posterior aplicação na remoção de íons Zn^{2+} de soluções aquosas por meio da técnica de adsorção. Inicialmente, fez-se a extração do bioissorvente pelo método Klason. O material obtido foi então caracterizado por meios das técnicas de espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), termogravimetria (TG), microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG), determinação do pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) e ressonância magnética nuclear de ^{13}C no estado sólido (RMN ^{13}C). Os ensaios de adsorção, por sua vez, foram realizados em uma mesa orbital a $25^{\circ}C$ durante 4 h. A influência de parâmetros experimentais no processo de adsorção, como a quantidade de massa de lignina, velocidade de agitação do sistema e pH do meio, foram igualmente avaliados. Em relação ao equilíbrio do processo de adsorção, constatou-se que o modelo de Freundlich foi o que melhor se ajustou ao conjunto de dados experimentais ($R^2 = 0,9624$), apresentando valores para a constante de Freundlich (K_F) e para a capacidade máxima de adsorção (q_m) de $0,249 \text{ mg g}^{-1} (\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$ e $18,05 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente. No que se refere à cinética, o modelo de pseudossegunda ordem foi o que melhor descreveu o processo. Por fim, a lignina de *Pinus elliottii* mostrou ser um bioissorvente eficaz na remoção de íons Zn^{2+} com potencial aplicação para a remoção de metais de efluentes da indústria galvânica.

Palavras-chave: Lignina. Adsorção. Zinco. Equilíbrio. Cinética.

ABSTRACT

One of the main problems faced by the galvanic and furniture industries is the treatment and disposal of waste generated in their production processes. In this sense, the use of lignin from sawdust as a biosorbent for the remediation of galvanic effluents constitutes a sustainable alternative, since it contributes simultaneously to the minimization of two environmental problems. Lignin has become the subject of great interest by several researchers, since its surface has several functional groups that influence the reactivity and adsorption properties of this material. Therefore, the goal of this work was to extract the lignin present in the sawdust of *Pinus elliottii*, aiming its subsequent application in the removal of Zn^{2+} ions from aqueous solutions by means of the adsorption technique. Initially, lignin was extracted by the Klason method. The obtained material was then characterized by means of several techniques, such as Fourier Transform (FT-IR) infrared spectroscopy, thermogravimetry (TG), field-emission scanning electron microscopy (SEM-FEG), determination of pH at the point of zero charge (pH_{PZC}) and solid-state ^{13}C nuclear magnetic resonance (^{13}C NMR). The adsorption tests, in turn, were performed at an orbital shaker at $25^{\circ}C$ for 4 h. In addition, the influence of experimental parameters on the adsorption process, including lignin dosage, stirring rate of the system and pH of the medium, were also evaluated. Concerning the adsorption equilibrium, the Freundlich model provided the best fit for the experimental data ($R^2 = 0.9624$), with values for the Freundlich constant (K_F) and maximum adsorption capacity (q_m) of $0,249 \text{ mg g}^{-1} (\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$ and 18.05 mg g^{-1} , respectively. The adsorption kinetics, by other hand, was better describing using a pseudo-second-order model. Finally, the lignin of *Pinus elliottii* showed to be an effective biosorbent in the removal of Zn^{2+} ions with potential application for the removal of metals from the effluents of the galvanic industry.

Keywords: Lignin. Adsorption. Zinc. Equilibrium. Kinetics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma de um processo de galvanoplastia	18
Figura 2 – Processos de adsorção e absorção	23
Figura 3 – Estrutura parcial da lignina.....	28
Figura 4 – Serragem de <i>Pinus elliottii</i>	35
Figura 5 – Etapa de remoção dos extrativos da madeira	36
Figura 6 – Etapa de obtenção da lignina insolúvel em ácido sulfúrico	37
Figura 7 – Espectro de infravermelho com transformada de Fourier da lignina de <i>Pinus elliottii</i>	43
Figura 8 – Espectro de RMN ¹³ C no estado sólido da lignina de <i>Pinus elliottii</i>	45
Figura 9 – Principais componentes estruturais da lignina: (a) guaiacil, (b) siringil e (c) p-hidroxifenil	46
Figura 10 – Determinação do pH _{PCZ} da lignina de <i>Pinus elliottii</i>	46
Figura 11 – Imagens de MEV-FEG da lignina de <i>Pinus elliottii</i> com aumentos de (a) 500x e (b) 5000x	47
Figura 12 – Curva termogravimétrica (TGA) e primeira derivada da curva termogravimétrica (DTG) da lignina de <i>Pinus elliottii</i>	48
Figura 13 – Efeito da quantidade de massa da lignina de <i>Pinus elliottii</i> na remoção de íons Zn ²⁺	49
Figura 14 – Efeito da velocidade de agitação do sistema na remoção de Zn ²⁺ pela lignina de <i>Pinus elliottii</i>	50
Figura 15 – Efeito do pH inicial do meio na remoção de íons Zn ²⁺ pela lignina de <i>Pinus elliottii</i>	51
Figura 16 – Isoterma de Langmuir para a adsorção de íons Zn ²⁺ pela lignina de <i>Pinus elliottii</i>	52
Figura 17 – Isoterma de Freundlich para a adsorção de íons Zn ²⁺ pela lignina de <i>Pinus elliottii</i>	53
Figura 18 – Modelo cinético de pseudoprimeira ordem para a adsorção de íons Zn ²⁺ pela lignina de <i>Pinus elliottii</i>	55
Figura 19 – Modelo de pseudossegunda ordem para a adsorção de íons Zn ²⁺ pela lignina de <i>Pinus elliottii</i>	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Padrões de lançamento de efluentes inorgânicos	19
Tabela 2 – Possíveis atribuições das bandas do espectro de infravermelho da lignina de <i>Pinus elliottii</i>	44
Tabela 3 – Principais picos de ressonância observados no espectro de RMN de ¹³ C no estado sólido da lignina de <i>Pinus elliottii</i>	45
Tabela 4 – Parâmetros da isoterma de Langmuir	53
Tabela 5 – Parâmetros da isoterma de Freundlich.....	54
Tabela 6 – Parâmetros cinéticos para o modelo de pseudoprimeira ordem	55
Tabela 7 – Parâmetros cinéticos para modelo de pseudossegunda ordem.....	56

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

C_0	Concentração inicial de íons Zn^{2+}
C_e	Concentração de íons Zn^{2+} no equilíbrio
DTG	Primeira derivada da curva termogravimétrica
FT-IR	Espectroscopia de no infravermelho com Transformada de Fourier
k_1	Constante cinética de pseudoprimeira ordem
k_2	Constante cinética de pseudossegunda ordem
K_F	Constante de Freundlich
K_L	Constante isotérmica de Langmuir
m	Massa de adsorvente
MEV-FEG	Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo
n	Constante exponencial de Freundlich
pH_{PCZ}	pH no ponto de carga zero
$q_{e, calc}$	Capacidade de adsorção no equilíbrio calculado
q_e	Capacidade de adsorção no equilíbrio
$q_{e, exp}$	Capacidade de adsorção no equilíbrio experimental
q_m	Capacidade máxima de adsorção
q_t	Capacidade de adsorção no instante t
R^2	Coefficiente de determinação
R_L	Fator de separação relacionado ao modelo isotérmico de Langmuir
RMN ^{13}C	Ressonância magnética nuclear de carbono-13
t	Tempo
TGA	Análise termogravimétrica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
1.1 OBJETIVOS	15
1.1.1 Objetivo geral	15
1.1.2 Objetivos específicos.....	15
2 REFERENCIAL TEÓRICO	16
2.1 EFLUENTES INDUSTRIAIS	16
2.1.1 Efluentes da indústria galvânica.....	17
2.1.1.1 Zinco	20
2.3 MÉTODOS DE REMOÇÃO DE METAIS	21
2.3.1 Precipitação química.....	21
2.3.2 Filtração com membranas	22
2.3.3 Troca iônica	22
2.3.4 Adsorção	23
2.4 UTILIZAÇÃO DE BIOSSORVENTES PARA A REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS	24
2.4.1 Características essenciais de um bioissorvente	26
2.4.2 Parâmetros que influenciam na adsorção	26
2.5 LIGNINA.....	27
2.6 RESÍDUOS DE MADEIRA	29
2.7 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	30
2.7.1 Isoterma de Freundlich	31
2.7.2 Isoterma de Langmuir	31
2.8 CINÉTICA DE ADSORÇÃO	32
2.8.1 Modelo de pseudoprimeira ordem	33
2.8.2 Modelo de pseudossegunda ordem	33
3 METODOLOGIA	35
3.1 MATERIAIS	35
3.1.1 Serragem de <i>Pinus elliottii</i>	35
3.1.2 Solução de íons Zn ²⁺	35
3.2 MÉTODOS	36

3.2.1 Extração da lignina de <i>Pinus elliottii</i>	36
3.2.2 Caracterização da lignina de <i>Pinus elliottii</i>	38
3.2.2.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR).....	38
3.2.2.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono-13 no estado sólido (RMN ¹³ C).....	38
3.2.2.3 pH no ponto de carga zero (pH _{PCZ})	38
3.2.2.4 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG)....	39
3.2.2.5 Análise Termogravimétrica (TGA)	39
3.2.3 Avaliação da influência de parâmetros experimentais no processo de adsorção	39
3.2.3.1 Influência da quantidade de massa de lignina de <i>Pinus elliottii</i>	40
3.2.3.2 Influência da velocidade de agitação do sistema.....	40
3.2.3.3 Influência do pH inicial do meio	41
3.2.4 Equilíbrio do processo de adsorção	41
3.2.5 Cinética do processo de adsorção	42
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA LIGNINA DE <i>PINUS ELLIOTTII</i>	43
4.1.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)..	43
4.1.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono-13 no estado sólido (RMN ¹³ C)	44
4.1.3 pH no ponto de carga zero (pH _{PCZ})	46
4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG)	47
4.1.5 Análise termogravimétrica (TGA)	48
4.2 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS EXPERIMENTAIS NO PROCESSO DE ADSORÇÃO	49
4.2.1 Influência da quantidade de massa de lignina de <i>Pinus elliottii</i>	49
4.2.2 Influência da velocidade de agitação do sistema.....	50
4.2.3 Influência do pH inicial do meio.....	51
4.3 EQUILÍBRIO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO	52
4.3.1 Isoterma de Langmuir	52
4.3.2 Isoterma de Freundlich	53

4.4 CINÉTICA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO	54
4.4.1 Modelo cinético de pseudoprimeira ordem	54
4.4.2 Modelo cinético de pseudossegunda ordem	56
5 CONCLUSÃO	58
REFERÊNCIAS.....	59

1 INTRODUÇÃO

As atividades industriais galvânicas têm contribuído acentuadamente com a poluição de rios e lagoas, visto que seus processos de eletrodeposição de metais geram efluentes contendo íons metálicos (PEREIRA, 2008). Considerando a importância da água para os seres vivos, é imprescindível a minimização da concentração de íons metálicos nesses efluentes, antes de seu lançamento aos corpos receptores. Assim sendo, é de responsabilidade da indústria, o tratamento adequado de águas residuárias.

De acordo com Guo, Zhang e Shan (2008), as principais técnicas disponíveis para remover íons metálicos da água incluem a precipitação química, a filtração com membranas, a troca iônica e a adsorção com carvão ativado. No entanto, esses métodos apresentam algumas limitações, como o custo operacional elevado e dificuldades em atender os rigorosos padrões exigidos pelos órgãos ambientais (PEREIRA, 2008). Assim, a busca por técnicas que sejam economicamente viáveis, e ao mesmo tempo ambientalmente corretas, tem se intensificado nos últimos anos (RODRIGUES et al., 2013).

Nesse contexto, a adsorção pode ser uma técnica bastante promissora quando executada com adsorventes oriundos de fontes renováveis. Materiais como casca de arroz, bagaço de uva, casca de maçã e lignina têm sido frequentemente utilizados para essa finalidade (BONETTO, 2016; GELAIN et al., 2014; GUO; ZHANG; SHAN, 2008; MIMURA et al., 2010).

A lignina, por sua vez, se constitui em uma alternativa atraente em relação a sua aplicação como biossorvente, visto que em sua superfície estão presentes diversos grupos funcionais carboxílicos e fenólicos, que possuem grande afinidade por íons metálicos (GUO; ZHANG; SHAN, 2008; HARMITA; KARTHIKEYAN; PAN, 2009; SUHAS; CARROTT, 2007). Ela é o segundo polímero mais abundante na natureza, representando cerca de 20-35% da constituição da madeira. Além disso, é um material perfeitamente biodegradável e pode ser obtida por meio de resíduos industriais, tanto de base florestal como moveleiros (POLETTTO et al., 2012; SUHAS; CARROTT, 2007).

Em estudos realizados por Brand et al. (2002) e Pereira (2008), verificou-se que a indústria moveleira no Brasil gera cerca de 22,5 milhões de toneladas de

resíduos ao ano, os quais não representam apenas um problema econômico pelo seu desperdício, mas também um sério problema ambiental. A queima para a eliminação dos rejeitos e a disposição dos mesmos em aterros tem sido muito comum entre as indústrias desse segmento. A fim de amenizar os danos causados ao meio ambiente perante essas práticas e dar um destino mais nobre para esses resíduos, percebeu-se a possibilidade de extrair a lignina presente em serragem da indústria moveleira e utilizá-la como bioissorvente na remoção de íons metálicos presentes em efluentes industriais galvânicos. Desse modo, contribui-se simultaneamente para a minimização de dois problemas ambientais.

Dentro desse contexto, o presente trabalho tem por objetivo avaliar o potencial de amostras de lignina, provenientes de serragem de *Pinus elliottii*, como bioissorvente para a remoção de íons Zn^{2+} de soluções aquosas, visando à remediação de efluentes da indústria galvânica.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Avaliar o potencial de utilização da lignina da madeira de *Pinus elliottii* como bioissorvente para a remoção de íons Zn^{2+} de soluções aquosas, visando à remediação de efluentes industriais.

1.1.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos do presente trabalho são:

- a) extrair a lignina dos resíduos de madeira de *Pinus elliottii*;
- b) caracterizar a amostra de lignina da serragem de *Pinus elliottii* por meio de várias técnicas instrumentais (obtenção de informações à cerca da sua estrutura e morfologia);
- c) utilizar a amostra de lignina da serragem de *Pinus elliottii* para remover íons Zn^{2+} de soluções aquosas sintéticas por adsorção;
- d) avaliar o equilíbrio do processo de adsorção;
- e) avaliar a cinética do processo de adsorção.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 EFLUENTES INDUSTRIAIS

As atividades industriais têm sido responsáveis pela geração de diversos tipos de efluentes ao final dos seus processos produtivos. Esses efluentes geralmente contêm, em sua composição, uma quantidade apreciável de inúmeras substâncias potencialmente tóxicas e poluidoras (PERTILE, 2014).

De acordo com Giordano (2004), a utilização de água pela indústria pode ocorrer de diversas formas, bem como na incorporação ao produto ou em etapas do processo industrial; em lavagens de máquinas, tubulações e pisos; como águas de sistemas de resfriamento e geradores de vapor; e esgotos sanitários. Para Chissini (2015), qualquer atividade que envolva a utilização ou o tratamento de água pode gerar efluentes que, na maioria dos casos, são lançados no meio ambiente.

Dentre as diferentes formas de despejo, uma das mais graves diz respeito ao descarte direto desses efluentes nos corpos receptores, sem tratamento prévio. Quando lançados dessa forma, os efluentes podem ocasionar sérios danos ao meio ambiente e serem prejudiciais à saúde humana.

Os poluentes presentes em águas residuárias podem estar sob distintas formas:

a) matéria em solução: de natureza orgânica ou inorgânica, biodegradável ou não, ionizável ou não. Pode ainda apresentar toxicidade ou inibir o crescimento da microflora e da fauna do corpo receptor;

b) matéria em estado coloidal ou em emulsão: refere-se a óleos e graxas ou espumas (agentes tensoativos, como surfactantes);

c) matéria em suspensão: decantáveis ou não, de natureza orgânica ou inorgânica. Alguns sólidos presentes em emulsões podem ser biodegradáveis.

De acordo com Jimenez, Bosco e Carvalho (2004), as políticas ambientais estão cada vez mais rígidas e têm buscado estabelecer padrões de concentração cada vez menores para os poluentes presentes nos efluentes. Desse modo, as indústrias são obrigadas a ajustar seus processos convencionais através de técnicas que visam a menor ou nenhuma geração de substâncias tóxicas.

O tratamento de efluentes tornou-se obrigatório, sendo previsto no Art. 3º da Resolução nº 430 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) de 2011. Essa resolução estabelece que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento, desde que obedçam às condições, padrões e exigências normativas (BRASIL, 2011). Além disso, o Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA), por meio da Resolução nº 128 de 2006, dispõe sobre os padrões de emissão de efluentes líquidos em águas superficiais (RIO GRANDE DO SUL, 2006). Por fim, destaca-se a Lei 9.605 de 12 de fevereiro de 1998, “Lei de Crimes Ambientais”, que trata do gerenciamento de resíduos ambientais e estabelece rigorosas sanções para os responsáveis pela disposição inadequada de resíduos (BRASIL, 1998).

2.1.1 Efluentes da indústria galvânica

Atualmente, um dos principais problemas relacionados à poluição ambiental é a contaminação da água por metais (MOREIRA, 2010). Os metais, em geral, se destacam dos outros poluentes devido ao fato de serem facilmente absorvidos e bioacumulados por plantas e animais. Resíduos contendo metais se alastram por cadeiras alimentares, apresentando grande mobilidade em ecossistemas contaminados. Metais tóxicos são considerados um problema à saúde pública, devido ao fato de serem substâncias não biodegradáveis ao longo do tempo. Os metais, sendo de difícil degradação, permanecem no meio ambiente sob diferentes formas, tais como íons, óxidos ou sulfetos (VAGHETTI, 2009). Segundo Trivunac, Sekulic e Stevanovic (2012), a toxicidade dos metais é altamente dependente da forma química do metal em questão, sendo que os íons livres dissolvidos são os mais tóxicos.

As indústrias do setor mineral e metal-mecânico estão entre as empresas que mais contribuem para a poluição das águas, uma vez que seus efluentes apresentam altas concentrações de íons metálicos dissolvidos (CHISSINI, 2015). De acordo com Riani (2008), as águas contaminadas das indústrias galvânicas originam-se das diversas operações de preparo e recobrimento de superfícies com diferentes metais. Os metais mais comumente utilizados nesses processos são ouro

(douração), cromo (cromagem), prata (prateação) e zinco (zincagem) (SIMÕES, 2010).

Schneider, Bettin e Parise Júnior (2000) afirmam que os processos de galvanoplastia são caracterizados por:

a) uso excessivo de energia para redução de metais e aquecimento de banhos;

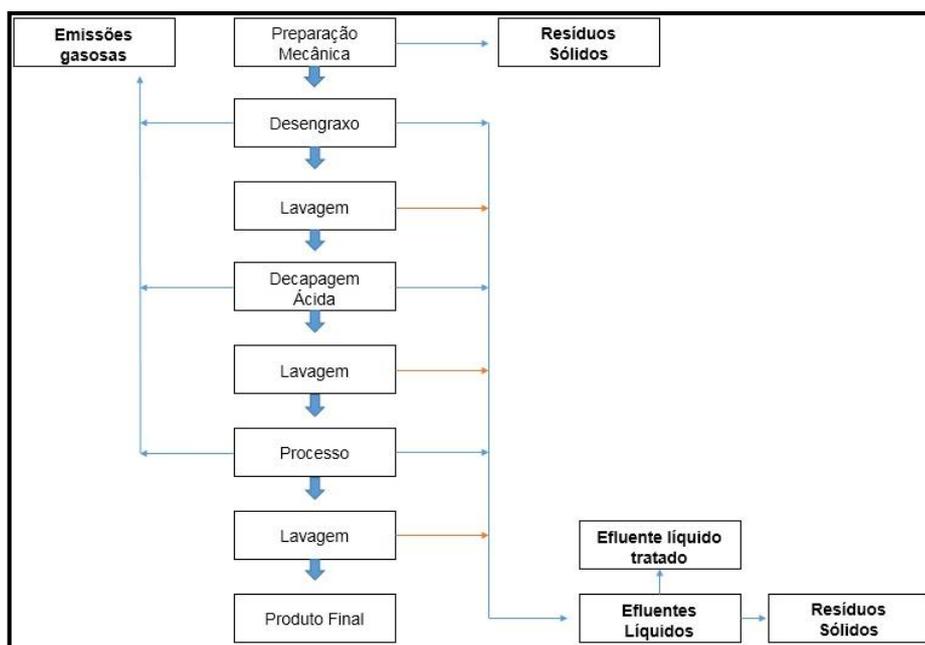
b) consumo excessivo de água para enxágue, o que acaba gerando grande quantidade de águas contaminadas;

c) emissões atmosféricas por meio de perdas de vapor em banhos aquecidos e geração de aerossóis;

d) descarte de banhos contendo metais contaminantes, resultando em um elevado impacto ambiental.

A atividade de galvanoplastia é considerada crítica do ponto de vista ambiental, principalmente devido aos elevados volumes de efluentes gerados, em decorrência da contaminação dos banhos que precisam ser descartados e também da água de lavagem das peças, entre as diversas operações do processo (PINTO, 2012). No fluxograma da Figura 1 são mostrados os pontos de geração de resíduos de um processo clássico galvânico.

Figura 1 – Fluxograma de um processo de galvanoplastia



Fonte: adaptado de Colares et al. (2010)

De forma geral, os efluentes gerados em operações de galvanoplastia são provenientes de descartes periódicos dos diversos banhos concentrados (desengraxantes, decapantes, fosfatizantes, cromatizantes, banhos de eletrodeposição) e de águas menos contaminadas, provenientes das etapas de lavagem posteriores às operações nos banhos concentrados. Esses efluentes são compostos de água e reagentes excedentes ou residuais. Após o tratamento desses efluentes tem-se, como resultado, a geração de resíduos com altos teores de metais e outros componentes tóxicos (PINTO, 2012).

Os efluentes de uma galvanoplastia podem ser classificados em quatro categorias:

- a) efluentes ácidos (soluções de ácido sulfúrico, nítrico e fluorídrico), contendo cromo (tóxicos);
- b) efluentes ácidos isentos de cromo, contendo outros metais (cobre, zinco, cádmio, níquel (tóxicos));
- c) efluentes alcalinos (sais de sódio, zinco e potássio, emulsionantes orgânicos e detergentes sintéticos), contendo cianetos (ânions tóxicos));
- d) efluentes alcalinos isentos de cianeto, contendo outros ânions (hidróxidos, silicatos – ânions tóxicos) (RIANI, 2008).

Conforme foi mencionado anteriormente, as Resoluções nº 430 do CONAMA de 2011 e nº 128 do CONSEMA de 2006 estabelecem padrões máximos que os efluentes devem apresentar ao serem descartados em corpos receptores. Nos Artigos 16º e 10º destas mesmas Resoluções, respectivamente, encontram-se alguns dos valores estabelecidos para parâmetros inorgânicos de lançamento de efluentes (Tabela 1) (RIO GRANDE DO SUL, 2006; BRASIL, 2011).

Tabela 1 – Padrões de lançamento de efluentes inorgânicos

Parâmetros inorgânicos	Valores máximos (mg L ⁻¹)	
	CONAMA	CONSEMA
Cádmio total	0,2	0,1
Cobre	1,0	0,5
Cromo hexavalente	0,1	0,1
Níquel total	2,0	1,0
Prata total	0,1	0,1
Zinco total	5,0	2,0

Fonte: Adaptado de Rio Grande do Sul (2006) e Brasil (2011)

Quando a concentração de metais excede um determinado valor máximo, ela pode causar danos à saúde dos seres vivos (MOREIRA, 2010). Desse modo, ressalta-se a extrema importância em se utilizar processos que reduzam a concentração de metais nos efluentes líquidos, a fim de minimizar esses danos.

2.1.1.1 Zinco

O zinco é um metal essencial para diversas funções biológicas; entretanto, em concentrações elevadas, pode ser prejudicial para pessoas e animais (TRIVUNAC; SEKULIC; STEVANOVIC, 2012). De acordo com Valenzuela (1999), os peixes e as algas são os mais afetados pelos efeitos tóxicos desse metal. Frequentemente ocorrem mortes em massa de peixes em aquários ornamentais, vitimados por zinco, proveniente do revestimento interno de canos galvanizados.

De acordo com Gelain et al. (2014), o zinco é encontrado frequentemente em altas concentrações nas águas residuais da indústria farmacêutica, galvânica e inseticida, podendo causar sérios problemas ambientais. Em um estudo sobre a remoção de íons Zn^{2+} de efluentes derivados de processos de galvanoplastia, Pereira (2008) avaliou o potencial de adsorção de rejeitos de fibras vegetais, utilizando um efluente real de galvanoplastia que continha $43,2 \text{ mg } Zn^{2+} \text{ L}^{-1}$.

Apesar do fato de o zinco ser um elemento essencial à vida e atuar como um micronutriente quando presente em pequenas quantidades, pode ser prejudicial à saúde humana acima de um nível de 12 mg dia^{-1} .

Segundo Silva (2010), a indústria galvânica é a principal consumidora de zinco metálico e seus compostos, sendo fonte geradora de resíduos líquidos ou sólidos contendo esse metal. Simões (2010) afirma que a zincagem é a técnica de galvanoplastia mais antiga e utilizada na proteção de objetos de ferro e aço. Em um estudo de avaliação da composição química dos resíduos sólidos de galvanoplastia, Pugas (2007) constatou que o zinco é um dos metais mais utilizados nesse processo.

2.3 MÉTODOS DE REMOÇÃO DE METAIS

Os graves problemas ambientais decorrentes do aumento considerável de descartes de efluentes industriais contaminados com metais nos rios e mares, aliados às leis ambientais cada vez mais rigorosas, estimularam as pesquisas nessa área, visando à obtenção de métodos alternativos de baixo custo e mais eficientes no tratamento de águas e despejos (AGUIAR; NOVAES, 2002). De acordo com Guo, Zhang e Shan (2008), as principais técnicas utilizadas para a remoção de íons metálicos presentes em água incluem a precipitação química, a filtração com membranas, a troca iônica e a adsorção.

A seguir será discutido cada um desses métodos.

2.3.1 Precipitação química

De acordo com Mansur et al. (2008), o tratamento de efluentes produzidos pelas indústrias galvânicas é comumente realizado através da precipitação química, utilizando hidróxidos (de sódio, de cálcio, ou uma mistura de ambos) como agentes precipitantes. Esse método pode envolver diversas etapas. Dependendo do metal, inicia-se pela redução ou oxidação da espécie química. Em seguida, é realizada a neutralização pela adição de hidróxido de cálcio ou de sódio, até atingir um pH específico de precipitação (normalmente entre 7,0 e 8,5). Finalmente, os flocos em suspensão precipitam, formando lodo de galvanoplastia, sendo encaminhado para filtração para remover parcialmente a água do material sólido.

As principais vantagens da precipitação química estão no fato da tecnologia e dos agentes alcalinizantes estarem facilmente disponíveis, especialmente a cal, que é de custo muito baixo. Além disso, a operação e a manutenção dos equipamentos são relativamente simples se o objetivo é estritamente tratar o efluente (PEREIRA NETO et al., 2008).

Entretanto, de acordo com Marder (2007), a precipitação química apresenta algumas desvantagens, tais como:

a) os metais se separam como compostos insolúveis quando submetidos a um ajuste de pH por meio da adição de substâncias alcalinas; no entanto, os metais

apresentam faixas de pH diferentes para a sua precipitação, o que muitas vezes dificulta a sua sedimentação total;

b) necessita de elevada quantidade de reagentes químicos para diminuir a concentração dos metais a um nível aceitável pela legislação;

c) gera uma grande quantidade de lodo contendo hidróxidos metálicos que é classificado como resíduo perigoso pela norma brasileira de classificação de resíduos NBR10004.

2.3.2 Filtração com membranas

Uma membrana consiste em uma barreira seletiva que separa duas fases e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006). De acordo com esses autores, os processos de separação por membranas disponíveis atualmente são: microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF), osmose inversa (OI), diálise (D), eletrodialise (ED), permeação de gases (PG) e pervaporação (PV).

As principais vantagens dos processos de separação por membranas são:

a) economia de energia – esses processos, em sua grande maioria, promovem a separação sem que ocorra mudança de fase;

b) seletividade – em algumas aplicações, esses processos se apresentam como a única técnica de separação;

c) separação de compostos termolábeis – os processos de separação por membranas são operados à temperatura ambiente;

d) simplicidade de operação e escalonamento.

Para Yagub et al. (2014), a principal desvantagem do processo de separação por membranas está na produção concentrada de lodo. Além disso, de acordo com Lins (2003), os processos de UF e OI apresentam um elevado grau de remoção de metais; contudo, têm a desvantagem do alto custo do processo.

2.3.3 Troca iônica

O processo de troca iônica aplicado ao tratamento de efluentes consiste na remoção de íons indesejáveis, que são substituídos por uma quantidade equivalente

de espécies iônicas que apresentam um menor potencial poluidor, presentes em uma matriz sólida insolúvel. Uma reação de troca iônica pode ser definida como uma troca reversível de íons entre a fase sólida (trocador iônico) e a fase líquida (solução aquosa) (RIANI, 2008). Desse modo, o trocador deve ter uma estrutura aberta, orgânica ou inorgânica, e que permita a passagem de íons. As resinas aniônicas realizam a troca de ânions e as catiônicas a troca de cátions (ARAÚJO, 2013).

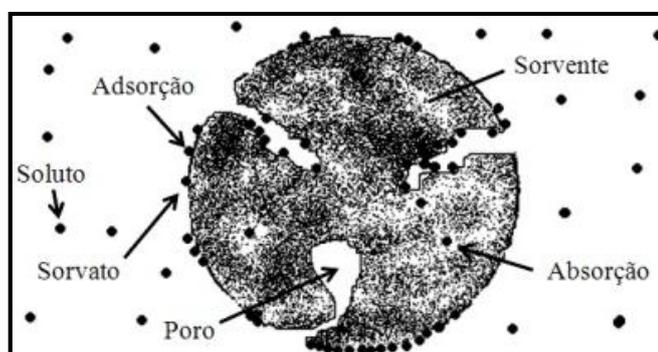
De acordo com Yagub et al. (2014), a troca iônica pode ser um método vantajoso uma vez que o adsorvente utilizado pode ser regenerado. Por outro lado, Pereira (2008) afirma que ainda que as resinas de troca iônica sejam muito utilizadas, em função de sua eficiência e poder regenerativo, elas apresentam alto custo de operação, e por isso têm-se buscado técnicas mais acessíveis economicamente.

2.3.4 Adsorção

De acordo com Foust et al. (1982), a adsorção envolve a transferência de um constituinte de um fluido (líquido ou gasoso) para a superfície de uma fase sólida. Segundo Barros (2001), a fase sólida é denominada adsorvente, enquanto a fase adsorvida é constituída pelo adsorvato.

A Figura 2 ilustra como ocorre o processo de sorção em um sólido poroso, além dos componentes envolvidos nesse processo. Sorção é um termo genérico que abrange os processos de adsorção e absorção (ZANELLA, 2012).

Figura 2 – Processos de adsorção e absorção



Fonte: Zanella (2012)

De acordo com Ciola (1981), a adsorção pode ser física ou química:

a) adsorção química: é aquela na qual o adsorvato é fixado mais fortemente à superfície do adsorvente, ou seja, há combinação das espécies a serem adsorvidas com a superfície do sólido através de ligações iônicas ou covalentes polares. Na adsorção química, o adsorvato pode ser adsorvido somente em alguns centros específicos da superfície do adsorvente. O calor de formação da adsorção química geralmente é acima de $20,0 \text{ kcal mol}^{-1}$.

b) adsorção física: ocorre entre a superfície sólida e as moléculas do adsorvato, através de forças de van der Waals (forças relativamente fracas), facilitando a reversão do processo de adsorção. Na adsorção física, as moléculas são atraídas para todos os pontos da superfície. O calor de adsorção é geralmente entre $2,0$ e $6,0 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Atualmente, o carvão ativado é um dos adsorventes mais empregados pelas indústrias para a remoção de íons metálicos de efluentes. De acordo com Todorciuc, Bulgariu e Popa (2014), a adsorção de íons metálicos utilizando o carvão ativado é bastante eficiente; entretanto, a utilização desse adsorvente faz com que o processo torne-se muito caro, inviabilizando sua aplicação em escala industrial. Por essa razão, tem-se buscado adsorventes baratos, disponíveis em grandes quantidades e provenientes de fontes renováveis.

2.4 UTILIZAÇÃO DE BIOSORVENTES PARA A REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS

Os estudos envolvendo biomassas para remoção de metais de soluções aquosas tiveram seu início na década de 1980. As primeiras pesquisas apresentaram uma grande variedade de materiais biológicos que poderiam ser utilizados para a remoção de metais, baseados na capacidade de captação das biomassas e seus derivados a um baixo custo e até mesmo em baixas concentrações (MOREIRA, 2010). O termo bioissorvente engloba toda a biomassa, seja ela ativa (com atividade metabólica) ou inativa (sem atividade metabólica). Todos os bioissorventes são oriundos de alguma forma biológica, como vegetais, crustáceos, micro-organismos e animais (VAGHETTI, 2009).

Na bioissorção, a captura dos íons metálicos pela biomassa é um processo passivo que se dá por interações físico-químicas entre os íons e os grupos

funcionais presentes na superfície da biomassa. É um processo relativamente rápido, podendo ser reversível, e por isso se mostra adequado para a remoção de íons metálicos. O processo de biossorção ocorre em diferentes etapas, incluindo a adsorção, a separação sólido-líquido e a possível regeneração da biomassa carregada com o metal (MOREIRA, 2010).

Vagheti (2009) destaca as principais vantagens da utilização de biossorbentes de baixo custo, que são:

a) possuem inexpressivo valor comercial, uma vez que são sobras de processos produtivos e são abundantes na natureza;

b) frequentemente o biossorvente tem origem regionalizada, podendo ser aproveitado por indústrias situadas na mesma região, minimizando o custo de transporte;

c) não necessitam de insumos químicos de elevado custo para a preparação dos mesmos;

d) são provenientes de fontes renováveis, garantindo o reabastecimento dos mesmos;

e) podem ser reutilizados após os processos de dessorção (dependendo da estrutura química, resistência do material e do tipo de adsorção);

f) o processo de dessorção torna possível a recuperação do metal adsorvido, ou a formação de óxidos através da incineração do biossorvente;

A preparação de um biossorvente consiste na execução de tratamentos físicos de baixo custo, tais como lavagem, secagem, trituração e peneiração. A sequência desses procedimentos produz um material granulado que, então, pode ser empregado como adsorvente (VAGHETTI, 2009).

De acordo com Vijayaraghavan e Balasubramanian (2015), vários estudos sobre a remoção de metais de águas contaminadas utilizando a técnica de biossorção foram desenvolvidos nos últimos anos. Abdel-Ghani e El-Chaghaby (2014) mostraram que os resíduos agrícolas e de base florestal representam uma fonte potencial para a produção de biossorbentes, uma vez que não possuem uma utilização proeminente. O crescente interesse por esses materiais agregou à literatura diversos trabalhos que têm testado esses biossorbentes, bem como: Bonetto (2016), que avaliou a utilização do bagaço da maçã da variedade Gala na

remoção de corantes; Gelain et al. (2014) e Farinella et al. (2008) que utilizaram o bagaço de uva Isabel na remoção de íons metálicos da água; Mimura et al. (2010) e Ghorbani, Eisazadeh e Ghoreyshi (2012) que investigaram a aplicação da casca de arroz na adsorção de íons metálicos; e Guo, Zhang e Shan (2008), que estudaram a remoção de íons metálicos pela lignina.

2.4.1 Características essenciais de um biossorvente

Segundo Zanella (2012), um biossorvente deve conter uma série de características que favoreçam o processo de adsorção, que são:

- a) área superficial – sólidos de área superficial elevada apresentam maiores índices de adsorção;
- b) estrutura dos poros – a estrutura do poro é de fundamental importância, pois se tratando de tamanhos superiores às moléculas de adsorvato, o acesso para os sítios de adsorção é facilitado o que acarreta em níveis mais altos de sorção;
- c) grupos funcionais – os grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente influenciam fortemente o processo de adsorção, devido às interações eletrostáticas e não eletrostáticas envolvidas no processo;
- d) granulometria – partículas maiores apresentam altas resistências de difusão no interior dos poros, assim grande parte da superfície interna não é disponibilizada para a adsorção.

2.4.2 Parâmetros que influenciam na adsorção

O desempenho de um biossorvente não depende somente da composição do mesmo e da natureza do soluto, mas também é fortemente influenciado por parâmetros operacionais como pH, temperatura, força iônica, tamanho da partícula, tempo de operação, quantidade de adsorvente e concentração inicial do soluto (VIJAYARAGHAVAN; BALASUBRAMANIAN, 2015).

Segundo Barros (2001) e Vaghetti (2009), a capacidade de adsorção é afetada por diversos fatores, tais como:

- a) tempo de contato – tempo no qual ocorre o contato entre o biossorvente e o adsorvato. O contato entre eles é otimizado através da utilização de sistemas de

agitação. A adsorção será máxima quando o sistema atingir o equilíbrio, ou seja, momento no qual a concentração de adsorvato torna-se constante na solução;

b) pH do meio – o pH do meio altera tanto as características do bioissorvente quanto do íon metálico. No bioissorvente, essa influência pode ativar ou desativar sítios ativos, modificando a forma como esses se apresentam para o metal. No caso dos íons metálicos, a elevação do pH pode gerar hidróxidos insolúveis do metal que não reagem com o bioissorvente;

c) massa de bioissorvente – a quantidade de massa de bioissorvente utilizada influencia na quantidade de sítios ativos presentes, mas também proporciona outros fenômenos como associação entre as partículas de adsorvente, reduzindo o número de pontos de adsorção;

d) concentração inicial de íons metálicos – essa variável é de extrema importância, uma vez que a diferença dessa concentração em relação à concentração dos íons metálicos nas imediações da superfície do bioissorvente gera uma força motriz de difusão que ajuda a conduzir os íons até os sítios de adsorção;

e) velocidade de agitação – melhores resultados são obtidos quando se tem uma dispersão de partículas homogêneas, uma vez que há diminuição da espessura da camada limite e aumento da taxa de transferência de massa.

2.5 LIGNINA

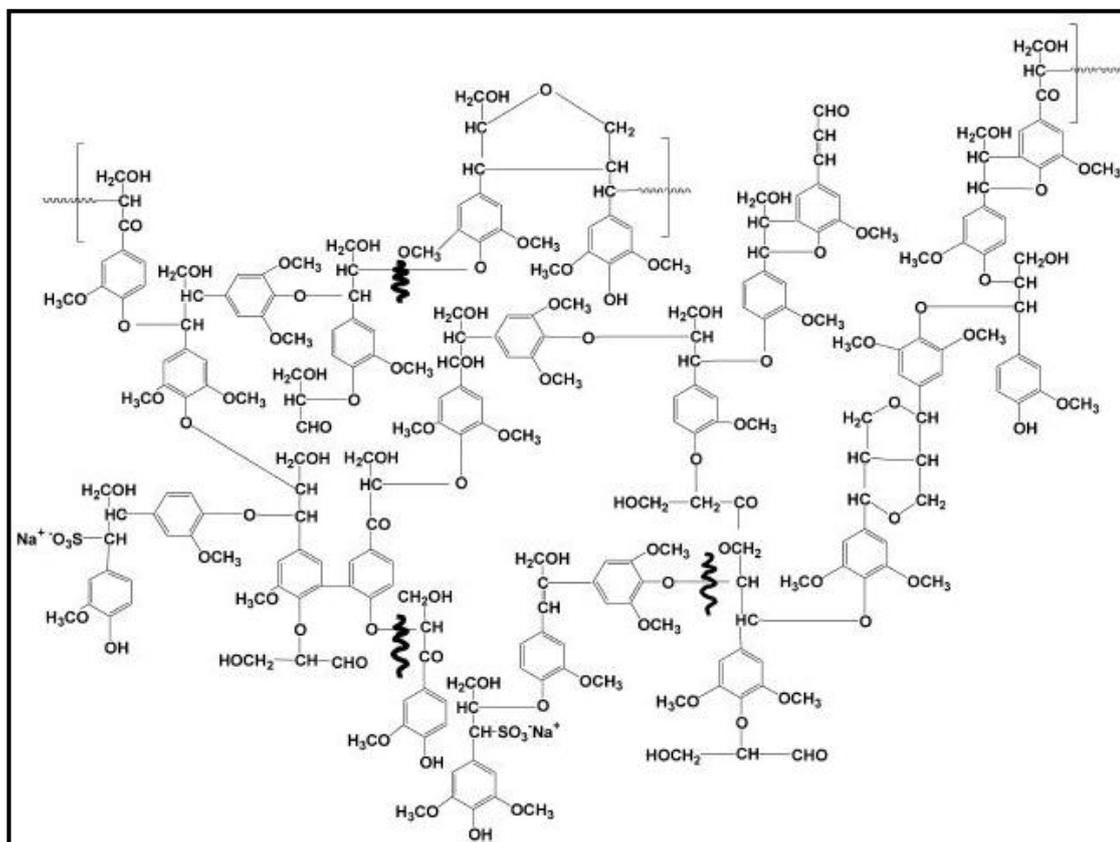
De acordo com Saliba et al. (2001), a lignina é um polímero derivado de unidades de fenilpropanoides (guaiacil, siringil e p-hidroxifenil), repetidas de forma irregular, que têm sua origem na polimerização desidrogenativa do álcool coniferílico.

A lignina é uma substância amorfa, de natureza aromática e muito complexa, e faz parte da parede celular e da lamela média dos vegetais. É o segundo polímero natural mais abundante na natureza depois da celulose, e geralmente constitui de 20-35% da composição da madeira (POLETTTO et al., 2012; SUHAS; CARROTT, 2007).

É difícil estabelecer a constituição natural da lignina, não somente pela complexidade de sua formação, mas também porque sofre modificações estruturais

durante seu isolamento das paredes celulares (SALIBA et al., 2001). A estrutura parcial da lignina está apresentada na Figura 3.

Figura 3 – Estrutura parcial da lignina



Fonte: Mohan et al. (2006)

A lignina possui uma grande diversidade de grupos funcionais disponíveis em sua superfície, tais como hidroxilas alcoólicas e fenólicas, carboxilas, carbonilas e metoxilas (HARMITA; KARTHIKEYAN; PAN, 2009; SUHAS; CARROTT, 2007). Por esse motivo, alguns autores enfatizam que a lignina possui grande potencial para tornar-se um biossorvente efetivo e econômico para remoção de íons metálicos. Guo, Zhang e Shan (2008) demonstraram que a adsorção de metais, utilizando lignina como adsorvente, é extremamente dependente do pH da solução e da afinidade dos íons metálicos com os diferentes grupos funcionais presentes na estrutura da lignina. Nesse mesmo estudo, os autores verificaram que a lignina possui alta capacidade de adsorção e possibilita a remoção de íons metálicos da água. Em outro estudo, Wu et al. (2008) verificaram que o tempo de contato, a quantidade de adsorvente e a presença de outros metais na solução também afetam

a eficiência de remoção dos íons metálicos quando a lignina é utilizada como adsorvente. Além disso, afirmaram que a lignina apresenta grande potencial por ser um adsorvente econômico e eficiente para a remoção de metais de efluentes industriais.

2.6 RESÍDUOS DE MADEIRA

De acordo com o anuário estatístico da Indústria Brasileira de Árvores (IBÁ) de 2015, em 2014 o Rio Grande do Sul tinha 597.302 hectares de área plantada, sendo que 309.125 hectares eram de Eucalipto, 184.585 hectares de *Pinus* e 103.592 hectares de outras árvores. Segundo Hilling et al. (2006), a maior parte da madeira na Serra Gaúcha é utilizada na produção de celulose e no setor madeireiro e moveleiro, sendo *Pinus*, Eucalipto e Araucária as espécies comumente empregadas. Nesse mesmo estudo, verificou-se a geração mensal de 951 m³ de serragem, 210 m³ de maravalhas, 647 m³ de costaneiras e 578 m³ de outros resíduos de madeira.

De acordo com Cerqueira et al. (2012), a geração de resíduos independe do tipo de indústria madeireira, uma vez que é consequência direta do processamento primário ou secundário da madeira sólida. Em relação as suas características morfológicas, os resíduos de madeira podem ser classificados como:

- a) cavacos - partículas com dimensões máximas de 50 x 20 mm, em geral provenientes do uso de picadores;
- b) maravalhas - resíduo com menos de 2,5 mm;
- c) serragem - partículas de madeira com dimensões entre 0,5 e 2,5 mm, provenientes do uso de serras;
- d) pó - resíduos menores que 0,5 mm;
- e) lenha - resíduos de maiores dimensões, compostos por costaneiras, aparas e resíduo de topo de tora.

Os resíduos gerados pela indústria madeireira constituem uma ameaça para o meio ambiente quando dispostos de forma inadequada (CERQUEIRA et al., 2012). De acordo com Fontes (1994), uma forma bastante utilizada para eliminar os resíduos, em algumas serrarias, é através de sua queima, realizada em céu aberto

(totalmente desprovida de controle ambiental) ou em queimadores construídos para este fim. Quando o resíduo não é queimado pela empresa, costuma-se remover o mesmo para aterro, a fim de desocupar o pátio industrial.

Segundo Hilling et al. (2006), na Serra Gaúcha os resíduos são frequentemente utilizados em aviários (servindo de cama para as aves), para a geração de energia através da queima (principalmente em olarias e para consumo próprio como lenha), e para adubagem ou em estrebarias.

Em um estudo sobre o gerenciamento ambiental na indústria moveleira no município de Bento Gonçalves (RS), Schneider et al. (2003) relatam que dos resíduos gerados, 53,30% são vendidos para terceiros, 25,33% são reaproveitados pela indústria, 16,50% são queimados sem aproveitamento, 2,48% são doados, e 2,30% são dispostos em aterros. Nesse mesmo estudo, verificou-se que apesar da maior parte dos resíduos de madeira ser vendida para terceiros, são empresas de transporte que realizam a coleta e a compra dos mesmos, e por isso, muitas vezes, é desconhecida a destinação final desses resíduos.

De acordo com Brito e Cunha (2009), as indústrias moveleiras devem estar cientes de quanto o seu processo produtivo causa impacto no meio ambiente e do quanto é desperdiçado nesse processo. Destacam ainda que o emprego de técnicas de reaproveitamento e a utilização dos resíduos para a produção de novos materiais se torna cada vez mais necessário.

2.7 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

De acordo com Vaghetti (2009), um aspecto importante a ser analisado em sistemas de adsorção é o equilíbrio que ocorre quando certa concentração de adsorvato (presente em meio líquido) entra em equilíbrio com a concentração de adsorvido retido no adsorvente, igualando a velocidade de adsorção com a de dessorção do adsorvato. É importante ressaltar que a capacidade de adsorção no equilíbrio é indispensável para cálculos de parâmetros e comparações quantitativas do comportamento de adsorção para diferentes sistemas ou para variadas condições em qualquer sistema. Esses parâmetros de equilíbrio de isotermas frequentemente podem fornecer informações sobre mecanismos de sorção, propriedades da superfície e afinidades do adsorvente.

O processo de adsorção é usualmente descrito por meio de modelos de isotermas, como as de Langmuir e de Freundlich, que são funções que relacionam a quantidade de material adsorvido pelo material adsorvente (DESTA, 2013).

2.7.1 Isoterma de Freundlich

A equação de Freundlich é baseada na adsorção em uma superfície heterogênea, tanto em termos de forma como de energia, e indica que a interação entre as moléculas adsorvidas não é limitada à formação de apenas uma única camada (BONETTO, 2016; SHAHMOHAMMADI-KALALAGH et al., 2011). A Equação 1 apresenta a forma linearizada da isoterma de Freundlich:

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

onde C_e (mg L^{-1}) é a concentração atingida no equilíbrio, q_e (mg g^{-1}) é a quantidade de íons metálicos adsorvidos por unidade de massa do adsorvente, n é uma constante adimensional relacionada a capacidade e à intensidade de adsorção, e K_F ($\text{mg g}^{-1} (\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$) é a constante isotérmica de Freundlich.

O valor da constante n indica a não-linearidade entre a concentração da solução e o processo de adsorção em si. Se $n=1$, a adsorção é linear; se $n<1$, a adsorção é um processo químico e, se $n>1$ a adsorção é um processo físico (DESTA, 2013).

2.7.2 Isoterma de Langmuir

Segundo Shahmohammadi-Kalalagh (2011) e Vaghetti (2009), o modelo de Langmuir supõe que:

- a) a captação de íons metálicos ocorre sobre uma superfície homogênea;
- b) os adsorvatos são quimicamente adsorvidos em um número fixo e bem definido de sítios;
- c) um sítio somente interage com uma espécie de adsorvato;
- d) todos os sítios são energeticamente equivalentes;
- e) não há qualquer interação entre os íons adsorvidos.

A isoterma de Langmuir em sua forma linearizada é dada pela Equação 2, na qual C_e (mg L^{-1}) é a concentração atingida no equilíbrio, q_e (mg g^{-1}) é a quantidade de íons metálicos adsorvidos por unidade de massa do adsorvente, K_L (L mg^{-1}) é a constante isotérmica de Langmuir e q_m (mg g^{-1}) é a capacidade máxima de adsorção.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2)$$

Segundo Desta (2013), é possível prever a afinidade entre o sorvato e o sorvente através de uma constante adimensional chamada de fator de separação ou parâmetro de equilíbrio (R_L), que é expressa pela Equação 3. O k_L é a constante isotérmica de Langmuir e C_0 é a concentração inicial de sorvato. Se o valor de $R_L = 0$, a adsorção é irreversível; se $R_L = 1$, é linear; se $R_L > 1$, a adsorção é desfavorável; e se $0 < R_L < 1$, favorável.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (3)$$

2.8 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A análise da cinética no processo de adsorção é essencial, uma vez que descreve a velocidade de adsorção do adsorvato, controlando o tempo de residência na interface solução-adsorvente (AL-GHOUTI et al., 2005). A cinética do processo de adsorção é muito importante para explicar o processo de adsorção e caracterizar as propriedades superficiais do sorvente.

Dentro desse contexto, os modelos mais utilizados para o estudo da cinética são os modelos reacionais que consideram que a adsorção pode ser expressa como uma reação química. Esses modelos são denominados de pseudoprimeira ordem de Lagergren e de pseudossegunda ordem de Ho (TODORCIUC; BULGARIU; POPA, 2015; BONETTO, 2016).

2.8.1 Modelo de pseudoprimeira ordem

No final do século XIX, Lagergren apresentou uma equação empírica que descrevia o processo cinético de adsorção dos ácidos oxálico e malônico, juntamente com carvão vegetal. Denominada equação de Lagergren, ou equação de pseudoprimeira ordem, foi um dos primeiros modelos apresentados na literatura para descrever a cinética de processos de adsorção nos sistemas de fase líquida. Sua forma diferencial está representada pela Equação 4, onde q_e e q_t são as quantidades de adsorvato retidas por grama do adsorvente no equilíbrio e no tempo, respectivamente (mg g^{-1}); e k_1 é a constante cinética de pseudoprimeira ordem (min^{-1}), que determina o quão rápido o equilíbrio pode ser alcançado no sistema (PLAZINSKI et al., 2009).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (4)$$

Integrando-se a Equação 4 com as condições de contorno de $q_t = 0$ em $t = 0$ e $q_t = q_t$ em $t = t$, obtém-se a Equação 5:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (5)$$

Para distinguir os modelos cinéticos baseados nas capacidades de adsorção daqueles que utilizam a concentração da solução, a equação de Lagergren foi designada como de pseudoprimeira ordem (QIU et al., 2009).

2.8.2 Modelo de pseudossegunda ordem

Segundo Plazinski et al. (2009), a forma mais comumente aplicada do modelo de pseudossegunda ordem é a apresentada por Ho, que está representada na Equação 6 em sua forma diferencial, onde q_e e q_t são as quantidades de adsorvato retidas por grama do adsorvente no equilíbrio e no tempo, respectivamente (mg g^{-1}), e k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) é a constante de velocidade de

pseudossegunda ordem, que é fortemente dependente da concentração inicial de soluto utilizada e que diminui com o aumento da concentração do mesmo.

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (6)$$

Integrando-se a Equação 6, utilizando como condições de contorno $q_t = 0$ quando $t = 0$ e $q_t = q_t$ quando $t = t$ e rearranjando a expressão obtida, obtém-se a Equação 7:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (7)$$

Semelhante ao modelo de pseudoprimeira ordem, a equação de segunda ordem é apresentada como pseudossegunda ordem para haver a distinção entre a expressão dada com relação à concentração de soluto e àquela que se refere às capacidades adsorptivas (QIU et al., 2009).

3 METODOLOGIA

Neste capítulo serão descritos os materiais utilizados, bem como os métodos para a realização deste trabalho.

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Serragem de *Pinus elliottii*

A serragem de *Pinus elliottii* foi coletada na Madeireira Madarco S/A Indústria e Comércio, localizada no município de Caxias do Sul (RS). O material é gerado como subproduto no processo de fabricação de estrados para camas, a partir de madeira sem qualquer tipo de tratamento anterior. A Figura 4 mostra a serragem de *Pinus elliottii* utilizada para a extração da lignina.

Figura 4 – Serragem de *Pinus elliottii*



Fonte: o autor (2017)

3.1.2 Solução de íons Zn^{2+}

Utilizou-se uma solução sintética de íons Zn^{2+} (100 mg L^{-1}), preparada a partir de uma solução padrão de Zn^{2+} (1000 mg L^{-1}) da MERCK e água deionizada do tipo 1, obtida a partir de um sistema Direct-Q 3 UV da Millipore (resistividade de $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$).

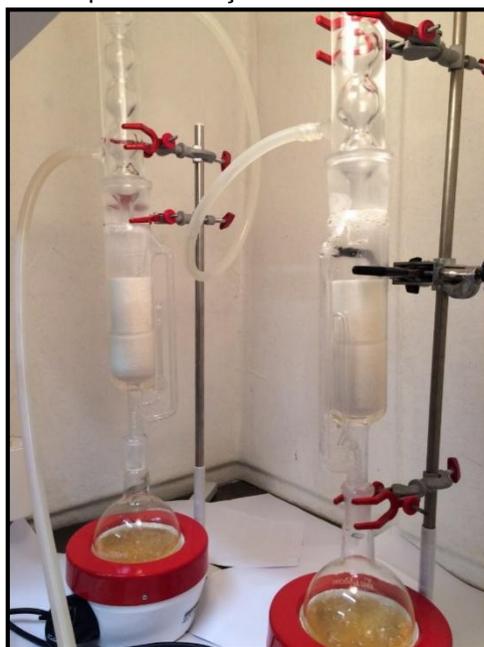
3.2 MÉTODOS

3.2.1 Extração da lignina de *Pinus elliottii*

A extração da lignina da serragem de *Pinus elliottii* foi realizada através do método Klason (norma TAPPI T204cm-97), e ocorreu em duas etapas: (a) remoção dos extrativos da madeira, e (b) obtenção de lignina insolúvel em ácido sulfúrico. A serragem foi previamente peneirada com uma malha de 35 mesh.

Para a remoção dos extrativos da madeira, a serragem foi submetida a três extrações consecutivas: uma com a mistura de etanol/benzeno (1:2, v/v), uma com etanol e uma com água destilada para eliminar traços dos outros solventes. O tempo de extração para cada solvente foi de 4 h e começou a ser contado após o primeiro ciclo de extração. Para isso, o material foi previamente acondicionado em um cartucho de celulose e, em seguida, em um Soxhlet munido de um condensador. Essas extrações foram realizadas a quente, com o auxílio de uma manta de aquecimento. Para evitar a perda dos solventes por evaporação, o sistema foi conectado a um banho de água termostaticado a 15 °C que manteve o sistema refrigerado durante todo o procedimento experimental. A Figura 5 mostra a etapa de remoção dos extrativos da madeira.

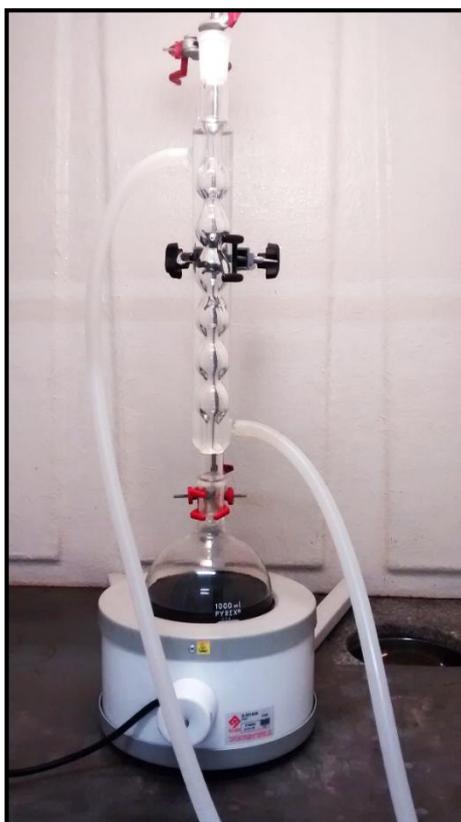
Figura 5 – Etapa de remoção dos extrativos da madeira



Fonte: o autor (2017)

A lignina insolúvel em ácido, também chamada de lignina Klason, foi obtida por meio da despolimerização da celulose e da hemicelulose utilizando uma solução de ácido sulfúrico 72% v/v. Esta etapa foi realizada sob a agitação de uma mistura contendo 1,0 g de madeira livre de extrativos e 15 mL de ácido sulfúrico 72% v/v, por um período de 2 h. Em seguida, a mistura foi transferida para outro balão contendo 500 mL de água deionizada do tipo 1 e permaneceu sob refluxo por mais 4 h. A Figura 6 mostra a etapa de obtenção da lignina insolúvel em ácido sulfúrico.

Figura 6 – Etapa de obtenção da lignina insolúvel em ácido sulfúrico



Fonte: o autor (2017)

Ao término desse procedimento, a mistura foi filtrada a vácuo e lavada com água deionizada do tipo 1, até pH próximo da neutralidade. A lignina foi então seca em uma estufa a 75 °C durante 4 h, e triturada em um almofariz com o auxílio de pistilo de porcelana, visando à homogeneização do material.

3.2.2 Caracterização da lignina de *Pinus elliottii*

3.2.2.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

A identificação dos principais grupos funcionais presentes na lignina de *Pinus elliottii* foi realizada por espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), no Laboratório de Polímeros (LPOL) da UCS. O espectro foi registrado em um espectrofotômetro NICOLET iS10, com uma resolução nominal de 4 cm^{-1} e dentro da faixa espectral compreendida entre 4000 e 400 cm^{-1} . A pastilha utilizada na análise foi preparada na proporção de $5,0\text{ mg}$ de amostra para $95,0\text{ mg}$ de KBr (grau espectroscópico).

3.2.2.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono-13 no estado sólido (RMN ^{13}C)

O espectro de RMN ^{13}C no estado sólido da lignina de *Pinus elliottii* foi registrado, visando à obtenção de informações acerca da estrutura do material. O espectro foi obtido em um espectrômetro BRUCKER AVANCE III 400 MHz , na Universidade de Aveiro (Portugal), operando com um campo magnético da ordem de $9,4\text{ T}$. A amostra ($\sim 100\text{ mg}$) foi inicialmente empacotada em um rotor de 4 mm de diâmetro. O espectro foi registrado utilizando-se as técnicas de polarização cruzada (PC), com um tempo de contato de $2000\text{ }\mu\text{s}$, e rotação no ângulo mágico (RAM) de 12 kHz . O tempo entre dois pulsos consecutivos foi 5 s e o de aquisição de 15 ms .

3.2.2.3 pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ})

O ensaio para determinação do pH no ponto de carga zero foi realizado pelo método de equilíbrio em sistema de batelada adaptado de Smičiklas et al. (2000) e serve para averiguar a faixa de pH onde a adsorção será favorecida. Cerca de $0,1\text{ g}$ de lignina de *Pinus elliottii* medido em uma balança SARTORIUS TE214S foram adicionados à Erlenmeyers de capacidade de 100 mL , contendo 50 mL de solução de KCl $0,1\text{ mol L}^{-1}$. Os valores de pH foram ajustados entre $2,0$ e $12,0$ por meio da adição de soluções de KOH ou de HNO_3 $0,10\text{ mol L}^{-1}$.

As suspensões permaneceram sob agitação constante a uma velocidade de 150 rpm em uma incubadora shaker refrigerada de bancada de 22 provas, da marca Nova Técnica e modelo NT-715, durante 24 h, à temperatura controlada de 25 °C. Ao término desse procedimento, as amostras foram filtradas e mediu-se o pH do líquido sobrenadante. Os valores de pH inicial e pH final foram medidos em um pHmetro DIGIMED DM-20. O pH_{PCZ} foi obtido através do cálculo da média aritmética dos pontos que se apresentaram constantes para o pH final. O ensaio do pH_{PCZ} foi realizado no laboratório Núcleo de Pesquisas em Geoquímica (NupGeo).

3.2.2.4 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG)

A morfologia da lignina de *Pinus elliottii* foi avaliada por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG). A amostra, antes de ser analisada, foi previamente recoberta com uma fina camada de ouro, durante aproximadamente 3 min. As imagens foram obtidas em um microscópio eletrônico TESCAN MIRA3, operando com um feixe de elétrons de 20 kV, localizado no Laboratório Central de Microscopia da UCS.

3.2.2.5 Análise termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica da lignina de *Pinus elliottii* foi avaliada em um analisador termogravimétrico SHIMADZU TGA-50 no Laboratório de Polímeros da UCS. A amostra (~ 10 mg) foi analisada sob atmosfera inerte de gás nitrogênio com fluxo de 50 mL min⁻¹, utilizando-se um porta-amostra de platina aquecido de 25 a 900 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

3.2.3 Avaliação da influência de parâmetros experimentais no processo de adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados com 50 mL de solução de Zn²⁺, utilizando os mesmos equipamentos (incubadora shaker, balança analítica e pHmetro) empregados na determinação do pH_{PCZ}. O tempo de contato foi escolhido após a realização de um primeiro ensaio preliminar a 25 °C, utilizando o mesmo

volume de uma solução de Zn^{2+} de concentração igual a 100 mg L^{-1} , 100 mg de lignina, $\text{pH} \sim 4,75$ (pH da solução de Zn^{2+} a 100 mg L^{-1}), e velocidade de agitação de 150 rpm , nos intervalos de tempo de $5, 30, 45, 60, 120, 180$ e 240 min . O tempo de contato foi definido como 240 min , uma vez que o sistema contendo íons Zn^{2+} e a lignina de *Pinus elliottii* entrou em equilíbrio durante esse período.

Ao término de cada ensaio, as amostras passaram por uma filtração simples e foram analisadas através da técnica de espectrometria de absorção atômica com chama, realizada pelo Laboratório de Análises e Pesquisas Ambientais (LAPAM), localizado na UCS. O percentual de remoção dos íons Zn^{2+} foi calculado a partir da Equação 8, na qual C_i e C_t representam as concentrações de Zn^{2+} inicial e no tempo t , respectivamente:

$$\% \text{Remoção} = \frac{C_i - C_t}{C_i} \times 100 \quad (8)$$

3.2.3.1 Influência da quantidade de massa de lignina de *Pinus elliottii*

Para os ensaios que avaliaram a influência da quantidade de massa da lignina de *Pinus elliottii*, foram utilizados Erlenmeyers contendo 50 mL de solução de Zn^{2+} a 100 mg L^{-1} , cada qual com uma massa diferente de lignina. Utilizaram-se $50, 75, 100, 125, 150, 175, 200, 225$ e 250 mg de material adsorvente e o sistema foi submetido à agitação mecânica de 150 rpm , em $\text{pH} \sim 4,75$ e a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 4 h .

3.2.3.2 Influência da velocidade de agitação do sistema

O ensaio que determinou a melhor velocidade de agitação para o processo de adsorção utilizou a massa previamente otimizada no item 3.2.3.1. Para isso, fez-se o uso de Erlenmeyers contendo 50 mL de solução de Zn^{2+} 100 mg L^{-1} com $\text{pH} \sim 4,75$, à temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e durante 4 h . Foram testadas as velocidades de $90, 120, 150, 180, 210$ e 240 rpm .

3.2.3.3 Influência do pH inicial do meio

Para verificar a influência desse parâmetro no processo de adsorção, o pH de cada solução foi ajustado, previamente à realização dos ensaios, utilizando soluções de HNO₃ e KOH (ambas com concentração igual a 0,10 mol L⁻¹), em valores que compreenderam uma faixa entre 2,0 e 9,0. Nesse ensaio foram utilizados os parâmetros previamente otimizados (massa de lignina e velocidade de agitação), 50 mL de solução de Zn²⁺ com concentração igual a 100 mg L⁻¹, durante 4 h.

3.2.4 Equilíbrio do processo de adsorção

O ensaio para a avaliação do equilíbrio do processo de adsorção foi realizado com 50 mL de soluções de Zn²⁺ nas concentrações de 10, 20, 50, 100, 150 e 200 mg L⁻¹, utilizando os parâmetros previamente otimizados de massa de lignina, velocidade de agitação e pH inicial do meio. O tempo de cada ensaio foi de 4 h.

O equilíbrio do processo de adsorção foi avaliado através dos modelos das isotermas de Freundlich (Equação 1) e de Langmuir (Equação 2). Desse modo, analisou-se a relação entre a quantidade de íons Zn²⁺ adsorvidos pela lignina de *Pinus ellittottii* com a concentração final de íons Zn²⁺ na solução, ambos em equilíbrio. As concentrações de íons Zn²⁺ no equilíbrio foram determinadas experimentalmente, e os valores de q_e foram obtidos a partir da Equação 9, adaptada de Todorciuc, Bulgariu e Popa (2015), onde q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g⁻¹); C_i e C_e são as concentrações de íons Zn²⁺ inicial e no equilíbrio (mg L⁻¹), respectivamente; m é a massa de adsorvente (mg); e V é o volume de solução de Zn²⁺ (L).

$$q_e = \frac{C_i - C_e}{m} \times V \quad (9)$$

3.2.5 Cinética do processo de adsorção

O ensaio para o estudo da cinética do processo de adsorção foi realizado, utilizando-se os parâmetros previamente otimizados de massa de lignina, velocidade de agitação e pH inicial.

Para o ajuste dos dados experimentais da cinética foram utilizados tanto o modelo de pseudoprimeira (Equação 5), quanto o de pseudossegunda (Equação 7) ordem. A capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) foi determinada experimentalmente através de uma curva de q_t em função do tempo. Fez-se o cálculo de q_t por meio da Equação 10 adaptada de Todorciuc, Bulgariu e Popa (2015), na qual q_t é a capacidade de adsorção no instante de tempo t (mg g^{-1}); C_i e C_t são as concentrações de íons Zn^{2+} inicial e no tempo t (mg L^{-1}), respectivamente; m é a massa de adsorvente (mg); e V é o volume de solução de Zn^{2+} (L):

$$q_t = \frac{C_i - C_t}{m} \times V \quad (10)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

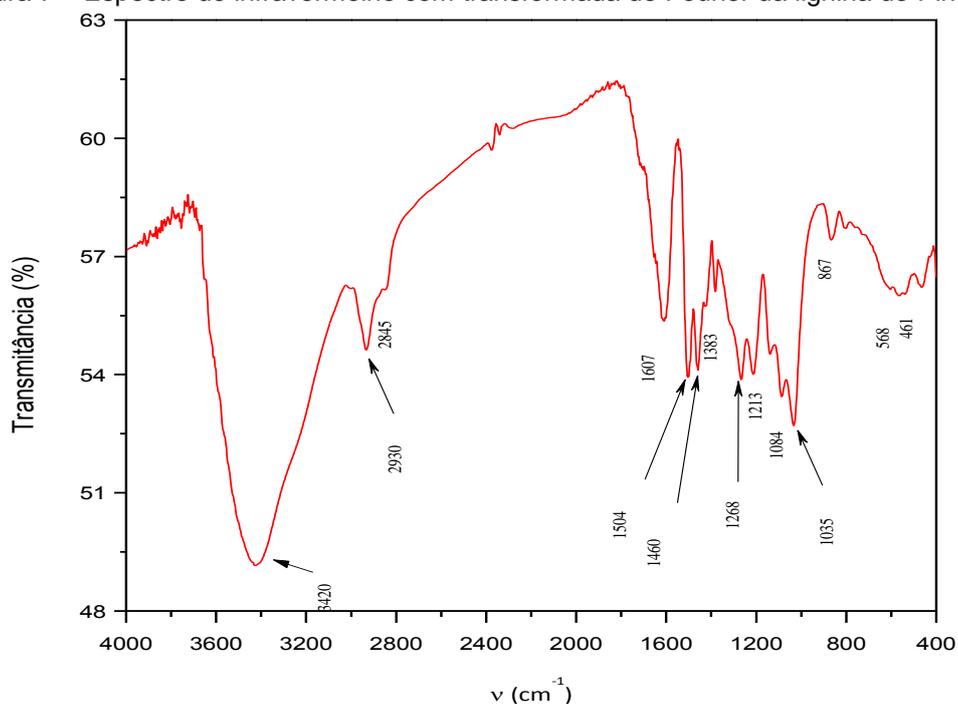
Esse capítulo contempla os resultados e a discussão dos ensaios de caracterização da lignina de *Pinus elliotii* e de sua posterior aplicação na remoção de íons Zn^{2+} por adsorção.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA LIGNINA DE *PINUS ELLIOTTII*

4.1.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

A Figura 7 mostra o espectro de infravermelho da lignina de *Pinus elliotii*.

Figura 7 – Espectro de infravermelho com transformada de Fourier da lignina de *Pinus elliotii*



Fonte: o autor (2017)

Os números de onda destacados no espectro de infravermelho, assim como suas possíveis atribuições, encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2 – Possíveis atribuições das bandas do espectro de infravermelho da lignina de *Pinus elliotii*

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
3420	Estiramento O-H
2930 e 2845	Estiramento C-H em grupos metílicos e metilênicos
1607 e 1504	Vibrações do esqueleto aromático
1460	Deformações assimétricas C-H em grupos metílicos e metilênicos
1268	C-O de anéis guaiacílicos
1213	Estiramento C-C e C-O
1085	C-O de álcoois secundários
867	C-H aromáticos

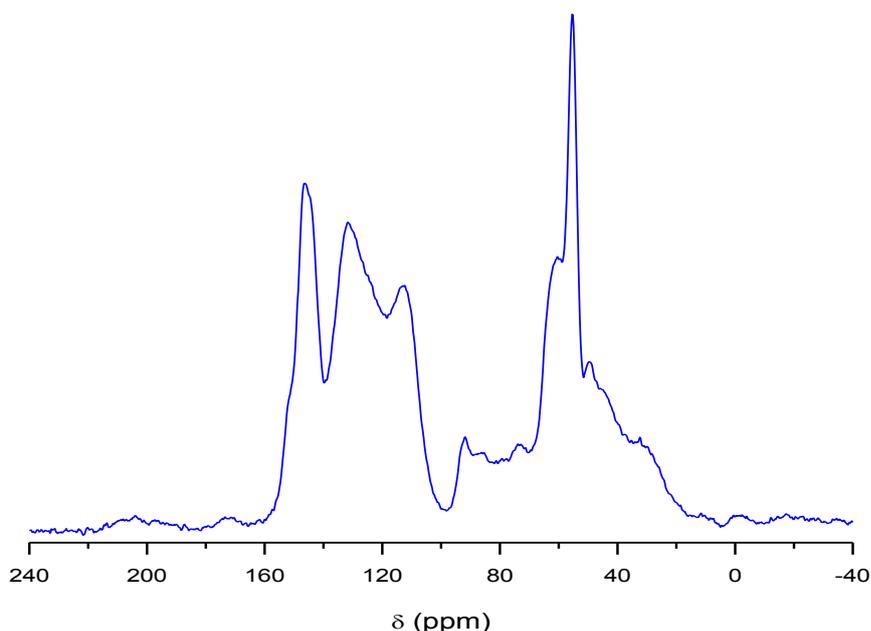
Fonte: Bonetto (2016); Li e Ge (2011); Quinelato (2016); Saliba et al. (2001); Singh, Yadav e Sen (2012)

O espectro de infravermelho indicou a presença de diversos grupos funcionais oxigenados que já eram esperados para a estrutura da lignina de *Pinus elliotii*. Na literatura foram observados espectros semelhantes ao da lignina desse trabalho, tais como o de lignina de bagaço de cana-de-açúcar modificada e de lignina *Shorea robusta* (LI; GE, 2011; SINGH; YADAV; SEN, 2012). Ainda que as ligninas sejam oriundas de fontes distintas, os grupos funcionais são muito similares entre si.

Além disso, através dessa análise, pode-se afirmar que a lignina de *Pinus elliotii* não teve uma alteração significativa em sua estrutura durante o procedimento de extração, uma vez que a mesma reproduziu comportamento similar ao que foi apresentado por outros autores.

4.1.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono-13 no estado sólido (RMN ¹³C)

O espectro de ressonância magnética nuclear de carbono-13 (RMN ¹³C) no estado sólido da lignina de *Pinus elliotii* encontra-se na Figura 8.

Figura 8 – Espectro de RMN ^{13}C no estado sólido da lignina de *Pinus elliotii*

Fonte: o autor (2017)

A Tabela 3 mostra os deslocamentos químicos que se destacaram no espectro de RMN ^{13}C , bem como os tipos de carbonos que estão relacionados a esses valores.

Tabela 3 – Principais picos de ressonância observados no espectro de RMN de ^{13}C no estado sólido da lignina de *Pinus elliotii*

Deslocamento químico (ppm)	Tipos de carbono
60	Grupos metóxi
70-90	Alifáticos
110-160	Aromáticos
170	Carbonílicos

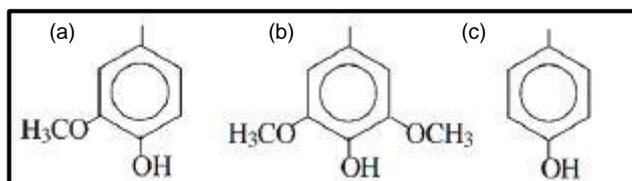
Fonte: Cipriano (2015); Ralph e Landucci (2010)

Como pode ser observado, os picos de ressonância observados são característicos dos grupos funcionais encontrados no espectro de FT-IR. Além disso, valores próximos a esses deslocamentos foram identificados em lignina de salgueiro (RALPH; LANDUCCI, 2010), em ligninas comerciais da Sigma-Aldrich (*Lignosulfonic acid sodium salt* e *Lignin, alkali*) e lignina Kraft de Eucalipto (CIPRIANO, 2015).

Os picos referentes aos carbonos que constituem as principais unidades estruturais da lignina (Figura 9) foram evidenciados nos deslocamentos de 60 ppm (carbonos OCH_3 de guaiacil e siringil) e entre 110-160 ppm (carbonos aromáticos de p-hidroxifenil, guaiacil e siringil) (BONETTO, 2016; QUINELATO, 2016). Esses picos,

por sua vez, mostraram-se mais intensos que os demais, confirmando a sua predominância na estrutura da lignina de *Pinus elliotii*.

Figura 9 – Principais componentes estruturais da lignina: (a) guaiacil, (b) siringil e (c) p-hidroxifenil

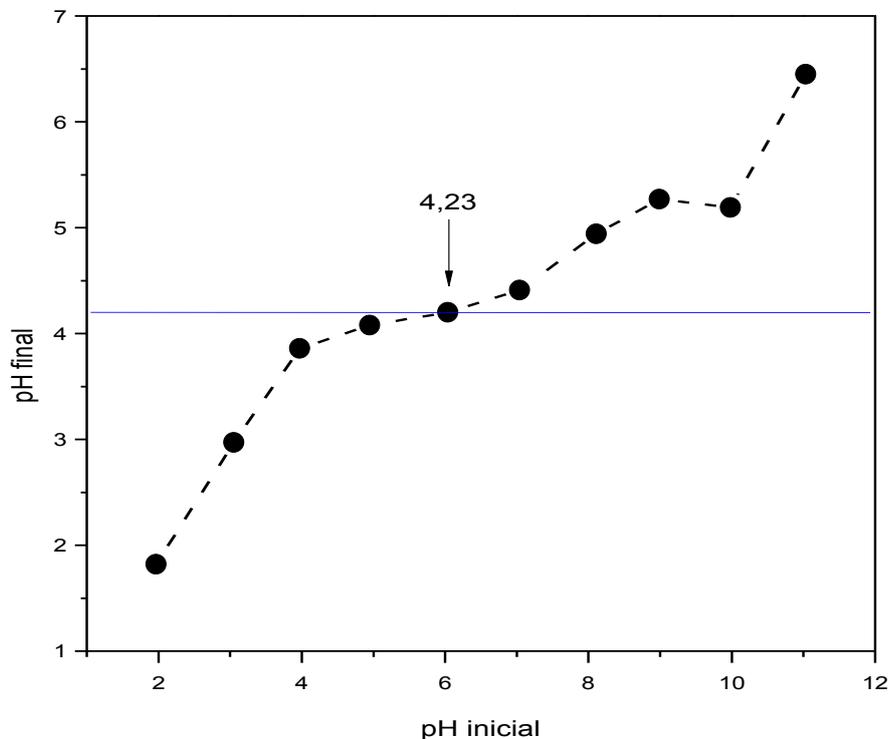


Fonte: Bonetto (2016)

4.1.3 pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ})

Os resultados referentes à determinação do pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) estão apresentados na Figura 10. Esse gráfico relaciona o pH final e o pH inicial do meio.

Figura 10 – Determinação do pH_{PCZ} da lignina de *Pinus elliotii*



Fonte: o autor (2017)

O valor do pH_{PCZ} indica o valor de pH no qual o adsorvente apresenta uma superfície eletricamente neutra. Para a lignina de *Pinus elliotii*, o pH_{PCZ} encontrado

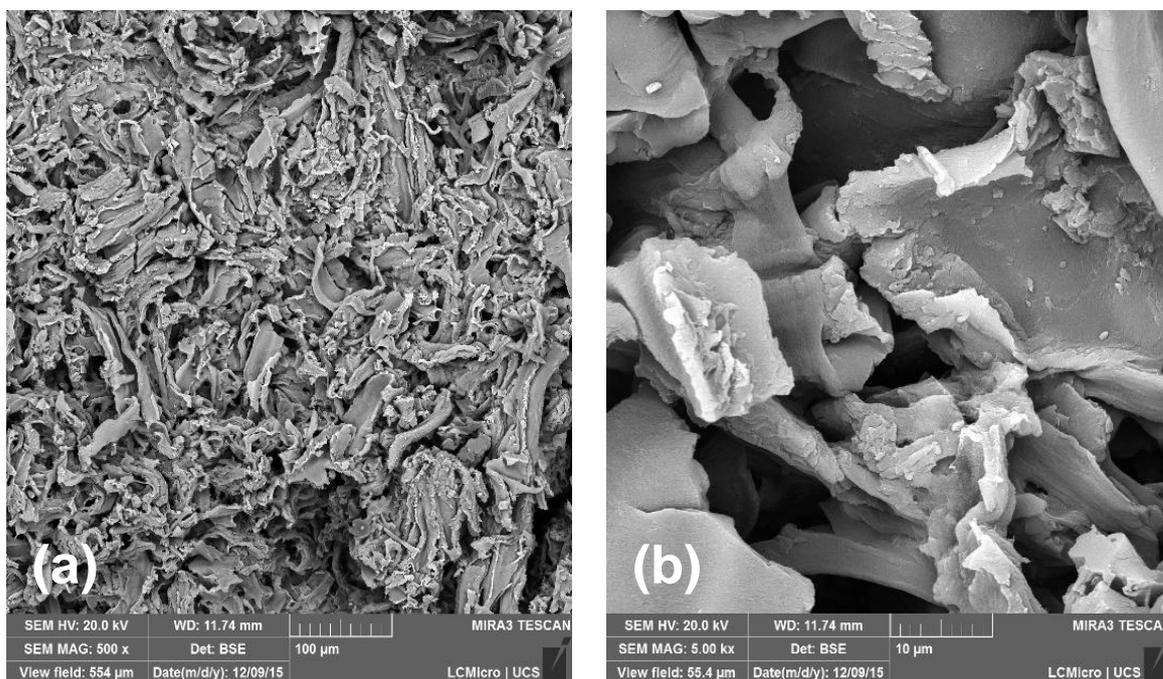
foi igual a 4,23. Desse modo, para valores maiores que o pH_{PCZ} , a lignina encontra-se carregada negativamente, favorecendo a adsorção de espécies carregadas positivamente (cátions). Para valores menores que 4,23, por outro lado, ocorre o processo inverso, ou seja, as espécies que possuem cargas negativas (ânions) são adsorvidas preferencialmente, devido à carga líquida sobre o adsorvente ser positiva.

Dessa forma, para espécies como os íons Zn^{2+} , a adsorção será favorecida em valores de pH superiores a 4,23.

4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG)

As imagens de MEV-FEG da amostra da lignina de *Pinus elliottii* encontram-se na Figura 11.

Figura 11 – Imagens de MEV-FEG da lignina de *Pinus elliottii* com aumentos de (a) 500x e (b) 5000x



Fonte: o autor (2017)

A imagem de MEV-FEG evidenciou a presença de partículas com formas e tamanhos bastante heterogêneos, além de uma alta rugosidade.

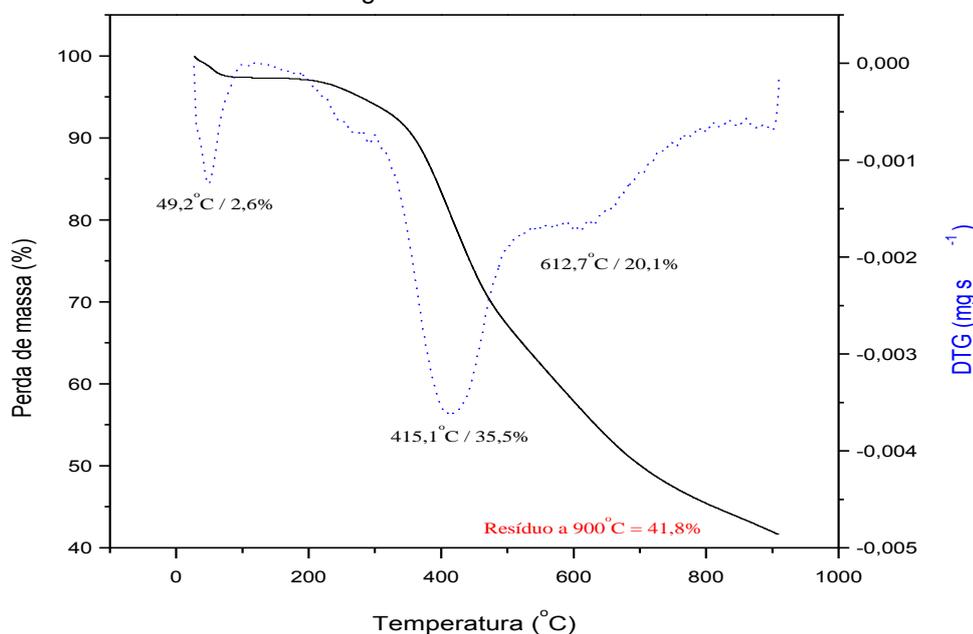
Essas características são, provavelmente, resultantes da ação mecânica de moagem da amostra depois da extração. Além disso, observou-se que a lignina

apresenta uma superfície bastante irregular, com desníveis e ondulações consistentes com o comportamento de tecidos vegetais desidratados por processos de secagem (CEMIN, 2017).

4.1.5 Análise Termogravimétrica

A curva termogravimétrica (TGA) e a primeira derivada da curva termogravimétrica (DTG) da lignina de *Pinus elliottii* encontram-se na Figura 12.

Figura 12 – Curva termogravimétrica (TGA) e primeira derivada da curva termogravimétrica (DTG) da lignina de *Pinus elliottii*



Fonte: o autor (2017)

Como pode ser observado, a curva de DTG apresenta três perdas de massa. O primeiro pico de degradação ocorreu por volta de 50 °C, e pode estar relacionado à perda de água residual que não foi completamente removida durante a etapa de secagem realizada ao término da extração da lignina (CEMIN, 2017).

O segundo pico de degradação ocorreu por volta de 415 °C, correspondendo a ~ 35,5% de perda de massa. Esse pico é bastante característico em estudos sobre a estabilidade térmica de ligninas, e tem sido frequentemente relacionado principalmente à decomposição térmica de seus principais grupos funcionais (PEREIRA et al., 2013; WATKINS et al. 2014; RAMBO et al., 2015; QUINELATO, 2016).

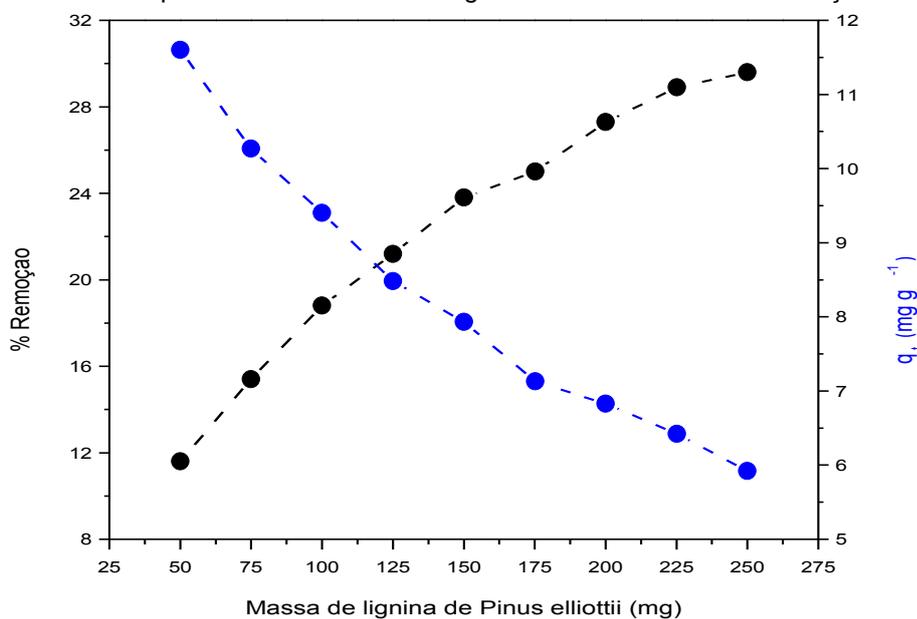
Por fim, o terceiro pico de degradação observado, ocorreu por volta de 612,7 °C, representando cerca de 20,1% de perda de massa. De acordo com Watkins et al. (2014), esse pico é comumente associado à depleção de anéis aromáticos da estrutura da lignina.

4.2 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS EXPERIMENTAIS NO PROCESSO DE ADSORÇÃO

4.2.1 Influência da quantidade de massa de lignina de *Pinus elliottii*

Os resultados que relacionam a quantidade de massa de lignina de *Pinus elliottii* com a eficiência de remoção estão apresentados na Figura 13. A curva em preto representa o percentual de remoção e a curva vermelha a capacidade de adsorção da lignina de *Pinus elliottii* no equilíbrio, em miligramas de íons Zn^{2+} por grama de adsorvente.

Figura 13 – Efeito da quantidade de massa da lignina de *Pinus elliottii* na remoção de íons Zn^{2+}



Fonte: o autor (2017)

Através da Figura 13 é possível observar que o percentual de remoção de íons Zn^{2+} apresenta um comportamento crescente, na medida em que se aumenta a massa de lignina. Isso ocorre, pois quanto maior a quantidade de adsorvente, maior

é a disponibilidade de sítios ativos para que ocorra a interação adsorvente-adsorvato (TODORCIUC; BULGARIU; POPA, 2015).

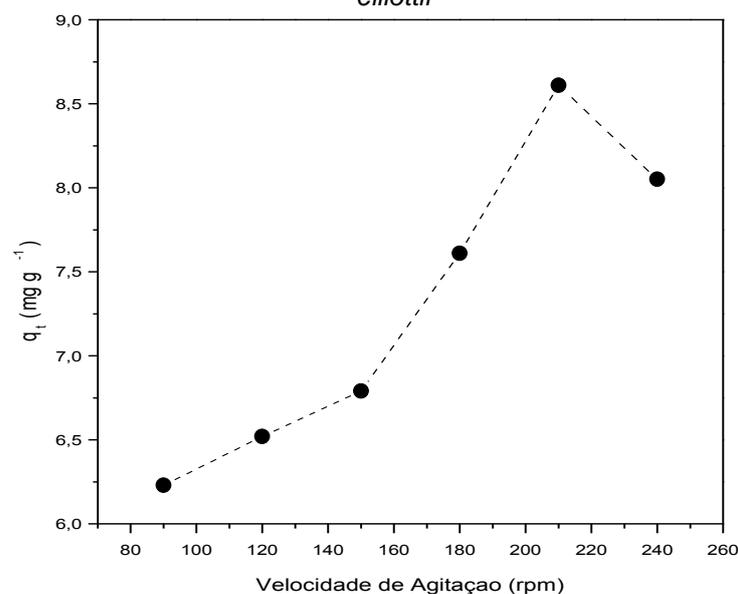
Por outro lado, os valores de q_t apresentam um comportamento oposto ao percentual de remoção. De acordo com Marco (2015), esse decréscimo demonstra que há uma perda de rendimento, ou seja, quando se tem uma maior quantidade de adsorvente disponível, menor será o aproveitamento do mesmo, visto que haverá menos íons Zn^{2+} adsorvidos por grama de lignina.

Assim, a quantidade de massa de lignina mais apropriada para a avaliação do processo de adsorção foi determinada como sendo 225 mg, visto que, comparado aos demais, este valor apresentou uma melhor remoção (~28%) de íons Zn^{2+} . Massas superiores foram desconsideradas, uma vez que a curva tende a um comportamento constante em termos de remoção. Nesse sentido, quantidades maiores de lignina implicariam em uma maior geração de resíduos, além de não proporcionarem ganhos expressivos em termos de remoção.

4.2.2 Influência da velocidade de agitação do sistema

A Figura 14 descreve a influência da velocidade de agitação do sistema para o processo de adsorção de íons Zn^{2+} .

Figura 14 – Efeito da velocidade de agitação do sistema na remoção de Zn^{2+} pela lignina de *Pinus elliotii*



Fonte: o autor (2017)

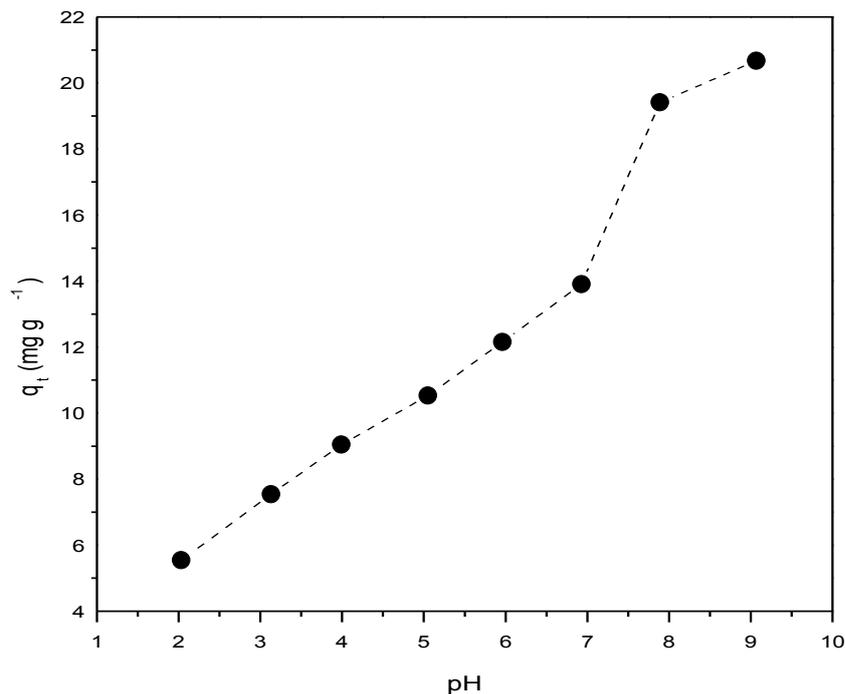
Como pode ser constatado, a quantidade de íons Zn^{2+} adsorvida por massa de adsorvente (q_t) é máxima quando a velocidade de agitação do sistema é igual a 210 rpm. Para valores superiores a 210 rpm, os valores de q_t começam a diminuir, indicando que o aumento da velocidade de agitação nessa faixa é desfavorável à interação adsorvente-adsorvato, uma vez que nessa velocidade ocorre o arraste dos íons pelo fluido antes que eles possam interagir com a lignina (MARCO, 2015).

Portanto, optou-se por manter a velocidade de agitação em 210 rpm para a realização dos demais ensaios de adsorção.

4.2.3 Influência do pH inicial do meio

A influência do pH do meio no processo de adsorção está descrita na Figura 15.

Figura 15 – Efeito do pH inicial do meio na remoção de íons Zn^{2+} pela lignina de *Pinus elliottii*



Fonte: o autor (2017)

Através da Figura 15 é possível observar que há um aumento nos valores de q_t , à medida que o pH inicial do meio aumenta. Esse aumento pode ser explicado por meio da análise do pH_{PCZ} , que indica que a interação eletrostática entre o adsorvente e o adsorvato será mais intensa em valores superiores à 4,23.

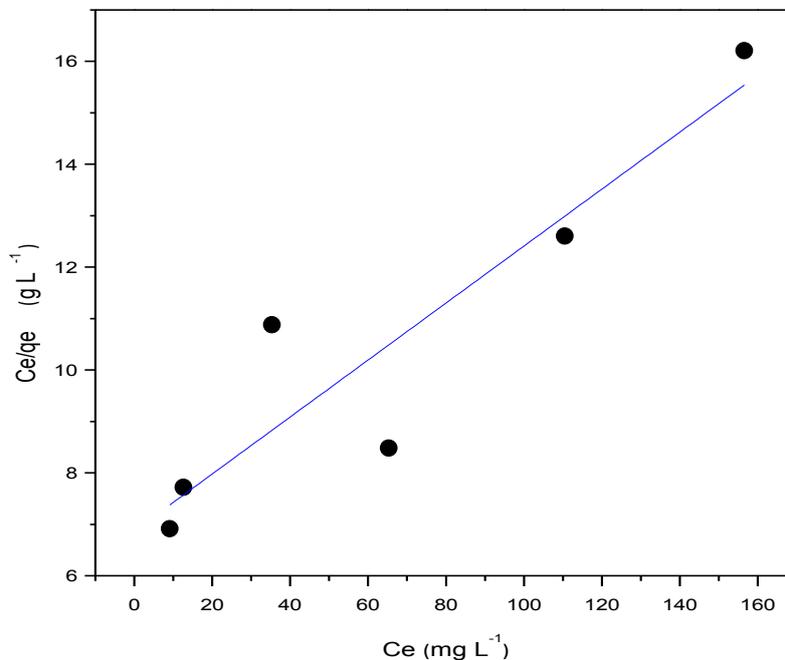
Além disso, os valores de q_t tendem a ser maiores para valores de pH compreendidos entre 8,0 e 9,0. De acordo com Barros (2001) e Pereira (2008), existe uma faixa de pH específica, normalmente mais próxima da alcalinidade, em que íons metálicos precipitam como hidróxido na superfície do adsorvente. No caso dos íons Zn^{2+} , há a possibilidade de precipitação como $Zn(OH)_2$ próximo a $pH = 7,0$. Desse modo, o $pH = 6,0$ mostrou-se como o valor mais adequado para a avaliação do processo em questão, visto que garante a remoção dos íons Zn^{2+} por adsorção, além de evitar a precipitação dos mesmos na superfície da lignina sob a forma de hidróxido.

4.3 EQUILÍBRIO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO

4.3.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir (Figura 16) foi obtida a partir de um gráfico que relaciona C_e/q_e em função de C_e .

Figura 16 – Isoterma de Langmuir para a adsorção de íons Zn^{2+} pela lignina de *Pinus elliottii*



Fonte: o autor (2017)

Através dos coeficientes angular e linear e da equação da reta, todos obtidos por meio de regressão linear, determinou-se os valores de K_L , q_m e R^2 , respectivamente. O parâmetro R_L foi estimado a fim de verificar se o processo de

adsorção de íons Zn^{2+} pela lignina de *Pinus elliottii* é favorável ou não. Todas essas informações encontram-se sumarizadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros da isoterma de Langmuir

Parâmetro	Valor
q_m ($mg\ g^{-1}$)	18,05
K_L ($L\ mg^{-1}$)	0,00807
R_L	0,553
R^2	0,8169

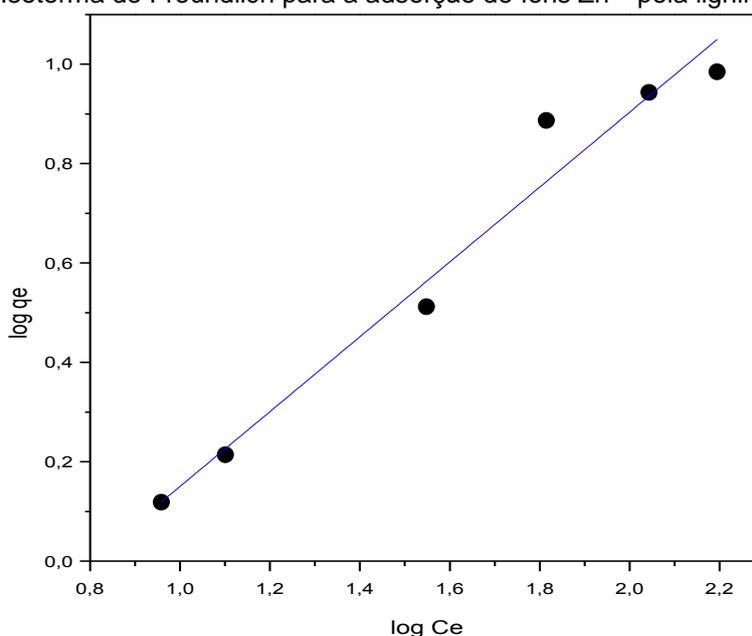
Fonte: o autor (2017)

Como pode ser verificado, os resultados obtidos mostraram que os dados não se ajustam bem a este modelo, visto que o valor de R^2 foi de 0,8169. Ainda assim, o parâmetro R_L indicou que o processo de adsorção entre os íons Zn^{2+} e a lignina de *Pinus elliottii* é favorável, visto que está dentro da faixa $0 < R_L < 1$.

4.3.2 Isotherma de Freundlich

A isoterma de Freundlich (Figura 17) foi obtida a partir de um gráfico que relaciona $\log q_e$ em função de $\log C_e$.

Figura 17 – Isotherma de Freundlich para a adsorção de íons Zn^{2+} pela lignina de *Pinus elliottii*



Fonte: o autor (2017)

Os valores de K_F e n foram encontrados através dos coeficientes linear e angular da equação, obtidos por regressão linear. Esses valores, bem como o valor de R^2 , estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Parâmetros da isoterma de Freundlich

Parâmetro	Valor
K_F ($\text{mg g}^{-1} (\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$)	0,249
n	1,33
R^2	0,9624

Fonte: o autor (2017)

Através dos resultados obtidos, verificou-se que a isoterma de Freundlich é o modelo que melhor se ajusta para o conjunto de dados, visto que o valor de R^2 foi de 0,9624. Ainda que essa isoterma tenha sido a que melhor descreveu o processo em questão, a mesma apresentou um R^2 relativamente baixo e que possivelmente esteja relacionado a erros experimentais. Em um estudo envolvendo a remoção de íons Cu^{2+} por amostras de lignina Kraft, Brdar et al. (2012) verificaram, de maneira análoga aos resultados desse trabalho, que o modelo de Freundlich foi também mais apropriado que o de Langmuir para descrever o equilíbrio do processo de adsorção, apresentando como melhor resultado $K_F = 1,739 \text{ mg g}^{-1} (\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$ e $n = 7,87$.

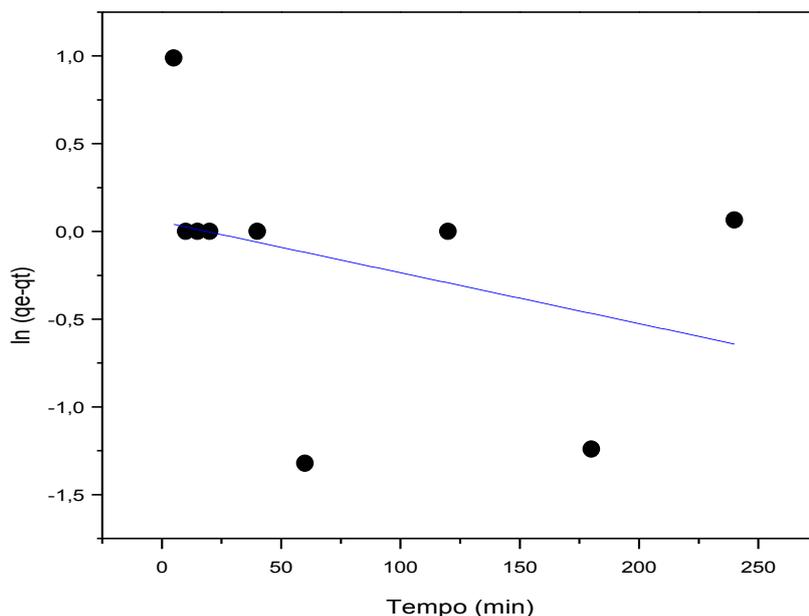
A isoterma de Freundlich considera que a adsorção ocorre em superfície heterogênea e como o valor encontrado para o parâmetro n foi maior que 1, existem evidências de que o processo em questão seja físico, e conseqüentemente, reversível. Além disso, segundo Marco (2015), o parâmetro $n > 1$ indica que o processo de adsorção é favorável.

4.4 CINÉTICA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO

4.4.1 Modelo cinético de pseudoprimeira ordem

Os resultados para o modelo cinético de pseudoprimeira ordem (Figura 18) foram obtidos através de um gráfico que relaciona $\ln(q_e - q_t)$ em função de t .

Figura 18 – Modelo cinético de pseudoprimeira ordem para a adsorção de íons Zn^{2+} pela lignina de *Pinus elliotii*



Fonte: o autor (2017)

Os parâmetros $q_{e,calc}$ (calculado) e k_1 foram determinados a partir dos coeficientes linear e angular das equações formadas pela regressão de $\ln(q_e - q_t)$ em função de t , respectivamente. Esses dados, além dos valores de $q_{e,exp}$ (experimental) e R^2 , estão sumarizados na Tabela 6.

Tabela 6 – Parâmetros cinéticos para o modelo de pseudoprimeira ordem

Parâmetro	Valor
$q_{e,exp}$ ($mg\ g^{-1}$)	7,42
$q_{e,calc}$ ($mg\ g^{-1}$)	1,13
k_1 (min^{-1})	0,0029
R^2	0,1203

Fonte: o autor (2017)

Analisando-se os parâmetros obtidos, é possível perceber que o modelo de pseudoprimeira ordem não se ajustou de maneira apropriada ao conjunto de dados experimentais. Como pode ser observado, além de os valores de $q_{e,exp}$ e $q_{e,calc}$ divergirem consideravelmente entre si, o valor de R^2 não apresentou um resultado satisfatório, estando muito distante de 1.

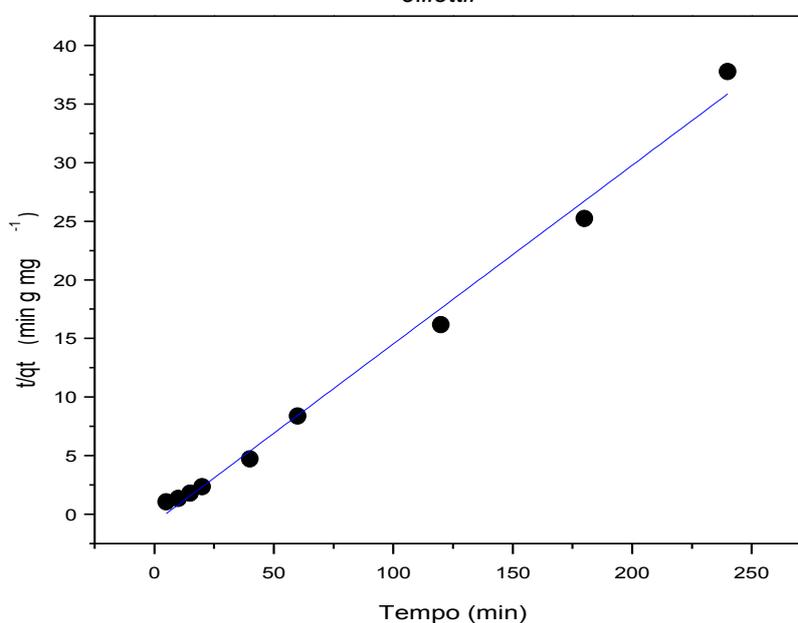
Além disso, a constante de velocidade do modelo de pseudoprimeira ordem (k_1), apresentou um valor baixo, indicando que o processo de adsorção é lento, ou seja, o estado de equilíbrio do sistema não é atingido rapidamente.

4.4.2 Modelo cinético de pseudossegunda ordem

O modelo de pseudossegunda ordem foi analisado por meio da construção de um gráfico (Figura 19) que relaciona t/q_t em função do tempo.

De maneira análoga ao modelo de pseudoprimeira ordem, os valores de $q_{e,calc}$ e k_2 foram encontrados a partir dos coeficientes angular e linear, respectivamente, obtidos através da regressão linear de t/q_t em função do tempo. Na Tabela 7 estão apresentados estes parâmetros, bem como os valores de $q_{e,exp}$ e R^2 .

Figura 19 – Modelo de pseudossegunda ordem para a adsorção de íons Zn^{2+} pela lignina de *Pinus elliotii*



Fonte: o autor (2017)

Tabela 7 – Parâmetros cinéticos para modelo de pseudossegunda ordem

Parâmetro	Valor
$q_{e,exp}$ (mg g^{-1})	7,42
$q_{e,calc}$ (mg g^{-1})	6,56
k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	0,033
R^2	0,9929

Fonte: o autor (2017)

De acordo com a Figura 19 e a Tabela 7, é possível afirmar que o conjunto de dados experimentais se ajustou ao modelo cinético de pseudossegunda ordem, uma vez que o valor de R^2 foi de 0,9929 e não houve significativa discrepância entre os valores dos parâmetros $q_{e,exp}$ e $q_{e,calc}$. Esse resultado se assemelha ao obtido em

um estudo realizado por Mohan, Pittman e Steele (2006), que avaliaram a cinética do processo de adsorção de íons Cu^{2+} e Cd^{2+} pela lignina Kraft, e comprovaram que o mesmo, também obedece ao modelo de pseudosegunda ordem.

Além disso, a constante cinética do modelo de pseudosegunda ordem (k_2), assim como a constante cinética do modelo de pseudoprimera ordem (k_1), apresentou um valor pequeno, evidenciando que o processo em questão não atinge o equilíbrio rapidamente.

5 CONCLUSÃO

Inicialmente, comprovou-se a eficácia do método Klason para a extração da lignina de *Pinus elliottii*, visto que por meio dos ensaios de caracterização, foi possível confirmar que o material obtido possui um perfil similar ao que é apresentado na literatura. Os ensaios de FT-IR, RMN ^{13}C e MEV, indicaram que a lignina de *Pinus elliottii* possui uma estrutura química complexa, com diversos grupos funcionais e morfologia bastante irregular e heterogênea.

Com relação à otimização dos parâmetros experimentais do processo de adsorção, constatou-se que todos eles, de alguma forma, exercem influência na remoção dos íons Zn^{2+} . Os valores obtidos para massa de adsorvente (225 mg), velocidade de agitação do sistema (210 rpm) e pH do meio (6,0), apresentaram-se como o melhor ajuste encontrado para a análise do processo de adsorção de íons Zn^{2+} pela lignina de *Pinus elliottii*.

No que diz respeito à análise do equilíbrio do processo de adsorção, verificou-se que a isoterma de Freundlich foi a que melhor se ajustou para o conjunto de dados experimentais obtidos ($R^2 = 0,9624$). A constante k_F e o parâmetro n resultaram em valores iguais a $0,249 \text{ L g}^{-1}$ e 1,33, respectivamente. O valor de n maior que 1 mostra que o processo de adsorção de íons Zn^{2+} pela lignina de *Pinus elliottii* é favorável.

Quanto ao estudo da cinética do processo de adsorção, constatou-se que o modelo que melhor se ajustou ao conjunto de dados experimentais foi o modelo de pseudosegunda ordem ($R^2 = 0,9929$). O valor da constante k_2 foi igual a $0,033 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$, evidenciando que o processo de adsorção de íons Zn^{2+} pela lignina de *Pinus elliottii* é lento.

Por fim, a lignina proveniente de resíduos de madeira da espécie de *Pinus elliottii*, mostrou-se como uma alternativa eficaz e economicamente viável para a remoção de íons Zn^{2+} de soluções aquosas. Além disso, vale ressaltar que a sua aplicabilidade como adsorvente, minimiza a quantidade de resíduos de madeira da indústria moveleira descartados no meio ambiente, e conseqüentemente, os impactos causados à natureza.

REFERÊNCIAS

ABDEL-GHANI, N.T.; EL-CHAGHABY, G. A.. Biosorption for Metal Ions Removal from Aqueous Solutions: A Review of Recent Studies. **International Journal of Latest Research in Science and Technology**, Giza, v. 3, n. 1, p.24-42, jan. 2014.

AGUIAR, M. R. M. P. de; NOVAES, A. C.. Remoção de Metais Pesados de Efluentes Industriais por Aluminossilicatos. **Química Nova**, Rio de Janeiro, v. 25, n. 6B, p.1145-1154, 2002.

AL-GHOUTI, M. et al. Thermodynamic behaviour and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: A kinetic study. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [S.l.], v. 287, n. 1, p.6-13, jul. 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2005.02.002>>. Acesso em: 27 abr. 2017.

ALVES, L. C. **Caracterização do Cromo Presente no Lodo de Galvanoplastia: Avaliação Técnica e Econômica de Processos de Remoção**. 2016. 96 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-29032016-084227/pt-br.php>>. Acesso em: 15 mar. 2017.

ARAÚJO, L. G. de. **Degradação da resina de troca iônica utilizando o reagente de Fenton**. 2013. 90 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Aplicações, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85131/tde-06092013-145637/pt-br.php>>. Acesso em: 23 mar. 2017.

BARROS, A. da R. B. de. **Remoção de Íons Metálicos em Água Utilizando Diversos Adsorventes**. 2001. 91 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/81604>>. Acesso em: 17 mar. 2017.

BONETTO, L. R. **Estudo da adsorção do corante azul de metileno por um resíduo sólido da indústria do suco de maçã**. 2016. 152 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2016. Disponível em: <<https://repositorio.ucs.br/xmlui/handle/11338/1232>>. Acesso em: 8 mar. 2017.

BRAND, M. A. et al. Caracterização do Rendimento e Quantificação dos Resíduos Gerados em Serraria Através do Balanço de Materiais. **Revista Floresta**, Curitiba, v. 32, n. 2, p.247-259, fev. 2002.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília (D.F.), 13 Maio 2011. Disponível

em: < <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 10 mar. 2017.

BRASIL. **Lei nº 9605, de 12 de fevereiro de 1998**. Brasília (D.F.), 1998. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L9605.htm>. Acesso em: 10 mar. 2017.

BRDAR, M. et al. Isotherms for the adsorption of Cu (II) onto lignin: Comparison of linear and non-linear methods. **Chemical Industry**, [S.l.], v. 66, n. 4, p.497-503, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.2298/hemind111114003b>>. Acesso em: 12 jun. 2017.

BRITO, L. de S.; CUNHA, Magda Elisa Turini da. Reaproveitamento de Resíduos da Indústria Moveleira. **Unopar Científica**, Londrina, v. 8, n. 1, p.23-26, nov. 2009.

CEMIN, A. **Extração, caracterização e utilização da lignina de eucalyptus grandis na remoção do corante azul de metileno**. 2017. 47 f. Qualificação (Mestrado) - Curso de Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2017.

CERQUEIRA, P. H. A. de et al. Análise dos resíduos madeireiros gerados pelas serrarias do município de Eunápolis-BA. **Floresta e Ambiente**, [S.l.], v. 19, n. 4, p.506-510, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.4322/floram.2012.051>>. Acesso em: 27 abr. 2017.

CHISSINI, C. R. C. **Adequação de Parâmetros Físicos e Químicos e Efluente Industrial e Relação com a Toxicidade**. 2015. 96 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia e Ciências Ambientais, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2015. Disponível em: < <https://repositorio.ucs.br/xmlui/handle/11338/1042>>. Acesso em: 10 mar. 2017.

CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise**. São Paulo: Editora Moderna, 1981.

CIPRIANO, D. F. **Análise quantitativa dos teores de lignina e celulose em materiais de biomassa por RMN de ¹³C no estado sólido**. 2015. 110 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2015. Disponível em: <http://portais4.ufes.br/posgrad/teses/tese_9031_Disserta%E7%E3o%20Mestrado_Daniel%20Cipriano.pdf>. Acesso em: 15 maio 2017.

COLARES, C. J. G.; JÚNIOR, E. J. S.; COLARES, E. C. G.; COSTA, O. S. Estudo de caso do tratamento de efluentes líquidos gerados no processo de galvanoplastia. In: Seminário de Iniciação Científica e V Jornada de Pesquisa e Pós-Graduação, 8, 2010, Goiás. **Anais eletrônicos...** Goiás: [S.l.: s.n.], 2010. Disponível em: < http://www.prp2.ueg.br/sic2010/apresentacao/trabalhos/html/jornada/ciencias_exatas.html>. Acesso em: 15 mar. 2017.

DESTA, M. B. Batch Sorption Experiments: Langmuir and Freundlich Isotherm Studies for the Adsorption of Textile Metal Ions onto Teff Straw (Eragrostis tef) Agricultural Waste. **Journal Of Thermodynamics**, Nova Iorque, v. 2013, p.1-6,

2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1155/2013/375830>>. Acesso em: 27 mar. 2017.

FARINELLA, N. V. et al. Grape bagasse as an alternative natural adsorbent of cadmium and lead for effluent treatment. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.l.], v. 154, n. 1-3, p.1007-1012, jun. 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.11.005>>. Acesso em: 27 abr.2017.

FONTES, P. J. P. de. **Auto-suficiência energética em serraria de Pinus e aproveitamento dos resíduos**. 1994. 140 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Florestal, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1994. Disponível em: <<http://acervodigital.ufpr.br/handle/1884/28882>>. Acesso em: 27 abr. 2017.

FOUST, A. S. et al. **Princípios das Operações Unitárias**. 2. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982.

GELAIN, L. et al. Removal of Zinc(II) from Aqueous Solutions using an Eco-Friendly Biosorbent Originating from the Winery Industry. **Separation Science And Technology**, [S.l.], v. 49, n. 14, p.2212-2220, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/01496395.2014.913626>>. Acesso em: 12 maio 2017.

GHORBANI, M. Removal of Zinc Ions from Aqueous Solution Using Polyaniline Nanocomposite Coated on Rice Husk. **Iranica Journal Of Energy & Environment**, [S.l.], v. 3, n. 1, p.66-71, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.5829/idosi.ijee.2012.03.01.3343>>. Acesso em: 24 abr. 2017.

GIORDANO, G. **Tratamento e controle de efluentes industriais**. Departamento de Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente. Rio de Janeiro: UERJ, 2004. Apostila de Curso.

GUO, X.; ZHANG, S.; SHAN, X.. Adsorption of metal ions on lignin. **Journal Of Hazardous Materials**, Beijing, v. 151, n. 1, p.134-142, fev. 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389407007790>>. Acesso em: 15 mar. 2017.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de separação com membranas**. Rio de Janeiro: E-papers, 2006.

HARMITA, H.; KARTHIKEYAN, K. G.; PAN, X. Copper and cadmium sorption onto kraft and organosolv lignins. **Bioresource Technology**, [S.l.], v. 100, n. 24, p.6183-6191, dez. 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2009.06.093>>. Acesso em: 15 abr. 2017.

HILLING, E. et al. Resíduos de Madeira da Indústria Madeireira – caracterização e aproveitamento. In: Encontro Nacional de Engenharia de Produção, 26, 2006, Fortaleza. **Anais eletrônicos...**Fortaleza: ABEPRO, 2006. Disponível em: <http://www.abepro.org.br/biblioteca/ENEGEP2006_TR520346_8192.pdf>. Acesso em: 27 abr. 2017.

INDUSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES (IBÁ). **Anuário estatístico da IBÁ 2015**. Brasília (D.F.), 2015.

JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M. dal; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural esolecita - influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química Nova**, Campinas, v. 27, n. 5, p.734-738, out. 2004. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422004000500011>. Acesso em: 27 mar. 2017.

LI, Z.; GE, Y. Extraction of lignin from sugar cane bagasse and its modification into a high performance dispersant for pesticide formulations. **Journal Of The Brazilian Chemical Society**, [S.l.], v. 22, n. 10, p.1866-1871, out. 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/s0103-50532011001000006>>. Acesso em: 02 jun. 2017.

LINS, F. A. **Remoção de Níquel e Zinco Utilizando Zeólita Natural Estilbita Através do Processo de Troca Iônica**. 2003. 136 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2003. Disponível em: <<http://repositorio.ufpe.br/xmlui/handle/123456789/6834>>. Acesso em: 27 mar. 2017.

MANSUR, M. B. et al. Selective extraction of zinc(II) over iron(II) from spent hydrochloric acid pickling effluents by liquid-liquid extraction. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.l.], v. 150, n. 3, p.669-678, fev. 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.05.019>>. Acesso em: 27 abr. 2017.

MARCO, C. de. **Preparação, caracterização e aplicação de um compósito ferromagnético na remoção do corante verde de malaquita em meio aquoso**. 2015. 79 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2015. Disponível em: <<https://repositorio.uces.br/xmlui/handle/11338/965>>. Acesso em: 5 abr. 2017.

MARDER, L. **Estudo do Transporte de Íons Metálicos Através de uma Membrana Íon-Seletiva Catiônica a partir da Cronopotenciometria**. 2007. 159 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007. Disponível em: <http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/10327?locale=pt_BR>. Acesso em: 23 mar. 2017.

MIMURA, A. M. S. et al. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} E Zn^{2+} . **Química Nova**, [S.l.], v. 33, n. 6, p.1279-1284, jun. 2010.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. Single, binary and multi-component adsorption of copper and cadmium from aqueous solutions on Kraft lignin—a biosorbent. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [S.l.], v. 297, n. 2, p.489-504, maio 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2005.11.023>>. Acesso em: 14 jun. 2017.

MOREIRA, D. R. **Desenvolvimento de adsorventes naturais para tratamento de efluentes de galvanoplastia**. 2010. 79 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de

Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010. Disponível em: <<http://repositorio.pucrs.br/dspace/handle/10923/3333>>. Acesso em: 15 mar. 2017.

PARAJULI, D. et al. Adsorption of heavy metals on crosslinked lignocatechol: a modified lignin gel. **Reactive And Functional Polymers**, Saga, v. 62, n. 2, p.129-139, 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1381514804001968>>. Acesso em: 25 abr. 2017.

PEREIRA, B. L. C. et al. Estudo da degradação térmica da madeira de Eucalyptus através de termogravimetria e calorimetria. **Revista Árvore**, [S.l.], v. 37, n. 3, p.567-576, jun. 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/s0100-67622013000300020>>. Acesso em: 12 jun. 2017.

PEREIRA, Flaviane Vilela. **Remoção de íons Zn (II) de efluentes derivados de processos de galvanoplastia utilizando rejeitos de fibras vegetais modificadas quimicamente**. 2008. 113 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2008. Disponível em: <<http://www.repositorio.ufop.br/handle/123456789/3004>>. Acesso em: 2 jun. 2017.

PEREIRA NETO, A. et al. Alternativas para o tratamento de efluentes da indústria galvânica. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Minas Gerais, v. 13, n. 3, p.263-270, jul. 2008.

PERTILE, T. S. **Avaliação do processo de eletrocoagulação aplicado a efluentes cianídricos da indústria galvânica**. 2014. 100 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Processos e Tecnologias, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2014. Disponível em: <<https://repositorio.ucs.br/xmlui/handle/11338/844>>. Acesso em 23 mar. 2017.

PINTO, F. M. **Resíduo de lodo galvânico: caracterização, tratamento, recuperação e reuso**. 2012. 130 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Agroquímica, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2012. Disponível em: <<http://repositorio.ufla.br/handle/1/455>>. Acesso em: 6 abr. 2017.

PLAZINSKI, W.; RUDZINSKI, W.; PLAZINSKA, A. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v. 152, n. 1-2, p. 2-13, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2009.07.009>>. Acesso em: 5 maio 2017.

POLETTTO, Matheus et al. Thermal decomposition of wood: Influence of wood components and cellulose crystallite size. **Bioresource Technology**, [S.l.], v. 109, p.148-153, abr. 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2011.11.122>>. Acesso em: 12 abr. 2017.

PUGAS, M. S. **Íons de metais pesados Ni, Cu e Cr em área impactada por resíduos de galvanoplastia na região metropolitana de São Paulo**. 2007. 95 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

Disponível em: < <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/44/44138/tde-02052007-114138/pt-br.php>>. Acesso em: 15 mar. 2017.

QIU, H. et al. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal Of Zhejiang University Science A**, Hangzhou, v. 10, n. 5, p.716-724, 2009. Disponível em: <<http://link.springer.com/article/10.1631/jzus.A0820524>>. Acesso em: 05 maio 2017.

QUINELATO, C. **Métodos de Extração da Lignina do Bagaço da Cana-de-Açúcar do Noroeste do Estado de São Paulo**. 2016. 95 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, São José do Rio Preto, 2016.

RALPH, J.; LANDUCCI, L.L. **NMR of lignins**. Boca Raton: Taylor & Francis, 2010.

RAMBO, M. K. D. et al. Estudo de análise termogravimétrica de diferentes biomassas lignocelulósicas utilizando a análise por componentes principais. **Ciência e Natura**, [S.l.], v. 37, n. 3, p.862-868, 5 out. 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.5902/2179460x18332>>. Acesso em: 30 maio 2017.

RIANI, J. C. **Utilização de Resinas de Troca-Iônica em Efluentes de Galvanoplastia**. 2008. 115 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3133/tde-30092008-151250/pt-br.php>>. Acesso em: 16 mar. 2017.

RIO GRANDE DO SUL. Conselho Estadual do Meio Ambiente. **Resolução nº 128 de 24 de novembro de 2006**. Dispõe sobre a fixação de Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 24 de novembro de 2006. Disponível em: <<http://www.sema.rs.gov.br/upload/arquivos/201611/30155644-resolucao-128-06-efluentes.pdf>>. Acesso em: 08 jul. 2017.

RODRIGUES, D.; ROCHA-SANTOS, T. A. P.; FREITAS, A. C.; GOMES, A. M. P.; DUARTE, A. C. Strategies based on silica monoliths for removing pollutants from wastewater effluents: A review. **Science of the Total Environment**, v. 461–462, n. 0, p. 126-138, set. 2013. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969713005251> >. Acesso em: 25 abr. 2017.

SALIBA, E. de O. S. et al. Ligninas: métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência Rural**, [S.l.], v. 31, n. 5, p.917-928, out. 2001. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/s0103-84782001000500031>>. Acesso em: 2 jun. 2017.

SCHNEIDER, V. E.; BETTIN, F.; PARISE JÚNIOR, F. Situação das Indústrias Galvânicas na Região Nordeste do Estado do Rio Grande do Sul Quanto ao Passivo Ambiental de Lodos de Estações de Tratamento de Efluentes. In: Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, 27, 2000, Porto Alegre. **Anais eletrônicos...**Porto Alegre: ABES, 2000. Disponível em: <<http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/resisoli/iii-094.pdf>>. Acesso em: 15 mar. 2017.

SCHNEIDER, V. E. et al. Gerenciamento ambiental na indústria moveleira – estudo de caso no município de Bento Gonçalves. In: Encontro Nacional de Engenharia de Produção, 23, 2003, Ouro Preto. **Anais eletrônicos...**Ouro Preto: ABEPRO, 2003. Disponível em: <http://www.abepro.org.br/biblioteca/enegep2003_tr1004_1263.pdf>. Acesso em: 27 abr. 2017.

SHAHMOHAMMADI-KALALAGH, Sh. et al. Isotherm and Kinetic Studies on Adsorption of Pb, Zn and Cu by Kaolinite. **Caspian Journal Of Environmental Sciences**, Gilan, v. 9, n. 2, p.243-255, 2011.

SILVA, R. P. da. **Remoção de metais pesados em efluentes sintéticos utilizando vermiculita como adsorvente**. 2010. 88 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010. Disponível em: <<https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/12767>>. Acesso em: 25 mar. 2017.

SIMÕES, F. B. **O Balanced Scorecard em uma Pequena Empresa de Galvanoplastia - Um Estudo de Caso**. 2010. 51 f. TCC (Graduação) - Curso de Bacharelado em Administração, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010. Disponível em: <<http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/26803>>. Acesso em: 21 mar. 2017.

SINGH, A.; YADAV, K.; SEN, A. K. Sal (Shorea Robusta) Leaves Lignin Epoxidation and Its Use in Epoxy Based Coatings. **American Journal Of Polymer Science**, [S.l.], v. 2, n. 1, p.14-18, 31 ago. 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.5923/j.ajps.20120201.03>>. Acesso em: 02 jun. 2017.

SMIČIKLAS, I. et al. The point of zero charge and sorption of cadmium (II) and strontium (II) ions on synthetic hydroxyapatite. **Separation And Purification Technology**, [S.l.], v. 18, n. 3, p.185-194, maio 2000. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/s1383-5866\(99\)00066-0](http://dx.doi.org/10.1016/s1383-5866(99)00066-0)>. Acesso em: 23 mar. 2017.

SUHAS, P. J. M. C.; CARROTT, M. M. L. Ribeiro. Lignin – from natural adsorbent to activated carbon: A review. **Bioresource Technology**, [S.l.], v. 98, n. 12, p.2301-2312, set. 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2006.08.008>>. Acesso em: 15 abr. 2017.

TODORCIUC, T.; BULGARIU, L.; POPA, V. I.. Adsorption of Cu(II) from aqueous solution on wheat straw lignin: equilibrium and kinetic studies. **Cellulose Chemistry And Technology**, Iasi, v. 49, n. 5-6, p.439-447, 2015.

TRIVUNAC, K.; SEKULIC, Z.; STEVANOVIC, S. Zinc removal from wastewater by a complexation-microfiltration process. **Journal of the Serbian Chemical Society**, Serbia, v.77, n.11, p. 1661-1670, 2012.

VAGHETTI, J. C. P. **Utilização de Biossorventes para Remediação de Efluentes Aquosos Contaminados com Íons Metálicos**. 2009. 84 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009. Disponível em:

<<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/17482/000709030.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 23 mar. 2017.

VALENZUELA, J. **Tratamento de Efluentes em Indústrias Galvanotécnicas**. São Paulo: Páginas & Letras, 1999.

VIJAYARAGHAVAN, K.; BALASUBRAMANIAN, R.. Is biosorption suitable for decontamination of metal-bearing wastewaters? A critical review on the state-of-the-art of biosorption processes and future directions. **Journal Of Environmental Management**, Singapore, v. 160, p.283-296, set. 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479715301225>>. Acesso em: 7 abr. 2017.

WATKINS, D. et al. Extraction and characterization of lignin from different biomass resources. **Journal Of Materials Research And Technology**, [S.l.], v. 4, n. 1, p.26-32, jan. 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2014.10.009>>. Acesso em: 02 jun. 2017.

WU, Y. et al. Adsorption of chromium(III) on lignin. **Bioresource Technology**, [S.l.], v. 99, n. 16, p.7709-7715, nov. 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2008.01.069>>. Acesso em: 27 abr. 2017.

YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; AFROZE, S.; ANG, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, n. 0, p. 172-184, 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868614001389>>. Acesso em: 26 mar. 2017.

ZANELLA, O. **Sorção de nitrato em carvão ativado tratado com CaCl₂: estudo de ciclos de sorção/regeneração**. 2012. 135 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012. Disponível em: <<http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/56640>>. Acesso em: 7 abr. 2017.