

**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO  
TRIÂNGULO MINEIRO – *CAMPUS* UBERABA  
MESTRADO PROFISSIONAL EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS**

**ALINE DOS ANJOS SILVA FRANCO**

**ESTUDO DE BIOSSORÇÃO DE ÍONS BÁRIO UTILIZANDO  
LIGNINA KRAFT MODIFICADA**

**UBERABA, MG  
2023**

**ALINE DOS ANJOS SILVA FRANCO**

**ESTUDO DE BIODSORÇÃO DE ÍONS BÁRICO UTILIZANDO  
LIGNINA KRAFT MODIFICADA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Triângulo Mineiro, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

**Orientador:**

Prof. Dr. Luís Carlos Scalon Cunha

**UBERABA, MG  
2023**

Ficha Catalográfica elaborada pelo Setor de Referência do IFTM –  
Campus Uberaba-MG

F848e Franco, Aline dos Anjos Silva  
Estudo de bioissorção de íons bário utilizando lignina Kraft  
modificada / Aline dos Anjos Silva Franco – 2023.  
75 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Luís Carlos Scalon Cunha.  
Dissertação (Mestrado Profissional em Ciência e Tecnologia de  
Alimentos) - Instituto Federal do Triângulo Mineiro- Campus Uberaba-  
MG, 2023.

1. Lignina Kraft. 2. Lignina Kraft modificada. 3. Bioissorção. 4.  
Bário. 5. Modelos cinéticos. I. Cunha, Luís Carlos Scalon. II. Título.

CDD 664.07

*ALINE DOS ANJOS SILVA FRANCO*

**ESTUDO DE BIORSORÇÃO DE ÍONS BÁRIO  
UTILIZANDO LIGNINA KRAFT MODIFICADA**

**FOLHA DE APROVAÇÃO – DEFESA DE DISSERTAÇÃO**

Data da aprovação: 15/12//2023

MEMBROS COMPONENTES DA BANCA EXAMINADORA:

**Presidente e Orientador:** **Prof. Dr. Luís Carlos Scalon Cunha**

IFTM - Campus Uberaba - MG

**Membro Titular** **Prof. Dr. David Maikel Fernandes**

IFTM - Campus Uberaba - MG

**Membro Titular** **Prof. Dr. Brunno Borges Canelhas**

IFTM - Campus Uberaba - MG

**Local:** Uberaba – IFTM *Campus* Uberaba – Uberaba/MG

DAVID MAIKEL FERNANDES  
PROFESSOR DO ENSINO BÁSICO, TÉCNICO E  
TECNOLÓGICO

---



Documento assinado eletronicamente por DAVID MAIKEL FERNANDES, PROFESSOR DO ENSINO BÁSICO, TÉCNICO E TECNOLÓGICO, em 21/12/2023, às 10:53, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 4º, § 3º, do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

BRUNNO BORGES CANELHAS  
PROFESSOR DO ENSINO BÁSICO, TÉCNICO E  
TECNOLÓGICO

---



Documento assinado eletronicamente por BRUNNO BORGES CANELHAS, PROFESSOR DO ENSINO BÁSICO, TÉCNICO E TECNOLÓGICO, em 21/12/2023, às 11:35, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 4º, § 3º, do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

LUIS CARLOS SCALON CUNHA  
PROFESSOR DO ENSINO BÁSICO, TÉCNICO E  
TECNOLÓGICO

---



Documento assinado eletronicamente por LUIS CARLOS SCALON CUNHA, PROFESSOR DO ENSINO BÁSICO, TÉCNICO E TECNOLÓGICO, em 21/12/2023, às 22:51, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 4º, § 3º, do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <http://www.iftm.edu.br/autenticacao/> informando o código verificador **3B713E9** e o código CRC **4BC590B1**.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus por ter essa oportunidade e por conseguir aproveitá-la, aumentando meu conhecimento e podendo ser multiplicadora dele.

Agradeço a minha família, marido, pais e irmãos pelo apoio e confiança, pois ao longo da minha vida eles nunca duvidaram do meu potencial e de que conseguiria superar os desafios que surgiram e os que foram criados por mim.

Agradeço ao meu orientador, prof. Dr. Luís Carlos Scalon Cunha, por ser, muito além de um orientador exemplar, um companheiro de jornada, acreditando no trabalho e se dedicando ao máximo para alcançarmos algo inovador. Sempre com um contagiante brilho nos olhos.

Ao meu colega de mestrado Marcos, que disponibilizou seu conhecimento para me apoiar e foi um parceiro fantástico nessa jornada, muito obrigada.

Aos meus amigos professores, que me apoiaram em vários momentos, apoiando o trabalho de forma indireta, mas de forma imprescindível.

A todos os professores e direção do IFTM, pois são profissionais extremamente dedicados e que trabalham com paixão. O programa de mestrado profissional permite que profissionais continuem seus estudos na área acadêmica com maestria, levando ainda mais conhecimento para seus trabalhos e colegas. Isso só foi possível, pois o programa é fantástico.

Aos professores doutores Deusmaque Carneiro Ferreira e Mário Sérgio da Luz pelas análises de MIP- AES no Laboratório de materiais e de saneamento ambiental da UFTM.

Ao professor Dr. Brunno Borges Canelhas pela realização das análises de MIP- AES e por enriquecer esse trabalho ao participar da banca.

Ao Pós-Doc Mário Machado Ferreira pelas análises de IV no Laboratório de Nanobiotecnologia da UFU.

À professora Dra. Helena Ali pela colaboração dos estudos cinéticos envolvidos neste trabalho.

Ao Laboratório Multiusuário do IQ-UFU pelas análises de MEV.

Ao Pós-Doc David Fernandes por enriquecer esse trabalho ao participar da banca.

## RESUMO

A contaminação de águas por diferentes metais potencialmente tóxicos tem despertado grande preocupação porque são espécies químicas, que mesmo em baixas concentrações podem apresentar elevada toxicidade causando danos à fauna, à flora e à saúde humana. Nesse contexto, tem sido observado um aumento nos estudos de remoções de metais tais como Ni (II), Cr (III), Pb (II), Cd (II) e Ba (II) em águas contaminadas utilizando resíduos derivados de biomassa. Dentre esses resíduos, encontra-se a lignina Kraft, um resíduo gerado na indústria de papel e celulose. Ligninas isoladas de diferentes materiais e seus derivados têm demonstrado potencial para a remoção de íons tóxicos em águas. Nessa pesquisa, a análise da biossorção de bário foi realizada com a lignina Kraft modificada em meio básico, a qual foi denominada lignina Kraft modificada (LKM). Análises de infravermelho (IV), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X (EDX) foram realizadas com a LK e LKM. As análises foram realizadas em batelada, variando inicialmente o parâmetro pH a fim de definir o valor ótimo para esse parâmetro. Após essa otimização, as variáveis concentração de lignina, de adsorvato e tempo de contato foram otimizadas por um delineamento composto central rotacionado (DCCR). As análises realizadas no DCCR permitiram uma remoção de íons  $Ba^{2+}$  de até 95,0 %. A partir dos gráficos de superfície obtidos no DCCR, os valores otimizados das variáveis foram tempo de contato igual a 42 minutos, concentração do adsorvente igual a  $2,5 \text{ g L}^{-1}$  e concentração de íons  $Ba^{2+}$  igual a  $11,0 \text{ mg L}^{-1}$  ( $\text{pH} = 8$  e  $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C} - 28 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ). No tempo de 40 minutos observou-se o estabelecimento do equilíbrio com uma eficiência de remoção de 77,27 % e capacidade de biossorção de  $3,40 \text{ mg g}^{-1}$ . Nessas condições de trabalho, uma concentração inicial de íons  $Ba^{2+}$  igual a  $11,0 \text{ mg L}^{-1}$ , poderá ser reduzida para  $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ , ou seja, dentro do permitido pela legislação brasileira para um possível descarte de efluente (até  $5 \text{ mg L}^{-1}$ ). Nos estudos cinéticos de biossorção, o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor ajustou ao processo de biossorção de íons  $Ba^{2+}$  pela LKM, sugerindo uma quimiossorção. Nas análises de MEV e EDX não foi possível observar diferenças entre a LK e LKM. Entretanto, por espectroscopia de infravermelho (IV) foi possível verificar que os materiais apresentaram diferenças no estudo da análise de componentes principais (PCA).

**Palavras-chave:** lignina Kraft; lignina Kraft modificada; biossorção; bário; modelos cinéticos.

## ABSTRACT

The contamination of water by different toxic metals has aroused great concern because they are chemical species, which even in low concentrations can present high toxicity causing damage to fauna, flora and human health. In this context, an increase in studies on the removal of metals such as Ni (II), Cr (III), Pb (II), Cd (II) and Ba (II) in contaminated water using residues derived from biomass has been observed. Among these residues is Kraft lignin (KL), a residue generated in the paper and cellulose industry. Lignins isolated from different materials and their derivatives have demonstrated potential for removing toxic ions from water. In this research, the analysis of barium biosorption was carried out with modified Kraft lignin in basic medium, which was called modified Kraft lignin (MKL). Infrared (IR), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray spectroscopy (EDX) experiments were performed with the KL and MKL. The experiments were carried out in batches, initially varying the pH parameter in order to define the optimal value for this parameter. After this optimization, the variables lignin concentration, adsorbate concentration and contact time were optimized by a Rotated Central Composite Design (RCCD). The experiments carried out at RCCD allowed a removal of Ba<sup>2+</sup> ions of up to 95.0%. From the surface graphs obtained in the RCCD, the optimized values of the variables under study were contact time equal to 42 minutes, adsorbent concentration equal to 2.5 g L<sup>-1</sup> and Ba<sup>2+</sup> ion concentration equal to 11.0 mg L<sup>-1</sup> (pH = 8 and T = 25 °C – 28 °C). In a time of 40 minutes, equilibrium was observed with a removal efficiency of 77.27 % and adsorption capacity of 3.40 mg g<sup>-1</sup>. In these working conditions, an initial concentration of Ba<sup>2+</sup> ions equal to 11.0 mg L<sup>-1</sup> will be reduced to 2.5 mg L<sup>-1</sup>, within what is permitted by Brazilian legislation for possible effluent disposal (up to 5 mg L<sup>-1</sup>). In adsorption kinetic studies, the pseudo-second order model was the one that best adjusted the adsorption process of Ba<sup>2+</sup> ions by MKL, suggesting chemisorption. In the SEM and EDX experiments, it was not possible to observe differences between KL and MKL. However, using infrared spectroscopy (IR), it was possible to verify that the materials showed differences in the principal component analysis (PCA) study.

**Keywords:** Kraft lignin; modified Kraft lignin; biosorption; barium; kinetic models.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Precursores das unidades básicas formadoras da lignina.....	22
Figura 2 - Proposta da estrutura da lignina.....	23
Figura 3 - Unidade de operação de uma planta Kraft de celulose.....	26
Figura 4 - Processo Kraft de recuperação.....	27
Figura 5 - Lignina Kraft.....	33
Figura 6 - Peneira vibratória.....	34
Figura 7 - Espectrofotômetro de infravermelho ATR-FTIR (Agilent®). ....	35
Figura 8 - Etapas de otimização para biossorção de íons bário pela LKM. ....	37
Figura 9 - Equipamento Agilent® MP-AES 4200. ....	42
Figura 10 - Espectro de infravermelho da lignina Kraft.....	43
Figura 11 - Espectro de infravermelho da lignina Kraft modificada.....	43
Figura 12 - Média representativa dos espectros de IV para a LK e LKM.....	45
Figura 13 - Regiões ampliadas dos espectros de IV para a LK e LKM (960 – 1220 cm <sup>-1</sup> e 1600 – 1700 cm <sup>-1</sup> ).....	45
Figura 14 - Análise de componentes principais para PC2 versus PC3 (A) e PC2 versus PC1 (B).....	46
Figura 15 - Imagens de MEV das amostras LK (a – c) e LKM (d – f) (imagem de elétrons secundários, parâmetros: tensão de aceleração = 20 kV; distância de trabalho: (a –c) 15,31 mm, (d – f) 15,20 mm; ampliação: (a,d) ×25.000, (b,e) ×10.000, (c,f) ×5.000). ....	47
Figura 16 - Espectros de espectrometria de raios X por dispersão de energia (EDX) em camadas, imagem MEV e mapeamento elementar de C e O das amostras (a) LK e (b) LKM. ....	48
Figura 17 - Curva analítica para os íons Ba <sup>2+</sup> (553,54 nm).....	50

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Efeito do pH na eficiência de remoção de íons $Ba^{2+}$ .....	49
Gráfico 2 - Efeito do pH na capacidade de bioadsorção de íons $Ba^{2+}$ .....	50
Gráfico 3 - Superfície de resposta tempo versus concentração do adsorvente.....	53
Gráfico 4 - Superfície de resposta tempo versus concentração de íons $Ba^{2+}$ .....	53
Gráfico 5 - Superfície de resposta concentração do adsorvente versus concentração de íons $Ba^{2+}$ .....	54
Gráfico 6 - Gráfico de Pareto. ....	54
Gráfico 7 - Eficiência de remoção de $Ba^{2+}$ em função do tempo de contato. ....	57
Gráfico 8 - Capacidade de bioadsorção de íons $Ba^{2+}$ em função do tempo de contato. ....	57
Gráfico 9 - Modelo cinético de pseudo-primeira ordem .....	58
Gráfico 10 - Modelo cinético de pseudo-segunda ordem.....	59
Gráfico 11 - Difusão intrapartícula.....	60
Gráfico 12 - Difusão intrapartícula linearizado.....	62

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Diferentes métodos de remoção de metais em efluentes.....	19
Tabela 2 - Composição química em madeiras de coníferas e folhosas .....	23
Tabela 3 - Valores utilizados no DCCR. ....	38
Tabela 4 - Delineamento experimental.....	39
Tabela 5 - Equações dos modelos cinéticos .....	41
Tabela 6 - Eficiência de remoção e capacidade de bio sorção de Ba <sup>2+</sup> em função do pH para a lignina Kraft modificada.....	49
Tabela 7 - Resultados obtidos no DCCR na bio sorção de íons Ba <sup>2+</sup> pela LKM.....	52
Tabela 8 - Eficiência de remoção e capacidade de bio sorção de Ba <sup>2+</sup> em função do tempo de contato.....	56
Tabela 9 - Parâmetros cinéticos para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.....	59
Tabela 10 - Parâmetros cinéticos para o modelo de difusão intrapartícula. ....	61
Tabela 11 - Parâmetros cinéticos para o modelo de difusão intrapartícula linearizado.....	62

## **LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS**

IV – Infravermelho

MP-AES – Espectrometria de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas

pH – Potencial hidrogeniônico

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	11
2 REVISÃO DE LITERATURA .....	15
2.1 Características gerais do processo de bioissorção.....	15
2.2 Classificações dos processos de bioissorção.....	16
2.3 Mecanismos de bioissorção de metais potencialmente tóxicos .....	16
2.4 Processo de bioissorção.....	20
2.5 Bioissorventes na remoção de íons metálicos .....	20
2.6 Lignina .....	22
2.7 Processo e lignina Kraft .....	24
2.8 Estudos de bioissorção com ligninas.....	28
2.9 Metal bário .....	30
3 OBJETIVOS.....	32
3.1 Objetivo geral.....	32
3.2 Objetivos específicos .....	32
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
4.1 Procedência do material adsorvente.....	33
4.2 Tratamento do material adsorvente .....	33
4.3 Espectroscopia de infravermelho .....	34
4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios x por dispersão em energia (EDX) .....	35
4.5 Efluentes simulados .....	35
4.6 Análises de bioissorção para a lignina Kraft modificada.....	36
4.7 Análise da variável pH.....	37
4.8 Digestão ácida .....	37
4.9 Delineamento composto central rotacionado (DCCR) .....	38
4.10 Estudos dos modelos cinéticos.....	40
4.10.1 Análise da variação do tempo de contato.....	40
4.10.2 Cinéticas de bioissorção .....	40
4.11 Espectrometria de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES) .....	42

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO ...	43
5.1 Caracterização da lignina Kraft e lignina Kraft modificada por espectroscopia no infravermelho .....	43
5.2 Caracterização da lignina Kraft e lignina Kraft modificada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	47
5.3 Efeito da variação do pH.....	49
5.4 Delineamento composto central rotacionado (DCCR) .....	51
5.5 Efeito do tempo de contato e estudo dos modelos cinéticos .....	56
6 CONCLUSÃO.....	63
REFERÊNCIAS.....	64

# 1 INTRODUÇÃO

O acúmulo e a concentração de metais potencialmente tóxicos na vida aquática e terrestre do planeta Terra é uma grande ameaça para o sistema ecológico e para a saúde humana, pois a maioria dos íons metálicos são não-biodegradáveis e tendem a acumular tanto nos organismos vivos quanto no meio ambiente, causando doenças e desordens (Bacquart *et al.*, 2015, Malik, Khan, 2016, Chabukdhara *et al.*, 2017, Baldermann *et al.*, 2019). A poluição dos ecossistemas terrestre e aquático por metais potencialmente tóxicos tem despertado grande preocupação ambiental e ao mesmo tempo tem exposto à saúde do ser humano a vários tipos de riscos. Muitos metais podem ocorrer naturalmente, porém, outros são derivados de fontes antrópicas (Mitra *et al.*, 2022).

Alguns metais, como cobre (Cu), zinco (Zn), manganês (Mn), ferro (Fe) e cobalto (Co) desempenham papéis importantes em processos bioquímicos no corpo humano. No entanto, a exposição excessiva a esses íons metálicos pode resultar em impactos perigosos à saúde. Outros metais como arsênio (As), cádmio (Cd), chumbo (Pb), mercúrio (Hg) e cromo (Cr) são considerados potencialmente tóxicos mesmo em níveis residuais (Mitra *et al.*, 2022). Em circunstâncias normais, o corpo humano pode tolerar vestígios de metais sem sofrer graves problemas de saúde. No entanto, a exposição prolongada a metais potencialmente tóxicos pode causar altos níveis de acúmulo de toxinas no corpo, levando a falha dos seus sistemas e, eventualmente, à fatalidade (Sardar *et al.*, 2013). Alguns desses metais também são relacionados com o desenvolvimento de doenças cardiovasculares, resultando em alterações fisiopatológicas, como aumento do estresse oxidativo, respostas inflamatórias, danos ao DNA, apoptose e eventos aterogênicos, incluindo hipertensão, anormalidades das artérias coronárias e periféricas (Sevim *et al.*, 2020).

O rápido crescimento da população mundial e o rápido desenvolvimento industrial são fatores que levaram ao aumento da exposição de metais potencialmente tóxicos, seja por meio da ingestão respiratória e/ou via dietética ou por consumo de plantas, animais e águas contaminadas. Os metais potencialmente tóxicos estão presentes no mundo em altas concentrações, são usados extensivamente nos processos industriais e têm a capacidade de alcançar organismos vivos por meio de resíduos industriais (Sevim *et al.*, 2020). Além de humanos e animais, as plantas também são comumente afetadas pela contaminação de metais potencialmente tóxicos (Abazi *et al.*, 2018). A irrigação é uma considerável fonte de ingestão

de metais pelas plantas, uma vez que 27% das plantações de hortaliças e de outras culturas são irrigadas com águas residuais, o que inclui esgotos e efluentes industriais (Latif *et al.*, 2020).

Mesmo que os metais sejam absorvidos pelo corpo em diferentes maneiras do meio ambiente, eles se acumulam em vários tecidos de uma forma metal-específica atingindo o limiar de toxicidade após bioacumulação. Portanto, melhorar a compreensão sobre as dosagens tóxicas ou concentrações de metais nos organismos vivos é fundamental para a proteção do meio ambiente e à vida do ser humano (Sevim *et al.*, 2020).

Dentre os metais potencialmente tóxicos temos o bário, o qual ocorre na natureza somente na forma combinada e as principais são a barita, sulfato de bário natural ( $\text{BaSO}_4$ ), e a witherita, carbonato de bário natural ( $\text{BaCO}_3$ ). Também é encontrado em quantidades a níveis de traços em rochas ígneas e sedimentares. A barita é a principal fonte de obtenção de bário metálico. O bário tem sido largamente utilizado em vários setores da indústria, por isso, sua concentração tem aumentado em várias fontes de água, pois o mesmo é utilizado em tratamentos médicos e indústrias de cerâmicas e de tintas, monitores de computadores, televisões e celulares, e também em fumaça de cigarros, produção de petróleo e de pirotécnicos. Os compostos de bário solúveis em água são altamente tóxicos. O bário em pó pode inflamar espontaneamente no ar, sendo um elemento tóxico com reatividade semelhante ao estrôncio e rádio e pode ser usado como homólogo para esses metais (Kravchenko *et al.*, 2014, Noli *et al.*, 2016, Younis *et al.*, 2020). O bário é considerado um elemento não essencial na nutrição humana (Alloway, 2013).

Uma recente fonte de geração de bário é o resíduo proveniente da geração de energia nuclear, que está em franco desenvolvimento devido ao aumento das fontes de energia. O  $\text{Ba}^{2+}$  radioativo (ou seja, o isótopo  $^{133}\text{Ba}$ ) é um dos radionuclídeos mais tóxicos presentes em resíduos líquidos radioativos. O vazamento de  $^{133}\text{Ba}$  pode causar problemas ambientais de longo prazo e representa uma ameaça à saúde humana. Portanto, é crucial capturar bário radioativo e armazená-lo de forma segura (Pepe *et al.*, 2013, Peng *et al.*, 2016, Araissi *et al.*, 2016). Nesse contexto de riscos com o bário, destaca-se a importância de desenvolver novas alternativas para separar os íons  $\text{Ba}^{2+}$  de soluções contaminadas, mas estudos experimentais detalhados sobre esse tema ainda são escassos (Baldermann *et al.*, 2020).

A Portaria GM/MS nº 888 de 2021 determina a concentração limite de  $0,7 \text{ mg L}^{-1}$  para consumo humano, valor estabelecido conforme a Organização Mundial de Saúde (World Health Organization - WHO), enquanto o CONAMA define  $5 \text{ mg L}^{-1}$  para descarte de efluentes em corpos receptores. A Agência Nacional de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (United States Environmental Protection Agency – EPA) permite uma concentração

máxima de 2 mg L<sup>-1</sup> para consumo humano (BRASIL, 2021, CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2011, CHEMICAL, 2020). Os limites rígidos para descarte de bário ao meio ambiente e o seu impacto na vida dos seres vivos tem motivado pesquisas sobre métodos de tratamento mais eficientes e de menor custo para remoção de bário.

Ao longo dos anos, diferentes abordagens foram desenvolvidas para extrair os elementos metálicos das águas residuais, priorizando técnicas simples, eficientes e econômicas como um conceito fundamental. Os métodos sugeridos incluem precipitação química, troca iônica, coagulação e floculação, biossorção e processos de membrana (Shafiq *et al.*, 2018, Goher, 2015, Ahalya, 2005). No entanto, as desvantagens desses métodos são a utilização de materiais de alto custo e menor capacidade de biossorção em baixas concentrações, particularmente na faixa entre 1 a 100 mg L<sup>-1</sup> (Negm *et al.*, 2017, Rahman *et al.*, 2014). Dos métodos mencionados, a biossorção tem sido efetivamente aplicada nas últimas décadas (Siyal *et al.*, 2020).

Pesquisas nessa área têm sido conduzidas uma vez que a biossorção é considerada uma tecnologia econômica e eficiente, pois muitos adsorventes podem ser fornecidos por resíduos florestais e agrícolas (normalmente biomassa) como um método de “lidar com resíduos por resíduos” (Esfahlan *et al.*, 2020, Shahrakia *et al.*, 2021). Assim, a biossorção surge como um processo alternativo, utilizando resíduos provenientes da agricultura e subprodutos alimentares, sendo considerada como um método promissor de tratamento de efluente em função do baixo custo e por se tratar de uma alternativa de remediação ambiental (Carolin *et al.*, 2017, Bai *et al.*, 2016, Prodromou; Pashalidis, 2013, Schwantes *et al.*, 2018).

Nesse contexto, destaca-se a importância de se buscar materiais com elevadas capacidades de biossorção, e que ao mesmo tempo, também sejam resíduos que necessitem de novas alternativas de utilização. Para essa finalidade, resíduos de diferentes biomassas, biodegradáveis, de baixo custo têm sido avaliados e vêm demonstrando potencial como agentes na remoção de íons metálicos (Chakraborty *et al.*, 2020, Çelebi; Gok; Gok, 2020, Jeronimo *et al.*, 2019, Silva; Ferreira; Lima, 2013, Melo *et al.*, 2013, Barros; Santos, 2006). Dentro dos estudos envolvendo a busca por materiais com capacidade de biossorção, encontram-se as ligninas e seus derivados (Li; Ge, 2018).

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a biossorção de íons bário (Ba<sup>+2</sup>) pela lignina Kraft modificada em amostras de efluentes simulados. Por conseguinte, neste estudo foram analisados os seguintes parâmetros: pH ótimo de biossorção, concentração de íons Ba<sup>2+</sup>, concentração do adsorvente e tempo de contato. Foi avaliada também a cinética de biossorção do íon bário (Ba<sup>2+</sup>) pela lignina Kraft modificada, por meio dos modelos de

pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula. Destaca-se aqui, que até o momento, não foram encontrados na literatura, estudos de biossorção de íons bário por lignina Kraft modificada.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

Metais potencialmente tóxicos podem ocorrer naturalmente nas águas em baixas concentrações. Porém, o aumento da concentração desses metais é provocado principalmente, por efluentes domésticos e industriais, uso de fertilizantes e pesticidas, áreas de despejo e disposição de resíduos sólidos, presença de cemitérios e composição natural de alguns tipos de solos (Gonçalves *et al.*, 2016). Traços de íons metálicos podem ocorrer por fenômenos geográficos como erupções vulcânicas, intemperismo de rochas, lixiviação em rios, lagos e oceanos devido à ação da água, como chuvas (Bagul *et al.*, 2015).

Para Souza *et al.* (2015), a principal fonte natural de íons metálicos é o intemperismo, que trata da desagregação ou quebra das partículas das rochas, que liberam os íons nas formas dissolvida ou particulada, além da queima de florestas e a atividade biogênica. No entanto, as atividades antrópicas, que são aquelas derivadas de atividades humanas, têm contribuído para aumentar significativamente a concentração desses elementos no meio, principalmente a mineração e o uso de agrotóxicos e pesticidas em culturas (Mahar *et al.*, 2016).

Como mencionado anteriormente, os íons metálicos ocorrem nas estruturas geológicas da terra, e podem contaminar os recursos hídricos através de processos naturais, no entanto, tal processo se torna exacerbado quando a geologia é alterada pelas atividades econômicas, como a mineração. Esses processos expõem a área lavrada ao ar e água, e podem levar a consequências como drenagem ácida da mina. As condições de baixo pH, associadas com a drenagem ácida, mobilizam íons metálicos, incluindo radionuclídeos que estão presentes. O processo de mineração também pode gerar significativa poluição por metais potencialmente tóxicos em função do processo de extração (que implica na redução do tamanho, aumentando muito a área de superfície para transferência de massa e geração de efluentes), bem como a lixiviação dos minérios e de estoques de rejeitos (Sankhla *et al.*, 2016).

### 2.1 Características gerais do processo de biossorção

Em busca de processos que sejam eficazes e acessíveis na retirada de metais potencialmente tóxicos em águas contaminadas, destaca-se a biossorção, a qual é uma das operações unitárias muito utilizadas atualmente em pesquisas e em indústrias. A biossorção em solução aquosa é definida como uma operação unitária que explora a atração de solutos (átomos, moléculas ou íons), em um líquido, para uma superfície sólida (Gabelman, 2017). Nesse processo, o sólido é chamado de adsorvente e o soluto é conhecido como adsorvato.

Para garantir o processo de tratamento, as interações de ligação entre adsorvente e adsorvato devem ocorrer. A natureza exata da ligação depende das propriedades do adsorvente e adsorvato, mas o processo de biossorção é geralmente classificado como fisissorção ou quimissorção (Erkey, 2011).

A biossorção é uma das técnicas mais amplamente empregadas para esse fim devido às suas características como simplicidade, custo-benefício e aplicabilidade (Ahmad; Mirza, 2018; Burakov *et al.*, 2018, Wu *et al.*, 2021, Mittal *et al.*, 2021). Além disso, usar um adsorvente para remover metais potencialmente tóxicos minimiza a geração de poluentes secundários, pois os adsorventes não reagem com os contaminantes, sendo possível separá-los posteriormente (Wu *et al.*, 2021).

## **2.2 Classificações dos processos de biossorção**

As classificações da biossorção são frequentemente descritas como fisissorção e quimissorção. Essa classificação depende da força da interação entre o substrato e o adsorvato, a qual é determinada durante o estudo cinético e/ou isotérmico.

A fisissorção descreve todas as interações eletrostáticas fracas, incluindo as interações de Van der Waals, ligações de hidrogênio e dipolo dipolo entre o adsorvente e o adsorvato (Sims *et al.*, 2019). Essas interações são consideradas mais fracas e podem ser facilmente quebradas, ocorrendo em baixa temperatura e diminuindo com o aumento dela (Milan, 2014, Mathew *et al.*, 2016).

A quimissorção ocorre pela troca ou compartilhamento de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato para criar uma ligação covalente ou iônica (Kwon *et al.*, 2011). A quimissorção é irreversível e de natureza muito específica, e depende principalmente da proporcionalidade da área de superfície (Zhang *et al.*, 2018). Em geral, a quimissorção é mais popular na remoção de metais, porque tem interações mais fortes e maior capacidade de biossorção para metais potencialmente tóxicos, isso ocorre em função dos grupos funcionais da superfície dos adsorventes que proporcionam interações significativas com os metais (Khulbe; Matsuura, 2018).

## **2.3 Mecanismos de biossorção de metais potencialmente tóxicos**

Os diferentes mecanismos envolvidos na remoção de metais potencialmente tóxicos são: sorção superficial, troca iônica, interação eletrostática, precipitação e complexação.

A sorção superficial é um processo físico que envolve a formação de ligações químicas por meio da difusão dos íons metálicos nos poros do adsorvente, onde os contaminantes ficam agregados na superfície do adsorvente. Um exemplo desse processo é a utilização de biocarvão na remoção de metais. O volume dos poros e a área superficial do sorvente (biocarvão) dependem da temperatura de carbonização (Ambaye *et al.*, 2020). Kumar *et al.* (2017) estudaram a biossorção de urânio em biocarvão preparado a partir de madeira de *Pinus* a uma temperatura de 300 e 700 °C. Seus resultados mostraram que o biocarvão preparado em alta temperatura pode remover completamente o urânio se comparado com o material produzido em baixa temperatura. Eles atribuíram isso ao fato de que a alta carbonização aumenta a área superficial e o volume dos poros do biocarvão.

A capacidade de troca de íons baseia-se na troca reversível de íons entre as fases sólida e líquida. Um trocador de íons é um biossorvente capaz de trocar cátions e ânions com sais dissolvidos na sua superfície, mantendo as cargas semelhantes em uma quantidade quimicamente equivalente (Kanamarlapud *et al.*, 2018). Sua capacidade de biossorção para remover metais potencialmente tóxicos depende do tamanho da contaminação e do grupo funcional da superfície do biossorvente (Latif *et al.*, 2020). Ali *et al.* (2017) relataram que quanto maior a capacidade de troca catiônica do biossorvente, maior a biossorção de metais. No entanto, a capacidade de troca catiônica diminui com temperaturas de pirólise superiores a 350 °C.

A interação eletrostática de metais em biocarvão é um mecanismo que envolve a interação eletrostática, ou seja, força entre duas cargas que se atraem ou se repelem, entre o biocarvão carregado e os íons metálicos para limitar a mobilização de metais potencialmente tóxicos (Mukherjee *et al.*, 2011). Zhao *et al.* (2022) estudaram a remoção de íons bário radioativo de resíduo nuclear com um novo adsorvente contendo grupo sulfônico. O adsorvente apresentou excelente capacidade de remoção de  $Ba^{2+}$  devido às interações ácido-base fortes e interações eletrostáticas. De acordo com Qiu *et al.* (2009), a remoção de chumbo (Pb) da solução aquosa utilizando biocarvão preparado a partir de arroz e trigo apresenta alta remoção devido à atração do Pb carregado positivamente e o biocarvão carregado negativamente. Além disso, eles alegaram que o aumento da temperatura de pirólise acima de 400 °C pode aumentar a carbonização do biocarvão e levar a um aumento na interação eletrostática do biocarvão para adsorver o poluente. O mesmo resultado também foi relatado por Dong *et al.* (2011), Agrafoti *et al.* (2014) e Igalavithana *et al.* (2017) que concluíram que a interação eletrostática é o principal mecanismo envolvido na remoção de metais potencialmente tóxicos. Esse processo de imobilização depende do pH da solução, uma vez

que, as cargas do adsorvato e do adsorvente devem ser opostas para que haja uma maior interação eletrostática entre ambos, pois, se as cargas forem iguais, o processo de biossorção será prejudicado havendo repulsão eletrostática.

A precipitação é um método simples, facilmente aplicável e poderoso para remoção de metais potencialmente tóxicos onde são formados precipitados insolúveis pela reação entre produtos químicos, biossorventes e os metais presentes em águas residuais. Esses precipitados são eliminados através de sedimentação, e a água limpa é então separada do poluente. Existem vários tipos de precipitação química, as quais utilizam produtos químicos como, hidróxido, sulfeto e quelante (Renu *et al.*, 2017). Tem-se principalmente o biocarvão que é produzido a partir da degradação de materiais celulósicos e hemicelulósicos com temperatura de pirólise superior a 300 °C e possuindo propriedade alcalina (Cao; Harris, 2010). Puga *et al.* (2016) relataram que o biocarvão preparado a partir de cana-de-açúcar e pó de palha pode aumentar a precipitação de cádmio e zinco. No entanto, eles evidenciaram que a eficiência da precipitação superficial do biocarvão depende da temperatura de pirólise, de modo que mais pesquisas são necessárias no futuro na otimização da temperatura de pirólise.

A complexação inclui o arranjo da formação de múltiplos átomos através da interação de um ligante químico com um íon metálico para formar complexos. O biocarvão produzido a baixa temperatura pode ligar-se a metais potencialmente tóxicos pelos grupos funcionais que contêm oxigênio em sua estrutura, como fenólicos, lactônicos e carboxílicos. Este teor de oxigênio pode aumentar a oxidação da superfície do biocarvão levando a aumentar a complexação do metal (Mohan; Pittman, 2007, Liu; Zhang, 2009). Foi demonstrado que o biocarvão preparado a partir de biomassa vegetal possui alta eficiência na ligação de metais potencialmente tóxicos como cobre, cádmio, níquel e chumbo para formar complexos metálicos com grupos funcionais carboxílicos e fenólicos quando comparado com biocarvão preparado a partir de resíduos de animais, como esterco e cama de frango (Cao *et al.*, 2009, Zhang *et al.*, 2017). Eles concluíram que o biocarvão derivado de plantas exibe alta complexação superficial e capacidade de troca iônica. No entanto, mais pesquisas são consideradas necessárias para determinar a formação dos complexos metálicos de biocarvão usando técnicas espectroscópicas sofisticadas, como espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (Zhou *et al.*, 2014). Na Tabela 1 estão apresentadas as principais características de diferentes métodos na remoção de metais potencialmente tóxicos.

Tabela 1 - Diferentes métodos de remoção de metais em efluentes.

<b>Métodos</b>	<b>Descrição</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
<b>Precipitação</b>	Íon metálico é convertido a precipitados insolúveis como hidróxidos, sulfetos, carbonatos e fosfatos pelo uso de agentes químicos. O precipitado sólido é posteriormente separado por processo de filtração.	* Método simples e fácil com alto grau de seletividade; * Precipitantes são comumente baratos.	*Não desejável para tratamento com altas concentrações de metais pesados; *Requer alta quantidade de agente precipitante; *Produz alta quantidade de lama tóxica.
<b>Coagulação e floculação</b>	Coagulante com carga positiva está presente para reduzir superfície negativa de cargas negativas de partículas e que permitem serem agregadas.	*Custo efetivo de coagulante é baixo; *Fácil operação.	*Remoção deficiente de íons metálicos; *Precisa ser empregado em conjunto com a precipitação; *Geração de lama indesejada.
<b>Biossorção</b>	Alta porosidade, larga área de superfície, grupo funcional ativo de materiais adsorventes é usado para captar os elementos metais usando interações físicas ou químicas. Os adsorventes são posteriormente separados da solução por processo de filtração ou processo de regeneração.	*Várias possibilidades de material adsorvente; *Econômico; *Fácil operação.	* Alguns adsorventes precisam de modificação para aumento da capacidade de biossorção.
<b>Troca de íons</b>	Resinas com grupo sulfônico e ácido forte (-SO <sub>3</sub> H) ou grupo ácido carboxílico (-COOH) são largamente utilizadas no processo. Mudanças reversíveis acontecem quando H <sup>+</sup> deixa o grupo funcional que permitia a complexação do metal com o grupo funcional livre.	*Cinética rápida; *Processo prático; *Uso de materiais de baixo custo e resinas podem ser regeneradas tendo como resultado um processo econômico.	*Incrustação de íon metálico; *Usado somente em baixas concentrações de metais; *Alta sensibilidade ao valor de pH; *Presença de ácidos livres pode resultar em baixa afinidade de ligação.

Fonte: Adaptado de Abdullah *et al.*, 2019.

## 2.4 Processo de biossorção

Muitos estudos têm sido dedicados a encontrar adsorventes adequados e de baixo custo para o tratamento ou remoção de metais potencialmente tóxicos em águas residuais. O conceito de classe L-3 (ou seja, baixo custo, disponível localmente, baixo custo tecnológico de preparação e utilização) de adsorventes são as soluções que estão sendo estudadas por muitos pesquisadores em todo o mundo (Banerjee, 2020).

A biossorção pode ser definida como um processo físico-químico simples, metabolicamente passivo envolvido na ligação de íons metálicos (adsorvato) à superfície do biossorvente (adsorvente) que é de origem biológica. Os biossorventes incluem microrganismos, materiais derivados de plantas, resíduos agrícolas ou industriais e biopolímeros, ou seja, biomassa viva ou morta (Mrvčić *et al.*, 2012). De acordo com Pino (2011), a captura dos íons metálicos pela biomassa é um processo energético passivo e independente que acontece por meio de interações físico-químicas entre os íons e os grupos funcionais da superfície da biomassa.

Os íons são atraídos para ativar sítios nas superfícies do material adsorvente, onde diferentes grupos funcionais como fosfato, carboxila, sulfeto, hidroxila e aminas são responsáveis pelas interações. Este processo continua até que haja o equilíbrio entre os íons capturados e dissolvidos (Volesky, 2004).

O adsorvente é um parâmetro importante no processo de biossorção que em conjunto com outros parâmetros tais como pH, temperatura, concentração de adsorvente e o tempo de contato, podem influenciar na efetividade do adsorvente. Muitos materiais de baixo custo, como sub-produtos industriais, efluentes de agricultura, resíduos alimentícios, carvão ativado, minerais de argila, biomassa, materiais poliméricos e zeólitos têm sido largamente investigados dentro dos processos de adsorção para serem utilizados em águas e efluentes (Singh; Nagpal, 2018, Benavente *et al.*, 2017). Com isso, os resíduos agrícolas têm sido amplamente testados como biossorventes, uma vez que são de baixo custo e geralmente estão disponíveis em grandes quantidades (Rudi *et al.*, 2020, Pyrzynska, 2019).

## 2.5 Biossorventes na remoção de íons metálicos

Kapashi *et al.* (2019) estudaram o uso de biossorventes à base de resíduos de *Aloe vera* para a remoção de íons tório e bário de soluções. Os biossorventes brutos e tratados com reagentes ácidos e alcalinos foram caracterizados e avaliados. O material alcalino apresentou

eficiência de remoção significativa e capacidade de biossorção entre 170 e 107,5 mg g<sup>-1</sup> para tório e bário, respectivamente. Os dados de equilíbrio foram ajustados pelos modelos de Langmuir e Freundlich. Além disso, os dados cinéticos e termodinâmicos indicaram um mecanismo complexo envolvendo principalmente sorção e precipitação superficial.

O trabalho de Castro *et al.* (2020) avaliou o potencial do pó da casca de coco verde no processo de biossorção de íons metálicos (Pb<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup>) presentes na água de abastecimento público. Empregou-se o método univariado para otimizar o processo de biossorção. As isotermas de Freundlich e Langmuir foram empregadas para avaliar a característica física ou química do material. Os resultados mostraram que em pH igual a 4, tempo de 25 minutos e granulometria da fibra de 60 mesh ocorreram as maiores remoções, na faixa de 97 % para Pb<sup>2+</sup> e 95 % para Ni<sup>2+</sup>. Com relação à concentração inicial da biomassa, observou-se que a concentração de 25 g L<sup>-1</sup> do material biossorvente foi suficiente para uma máxima remoção dos íons metálicos em estudo. Com relação às isotermas, foi possível identificar, a partir dos resultados de biossorção, que as espécies metálicas se ajustaram melhor ao modelo de Freundlich, indicando uma tendência para o mecanismo de fisissorção. Dessa forma, os resultados demonstraram que a fibra da casca de coco apresenta características apropriadas para o processo de biossorção de chumbo e níquel.

Hassan *et al.* (2020) testaram a capacidade de biossorção do pó da raiz de *Salvadora persica* como um biossorvente para a remoção de íons bário e estrôncio de águas residuais e resíduos radioativos. A eficiência de biossorção foi investigada em função do pH, tempo de contato, dose do adsorvente e concentração inicial de íons metálicos. Os dados experimentais foram analisados usando isotermas de equilíbrio e modelos cinéticos. De acordo com o modelo de isoterma de Langmuir, a capacidade máxima de biossorção foi de 34,97 e 41,49 mg g<sup>-1</sup> para Ba<sup>2+</sup> e Sr<sup>2+</sup>, respectivamente, cujo percentual de remoção foi de 91,3 e 82,66 % para Ba<sup>2+</sup> e Sr<sup>2+</sup>, respectivamente. Esse material foi considerado como um biossorvente adequado e eficiente para a remoção desses íons.

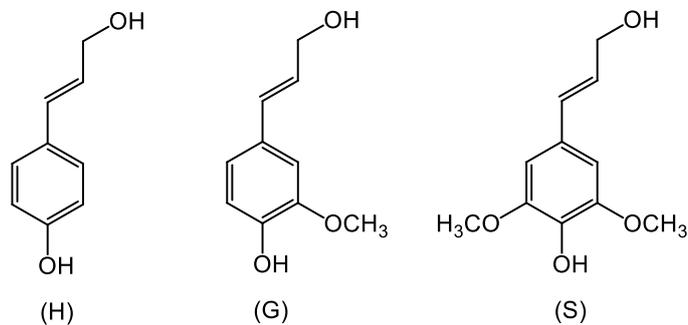
Çelebi, Gök e Gök (2020) testaram a remoção de quatro íons metálicos, chumbo (Pb<sup>2+</sup>), zinco (Zn<sup>2+</sup>), níquel (Ni<sup>2+</sup>) e cádmio (Cd<sup>2+</sup>), a partir de uma solução aquosa simulada usando resíduos de chá (*Camellia sinensis*) fermentado como um adsorvente. Os parâmetros de pH (2,0 – 6,0), quantidade de adsorvente (0,1 – 5,0 g) e tempos de contato (1 - 150 min.) foram examinados ao longo do processo de biossorção. O pH ideal para a remoção esteve entre 4,0 e 5,0 no caso dos resíduos de chá fermentado. Tempos de equilíbrio de 2, 5, 10, 30 min foram encontrados para a biossorção de Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, respectivamente. Com base nos resultados deste estudo, os pesquisadores sugeriram que os resíduos de chá

fermentado apresentaram um alto potencial de remoção metais potencialmente tóxicos em soluções aquosas. As capacidades máximas de biossorção foram calculadas como 1,19, 1,45, 1,16 e 2,46 mg g<sup>-1</sup>, para Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> e Cd<sup>2+</sup>, respectivamente, que representaram 97,97, 82, 84,74 e 76 % de remoção para Pb<sup>2+</sup>, Zn, Ni<sup>2+</sup> e Cd<sup>2+</sup>, respectivamente.

## 2.6 Lignina

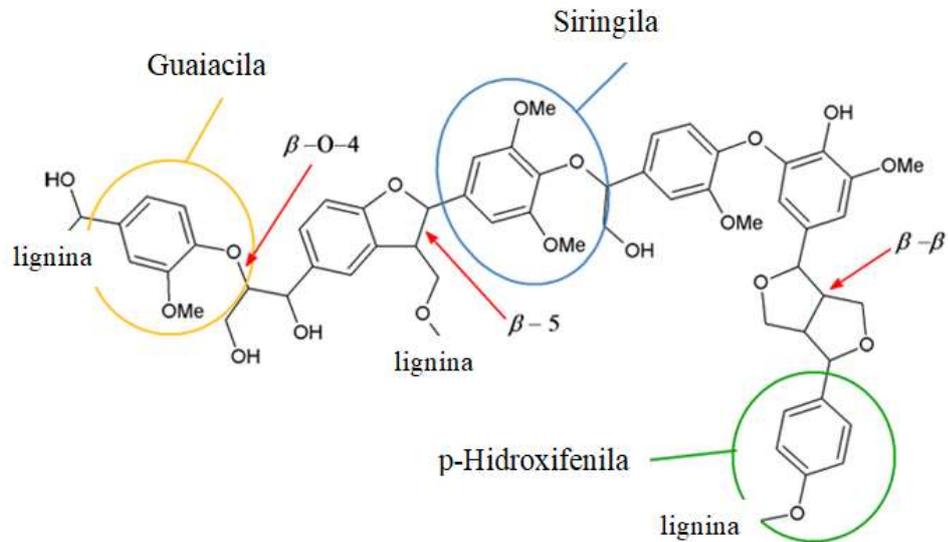
Lignina, do latim “*lignun*”, que significa madeira é um termo aplicado às macromoléculas que apresentam composição básica formada por unidades de cumaril, de guaiacil e siringil (Abreu *et al.*, 2009), sendo esta uma descrição típica derivada da polimerização dos álcoois hidroxycinnâmicos, *p*-comarilil, coniferil e álcool sinapil, respectivamente. No entanto, a lignina deriva também de vários outros monômeros aromáticos (Vanholme *et al.*, 2019). Esse polímero complexo está presente na parede celular e na lamela média dos vegetais também pode ser obtida a partir de resíduos da indústria de papel e celulose (Tejado *et al.*, 2007), sendo a terceira substância molecular mais abundante e componente da madeira, ficando atrás apenas, da celulose e da hemicelulose (Anwar *et al.*, 2014, Shahzadi *et al.*, 2014). Essa macromolécula poliaromática é formada a partir de três álcoois precursores: *p*-cumarílico (H), coniferílico (G) e sinapílico (S) (Figura 1), os quais dão origem as unidades básicas formadoras da lignina, *p*-hidróxi-fenil, guaiacil e siringil, respectivamente (Fengel; Wegener, 1989). Uma proposta de estrutura da lignina e suas unidades básicas podem ser observadas na Figura 2.

Figura 1 - Precursores das unidades básicas formadoras da lignina.



Fonte: Fengel; Wegener, 1989.

Figura 2 - Proposta da estrutura da lignina.



Fonte: Jędrzejczak *et al.* (2021).

A lignina é detectada em maior quantidade na parede secundária das células vegetais, sobretudo nas fibras, vasos e traqueídes do xilema (Browning, 1967). Na periderme ocorre em menor quantidade associada à suberina onde age como uma barreira contra patógenos (Guimarães *et al.*, 2003, Vanholme *et al.*, 2019). Nas plantas a lignina exerce a função de transporte interno de água, nutrientes e metabólitos, bem como de fornecer rigidez à parede das células (Bristow e Kolserh, 1986 apud Jesus *et al.*, 2015).

A lignina é o polímero aromático mais abundante na natureza (Chio *et al.*, 2019) e apresenta diferentes composições para coníferas e folhosas conforme apresentado na Tabela 2 a seguir, sendo encontrada em maior quantidade em coníferas (Carvalho *et al.*, 2009).

Tabela 2 - Composição química em madeiras de coníferas e folhosas.

<b>Componentes</b>	<b>Coníferas</b>	<b>Folhosas</b>
<b>Celulose</b>	42 ± 2 %	45 ± 2 %
<b>Polioses</b>	27 ± 2 %	30 ± 5 %
<b>Lignina</b>	28 ± 2 %	20 ± 4 %
<b>Extrativos</b>	5 ± 3 %	3 ± 2 %

Fonte: Klock *et al.*, 2005.

A deposição de lignina nos tecidos vegetais é denominada lignificação e é uma das fases finais de diferenciação das células do xilema, onde a lignina é depositada dentro da

matriz de carboidratos da parede celular pelo preenchimento dos vazios interlamelares. A lignina é dificilmente removida da estrutura da madeira sem considerável degradação (Donaldson, 2001). Sua estrutura é variável entre as espécies, tecidos, estágio de desenvolvimento e localização celular, e também é afetada pela forma como ela é extraída da planta e pelas formas de plantio (Szalaty *et al.*, 2020).

Apesar da importância da celulose, a lignina é o segundo componente com maior abundância na madeira, representando entre 18 % e 35 % da massa seca da parede celular dos vegetais (Abreu *et al.*, 2009). A pesquisa sobre as ligninas foi intensificada nos últimos anos, confirmando que esse biopolímero é um material de grande interesse para o desenvolvimento de novos materiais. A lignina é a única matéria-prima renovável abundante na natureza que, além disso, é constituída por monômeros aromáticos (Szalaty *et al.*, 2020).

Dentro do contexto deste trabalho, a existência de grupos como, por exemplo, metoxílicos, fenólicos e carboxílicos na estrutura da lignina, já foi relacionada com a capacidade de sorver metais, fazendo da lignina um atraente biossorvente para tal fim (Harmita *et al.*, 2009).

## **2.7 Processo e lignina Kraft**

O processo Kraft é o mais utilizado pelas indústrias de papel e celulose no Brasil, o qual consiste na separação das fibras de celulose dos outros componentes da madeira, tais como lignina, polissacarídeos e carboidratos, em meio alcalino (Batista, 2018). O processo Kraft é empregado em até 90% de todas as fábricas de celulose no mundo devido às suas vantagens sobre outros métodos de produção de celulose (Hu; Zhang; Lee, 2018).

O uso de sulfeto como meio de acelerar a preparação da polpa alcalina foi patenteada em 1884 para o desenvolvimento da chamada celulose Kraft. Neste processo, uma mistura de sulfeto de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) e hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) é utilizada para se obter a polpa da madeira, proporcionando condições para produção de papel com características “Kraft”. Como a polpa Kraft mostrou-se adequada para muitas espécies de madeira, foi considerada como um grande potencial para a indústria de celulose. O desenvolvimento de um sistema de recuperação dos químicos utilizados foi então um grande avanço para tornar a tecnologia vantajosa e altamente competitiva (Hamaguchi, 2013).

Desde então, o processo Kraft vindo sendo aprimorado e desenvolvido para obter cada vez uma maior produtividade, redução de custos e rentabilidade do processo como um todo. Adicionalmente, a geração de energia de uma planta de celulose passou a ter um papel

importante no processo, uma vez que, atualmente as plantas podem se tornar autossuficientes em consumo de energia, podendo até mesmo ser possível a comercialização do excedente para o mercado externo (Hamaguchi, 2013).

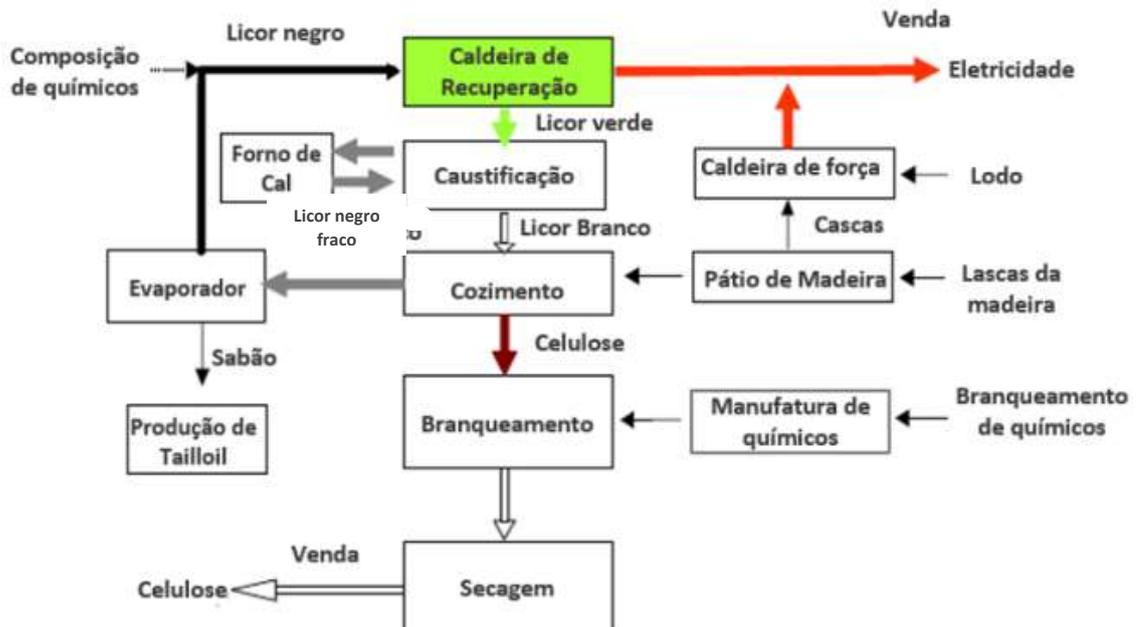
Basicamente, a fabricação da celulose Kraft consiste em quatro etapas: preparação da madeira, polpação, branqueamento e recuperação química (Singh; Chandra, 2016). Mais detalhadamente, as toras são primeiro descascadas e transformadas em cavacos (Bajpai, 2017), que são posteriormente digeridos com uma solução aquosa (chamada licor branco) com 15-20 % de sulfeto de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) e hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) em altas temperaturas (145–170 °C) e pressões (6–7 bar) por 2–3 horas (Woiciechowski *et al.*, 2020).

Durante esta etapa, as fibras de celulose (polpa) são separadas dos compostos solubilizados, que constituem uma fração líquida denominada licor negro fraco (Singh; Chandra, 2016). As propriedades do licor negro Kraft dependem de muitos fatores, como a matéria-prima empregada (branca, dura ou não madeireira) e as condições operacionais utilizadas durante a etapa de polpação (Bajpai, 2017, Cardoso *et al.*, 2009). No entanto, todos esses licores são soluções aquosas alcalinas com alta carga orgânica, elevada viscosidade e uma cor preta escura (Chandra; Abhishek, 2011). O licor negro compreende compostos orgânicos (sabões, lignina, polissacarídeos, fenólicos, ácidos carboxílicos, entre outros) e inorgânicos (principalmente, os produtos químicos de polpação), com sólidos secos representando até 15% (Singh; Chandra, 2016, Cardoso *et al.*, 2009, Kevlich *et al.*, 2017).

Uma vez que a polpa é gerada, ela é branqueada por cloração e processos de oxidação a fim de conferir-lhe as propriedades finais adequadas para sua posterior utilização, enquanto o licor negro Kraft é submetido a um processo de recuperação química (Bajpai, 2017), (Singh; Chandra, 2016). Nessa etapa, o licor negro é primeiramente concentrado até, no mínimo, 65 % de sólidos e posteriormente queimado, obtendo-se assim energia e um *smelt* fundido, rico em  $\text{Na}_2\text{S}$  e carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Estas cinzas são posteriormente dissolvidas em água (denominado licor verde) e caustificadas com cal ( $\text{CaO}$ ), de forma a gerar  $\text{NaOH}$  a partir de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , sendo o  $\text{Na}_2\text{S}$  inerte. Após esta reação, o líquido resultante é filtrado para retirar a lama de cal que se formou ( $\text{CaCO}_3$ ) e a fração líquida, que é o licor branco regenerado, é recirculada para a etapa de digestão. Finalmente, a lama é lavada e aquecida a alta temperatura para regenerar o  $\text{CaO}$  gasto (Singh; Chandra, 2016). A recuperação dos produtos químicos usados do licor negro da Kraft é necessária para tornar o processo rentável.

Existem diversas operações no processo Kraft de celulose, as quais podem ser vistas de forma resumida na Figura 3 a seguir.

Figura 3 - Unidade de operação de uma planta Kraft de celulose.



Fonte: Adaptado de Vakkilainen, 2006.

Para cada tonelada produzida de celulose, o processo Kraft produz aproximadamente 10 toneladas de licor negro fraco, o que equivale a 1,5 toneladas de licor negro DS (Dry Solids) que serão processados no ciclo de recuperação química (Vakkilainen; Honghi, 2016).

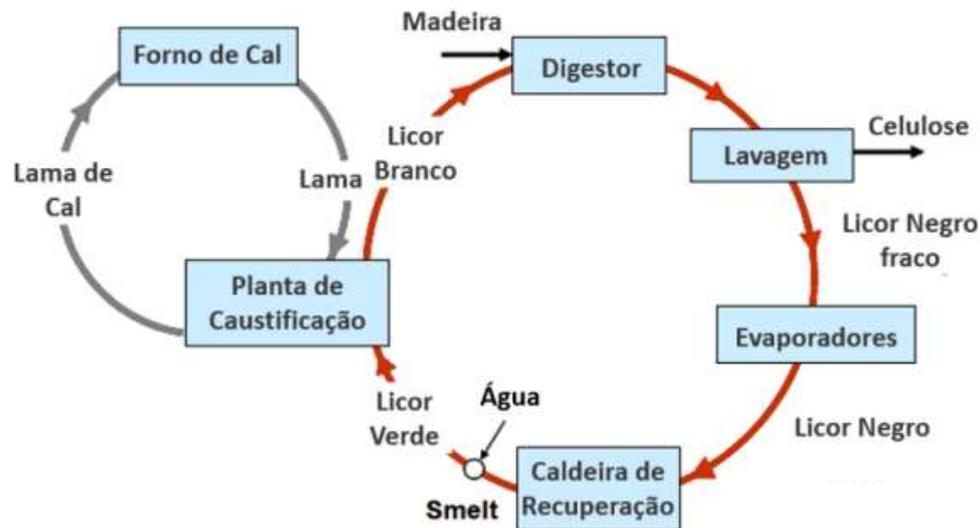
Conforme Vakkilainen e Honghi (2016), o processo Kraft tem três funções principais:

- i) Minimizar os impactos ambientais de resíduos do processo de celulose (licor negro do processo de polpação);
- ii) Reciclar químicos da polpa, NaOH e Na<sub>2</sub>S;
- iii) Gerar vapor e energia.

Conforme mostrado na Figura 4 acima, o licor negro fraco é concentrado através de evaporadores de multi-efeitos e concentradores até um ponto onde possa ser queimado na caldeira (geralmente a partir de 65% de sólidos secos). O licor negro é injetado em forma de *spray* no nível inferior da caldeira, onde é queimado num ambiente com deficiência de Oxigênio para que o Na<sub>2</sub>S seja formado. O sódio inorgânico e o enxofre são recuperados como *smelt*, que consiste basicamente em Na<sub>2</sub>S e carbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). O *smelt* é dissolvido então em água para formar o chamado licor verde. O licor verde é enviado para a planta de caustificação onde reage com CaO para converter o Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> em NaOH. O Na<sub>2</sub>S passa pela caustificação sem sofrer alterações. O licor verde torna-se então licor branco que

consiste basicamente em NaOH e Na<sub>2</sub>S. O licor branco é retornado ao digestor para ser reutilizado na produção de celulose. O precipitado da Caustificação (CaCO<sub>3</sub>) é lavado e enviado ao forno de cal para queima e geração do CaO para reutilização no processo (Vakkilainen e Honghi, 2016).

Figura 4 - Processo Kraft de recuperação.



Fonte: Adaptado de Vakkilainen e Honghi (2016).

O processo de recuperação química é o que define a qualidade e a quantidade de licor branco gerado, o qual é o limitador de produção e dos ganhos na indústria de celulose (Vakkilainen; Honghi, 2016). Já o licor negro é utilizado como combustível para produção de vapor e hoje é visto como uma eficiente fonte de bioenergia (Hamaguchi, 2013). Cerca de 1,3 bilhão de toneladas de licor negro Kraft são produzidos todos os anos (Pola *et al.*, 2022).

Nesse contexto, a etapa de polpação gera um subproduto conhecido como licor negro, uma mistura complexa que contém grandes quantidades de substâncias orgânicas, componentes inorgânicos, reagentes não convertidos no processo Kraft e água (Fortunatto, 2014). A lignina é um destes principais constituintes orgânicos do licor negro (Melo *et al.*, 2011).

Portanto, a lignina, um polímero natural biodegradável presente em grande quantidade em resíduos lignocelulósicos, como por exemplo, em subprodutos agroindustriais e/ou da indústria de papel e celulose, se tornou uma matéria prima com alto potencial de redução/remoção de contaminantes em resíduos aquosos devido às suas propriedades

químicas estruturais relacionadas aos seus grupos funcionais, como por exemplo, grupos carboxílicos (Chakraborty *et al.*, 2020).

Os resíduos sólidos do processo de produção de celulose pelo método Kraft apresentam elevado teor de matéria orgânica, e não são considerados tóxicos pela legislação, ou seja, são classificados na classe III como não perigosos. Porém o problema está relacionado à grande quantidade de resíduos acumulados nesse processo.

O Brasil está entre os maiores exportadores de celulose do mundo, tendo sido o maior exportador em 2020 ( $15,6 \times 10^6$  t) representando 22,8 % da exportação mundial. Nesse mesmo ano, ficou como o segundo maior produtor de celulose ( $21,0 \times 10^6$  t), o que correspondeu a 11,3 % da produção mundial, perdendo apenas para os Estados Unidos com uma produção anual de  $50,9 \times 10^6$  t representando 27,4 % (Soares *et al.*, 2022).

Considerando-se uma produção brasileira de celulose de  $21,0 \times 10^6$  t em 2020, estima-se uma geração de  $8,82 \times 10^6$  t de lignina, ou seja, uma alto percentual de resíduo para esse processo, que busca cada vez mais aplicações sustentáveis (Soares *et al.*, 2022).

Sendo assim, para a obtenção de certificações ambientais de qualidade, as empresas buscam sempre melhorar a produção, minimizando os impactos, com alternativas de reaproveitamento de resíduos e subprodutos e novas tecnologias para melhorar o desempenho ambiental.

## **2.8 Estudos de bioissorção com ligninas**

Vários estudos já foram desenvolvidos com o objetivo de analisar a bioissorção de diferentes íons de metais pela lignina Kraft e seus derivados. Ligninas e seus derivados são potenciais agentes adsorventes de metais potencialmente tóxicos em águas contaminadas. Esses materiais podem adsorver íons metálicos por quelação, troca iônica e/ou interações eletrostáticas. Além da sua comprovada capacidade de sorção para alguns metais, os materiais a base de lignina possuem vantagens importantes como serem gerados a partir de recursos renováveis de diferentes biomassas, abundâncias na natureza, compatibilidades ambientais, baixos custos (considerando ser um resíduo), estabilidades e funcionalidades versáteis. Neste último ponto, destaca-se a facilidade de a lignina ser modificada por métodos físicos e químicos para a produção de novos adsorventes com elevada capacidade de sorção e seletividade para metais alvo (Li; Ge, 2018).

Wu *et al.* (2021) estudaram a lignina alcalina no processo de bioissorção de Pb (II) em ambiente aquoso, onde evidenciaram que esse material tem propriedades adsorptivas

favorecidas por sua estrutura de polifenólica e propriedades físico-químicas. Nesse estudo, as capacidades de bioadsorção ao Pb(II) pela lignina alcalina e seu derivado biocarvão (carvão derivado de biomassa) foram discutidas comparativamente, sendo que esta última exibiu desempenho de bioadsorção superior, com uma capacidade máxima de bioadsorção quase o dobro da primeira, e uma taxa de adsorção muito mais rápida. Esse estudo demonstrou que o biocarvão derivado de lignina alcalina é um material promissor para a remediação de águas contaminadas por Pb(II).

Supanchaiyamat *et al.* (2019) constataram que carvões ativados derivados de lignina têm sido utilizados para bioadsorção de poluentes atmosféricos (por exemplo, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S), enquanto os materiais de lignina modificados têm sido desenvolvidos para a remoção de corantes orgânicos e inorgânicos (como azul de metileno e fenóis), íons de metais como cobre (Cu), zinco (Zn), chumbo (Pb) e cádmio (Cd) e para a recuperação de metais nobres como paládio (Pd), ouro (Au) e platina (Pt). As perspectivas futuras destacam que as abordagens de química verde para o desenvolvimento de adsorventes de lignina podem gerar processos de valor agregado.

Sun *et al.* (2022) estudaram um novo biocarvão à base de lignina modificado por Fe (Fe-LB) que foi fabricado por meio de um método de carbonização de uma etapa fácil para remoção de azul de metileno (MB) de águas residuais. O Fe-LB demonstrou alta afinidade para MB com a capacidade máxima de bioadsorção de 2,7 vezes por Fe-LB do que LB. Esses pesquisadores verificaram que a bioadsorção foi alcançada em 15 minutos com eficiência de remoção de MB de 100 % e capacidade de bioadsorção de 200 mg g<sup>-1</sup>. Estudos de bioadsorção seletiva indicaram que Fe-LB adsorveu preferencialmente MB (azul de metileno) em sistemas com alto teor de sal e múltiplos corantes em uma ampla faixa de pH de 2 a 12. Este trabalho demonstrou que Fe-LB pode efetivamente remover contaminantes de corantes e possui grande potencial no tratamento de águas residuais poluídas com corantes MB.

Shi *et al.* (2020) estudou um compósito ecológico à base de lignina (Lignina-PEI) que foi preparado via matriz de lignina de hidrólise enzimática reticulada e poli ramificado (etileno imina). Esse compósito sintético apresentou alta capacidade e seletividade de bioadsorção de Cr(VI). A bioadsorção de Cr(VI) em lignina-PEI foi bem descrita pelo modelo de Langmuir. A Adsorção de Cr(VI) pela lignina-PEI seguiu o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, indicando tratar-se de um processo de quimissorção. Este trabalho forneceu um candidato promissor para adsorção de Cr(VI) com bioadsorventes à base de lignina.

Jiao *et al.* (2021) estudaram um biocarvão à base de lignina funcionalizado com MgO (MFLC) como um adsorvente eficiente para remoção de fosfato em uma ampla faixa de

valores de pH (2 – 10). A capacidade máxima de bioadsorção atingiu  $906,82 \text{ mg g}^{-1}$  para o fosfato e eficiência de remoção de 99,76 %. O mecanismo de bioadsorção revelou que a bioadsorção de fosfato na superfície do MFCLC está relacionada à quimioadsorção de camada única, e a troca de ligantes desempenha um papel crucial durante a bioadsorção/dessorção. Este trabalho não apenas desenvolveu uma nova estratégia para a preparação de adsorventes à base de carbono de alta eficiência, mas também trouxe alternativa para agregar valor a lignina industrial.

Embora os estudos para novas utilizações da lignina têm aumentado, apenas 5 % da lignina disponível é explorada em todo o mundo, portanto ainda existem lacunas para o desenvolvimento de novos materiais a partir de lignina (Supanchaiyamat *et al.*, 2019). Além disso, destaca-se aqui que não foram encontrados na literatura trabalhos que avaliaram a lignina Kraft e seus derivados em relação à bioadsorção de íons  $\text{Ba}^{2+}$ .

## 2.9 Metal bário

O bário é um metal branco-prateado que assume uma cor amarelo-prata quando exposto ao ar. O bário ocorre na natureza em diferentes compostos, os quais podem ser sólidos, existentes como pós, ou cristais, além disso, esses compostos são de difícil combustão. Duas formas de bário, sulfato ( $\text{BaSO}_4$  - barita) e carbonato de bário ( $\text{BaCO}_3$  - witherita) são frequentemente encontrados na natureza como depósitos de minérios subterrâneos, sendo também encontrado em quantidades a níveis de traços em rochas ígneas e sedimentares. A barita é a principal fonte de obtenção de bário metálico. O bário é às vezes encontrado naturalmente na água potável e nos alimentos. Como certos compostos de bário (sulfato e carbonato) não se misturam bem com água, sua quantidade geralmente encontrada na água potável e alimentos é pequena (World Health Organization – WHO).

Outros compostos de bário, como cloreto de bário, nitrato de bário e hidróxido de bário, são fabricados a partir de sulfato de bário. Compostos de bário como acetato, cloreto, hidróxido, nitrato e sulfeto, dissolvem-se mais facilmente em água, mas como não são comumente encontrados na natureza, eles normalmente não são encontrados na água potável, a menos que seja uma contaminação por compostos de bário que são liberados como resíduos (World Health Organization – WHO).

Vale ressaltar que o elemento bário é o 14º elemento mais abundante na crosta terrestre. Consequentemente, as concentrações de bário na água, no solo e no ar, devido às

atividades humanas das indústrias, podem ser aumentadas, em muitos locais, quando comparadas com as concentrações naturais (Torab-Mostaedi *et al.*, 2011).

Os componentes de bário facilmente dissolvidos na água possuem um grande potencial de espalhar por longas distâncias, com isso os organismos aquáticos tendem a acumular componentes de bário nos seus corpos ao longo do tempo, causando efeitos indesejados. Por outro lado, os sais insolúveis formados pelo bário com outras espécies comuns no meio ambiente, como carbonato e sulfato, diminuem sua mobilidade e oferecem menor risco (Torab-Mostaedi *et al.*, 2011, Celebi *et al.*, 2009).

Os sintomas de contaminação por bário são náuseas, dores abdominais, vômitos e disenterias, dificuldades respiratórias, aumento da pressão arterial, e alterações do ritmo cardíaco (Celeb *et al.*, 2009, Nordberg *et al.*, 2015).

A Portaria GM/MS nº 888 de 2021 determina a concentração limite de  $0,7 \text{ mg L}^{-1}$  para consumo humano, valor estabelecido conforme a Organização Mundial de Saúde (World Health Organization - WHO), enquanto o CONAMA define  $5 \text{ mg L}^{-1}$  para descarte de efluentes em corpos receptores. A Agência Nacional de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (United States Environmental Protection Agency – EPA) permite uma concentração máxima de  $2 \text{ mg L}^{-1}$  para consumo humano (BRASIL, 2021, CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2011, CHEMICAL, 2020).

Os limites rígidos de concentração de bário para descarte ao meio ambiente e o seu impacto na vida dos seres vivos tem motivado pesquisas sobre métodos de tratamento mais eficientes e de menor custo para remoção de bário.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 Objetivo Geral

Avaliar o potencial da lignina Kraft modificada na biossorção de íons  $Ba^{+2}$  em amostras de efluentes simulados.

#### 3.2 Objetivos específicos

- Realizar um tratamento básico na lignina Kraft;
- Identificar o pH ótimo de biossorção de íons  $Ba^{+2}$  pela lignina Kraft modificada;
- Otimizar os parâmetros concentração de adsorvente, concentração do adsorvato e tempo de contato na biossorção de íons  $Ba^{+2}$  pela lignina Kraft modificada por meio do delineamento composto central rotacionado.
- Estudar a cinética de biossorção dos íons  $Ba^{+2}$  pela lignina Kraft modificada por meio dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula.
- Caracterizar a lignina Kraft e lignina Kraft modificada por espectroscopia de infravermelho, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raio X por dispersão de energia.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Procedência do material adsorvente

A lignina Kraft (LK) utilizada neste estudo foi fornecida por uma Indústria de Papel e Celulose do estado de São Paulo. A lignina Kraft foi obtida a partir de sua precipitação por redução de pH do licor negro, separação por filtração e purificação com solução de ácido sulfúrico.

Na Figura 5 está apresentada a lignina Kraft utilizada para obtenção do material adsorvente.

Figura 5 - Lignina Kraft.



Fonte: Autora (2023).

### 4.2 Tratamento do material adsorvente

Uma massa de 20,0 g de lignina Kraft (LK) foi pesada e transferida para um béquer de 500 mL. Em seguida, um volume de 150 mL de água ultrapura foi adicionado. A essa mistura foi adicionado solução de hidróxido de sódio (NaOH – Marca 99,0%) a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  até atingir pH igual a 8. Após ajuste do pH, a lignina permaneceu nessa solução por 30 minutos sob agitação constante em temperatura ambiente. Na sequência, a lignina foi filtrada, lavada com água ultrapura para retirar o excesso de base e colocada em estufa de circulação de ar à temperatura de  $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$  por um período de 24 horas. O produto resultante do tratamento básico da lignina Kraft foi utilizado nas análises de biossorção e denominado de lignina Kraft modificada (LKM).

O valor do pH para o tratamento básico foi definido para a lignina em 8, pelo fato de que valores iguais ou superiores a 9 observou-se elevada solubilização da lignina devido às reações de hidrólise favorecidas pelo meio reacional.

Para as análises de bioissorção, a LKM foi padronizada em peneira vibratória, conforme Figura 6, com granulometria entre 60 e 70 mesh (0,21 – 0,25 mm).

Figura 6 - Peneira vibratória.



Fonte: Autora (2023).

### 4.3 Espectroscopia de infravermelho

A lignina Kraft e a lignina Kraft modificada foram analisadas por espectroscopia de infravermelho em um espectrofotômetro de infravermelho com Transformada de Fourier e refletância total atenuada ATR-FTIR (Agilent®) (Figura 7) na faixa de 4000-600  $\text{cm}^{-1}$ . Inicialmente foi obtido um espectro de infravermelho (IV) para cada amostra para análise das bandas de absorção e dos tipos de ligações presentes nas estruturas das ligninas.

Posteriormente, dez análises de cada amostra foram realizadas obtendo-se um espectro para a LK e para a LKM correspondente à média dessas dez análises, sendo esse considerado mais representativo. Os espectros de IV foram tratados utilizando o Software Orange 3.3.5. Para obtenção da média, os espectros foram normalizados e a linha de base corrigida pelo método de Rubberband evitando erros no preparo das amostras e análise dos espectros. Os dados obtidos dos espectros na faixa de 4000-600  $\text{cm}^{-1}$  foram submetidos a uma análise multivariada usando a análise por componentes principais (PCA) (Caixeta *et al.*, 2020,

Andrade; Coelho; Uarrota, 2020). As análises espectroscópicas de IV associadas às análises multivariadas foram propostas para identificar possíveis diferenças entre as estruturas da lignina Kraft e lignina Kraft modificada.

Figura 7 - Espectrofotômetro de infravermelho ATR-FTIR (Agilent®).



Fonte: Autora (2023).

#### **4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios x por dispersão em energia (EDX)**

Para obtenção das imagens de MEV foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (Vega 3 TESCAN) operado a 20 kV usando um detector de elétrons secundários em conjunto com um detector EDX (Oxford Instruments, Bucks, Inglaterra). Para aquisição dos espectros e mapeamento de EDX foi utilizado uma voltagem de 20 kV.

#### **4.5 Efluentes simulados**

Os efluentes simulados contendo íons bário foram preparados utilizando o sal nitrato de bário -  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (Merck 99% de pureza). A concentração de íons bário nas soluções foi medida por espectrometria de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES) no departamento de Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Triângulo Mineiro. As soluções foram preparadas com água ultrapura com condutividade inferior a  $5 \mu\text{S cm}^{-1}$ .

#### 4.6 Análises de bioissorção para a lignina Kraft modificada

As análises de bioissorção foram iniciadas avaliando primeiramente o efeito do pH no processo de bioissorção da LKM. Os valores de pH 4, 5, 6, 7 e 8 foram testados buscando o pH ótimo de bioissorção para a LKM. Os parâmetros de concentração do adsorvente, concentração do adsorvato e tempo de contato permaneceram constantes durante a análise.

Após a determinação do pH ótimo de bioissorção de íons bário pela LKM, foi realizado um delineamento composto central rotacionado (DCCR) avaliando os seguintes parâmetros: concentração do adsorvente ( $1,5 \text{ g L}^{-1}$ ,  $2,5 \text{ g L}^{-1}$  e  $3,5 \text{ g L}^{-1}$ ), concentração do adsorvato ( $5$ ,  $12,5$  e  $20 \text{ mg L}^{-1}$ ) e tempo de contato ( $15$ ,  $35$  e  $55$  minutos).

Os resultados foram apresentados em termos de capacidade de bioissorção e eficiência de remoção. A capacidade de bioissorção ( $q$ ) e a eficiência de remoção ( $R$ ) de íons Bário  $\text{Ba}^{2+}$  pelo adsorvente foram calculadas através das Equações 1 e 2, respectivamente:

$$q = \frac{(C_0 - C_f)}{m} * V \quad (1)$$

$$\% R = 100 * \left( \frac{C_0 - C_f}{C_0} \right) \quad (2)$$

Onde:

$q$  é a capacidade de bioissorção ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$C_0$  é a concentração inicial de íons  $\text{Ba}^{+2}$  ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$C_f$  é a concentração final de íons  $\text{Ba}^{+2}$  ( $\text{mg L}^{-1}$ );

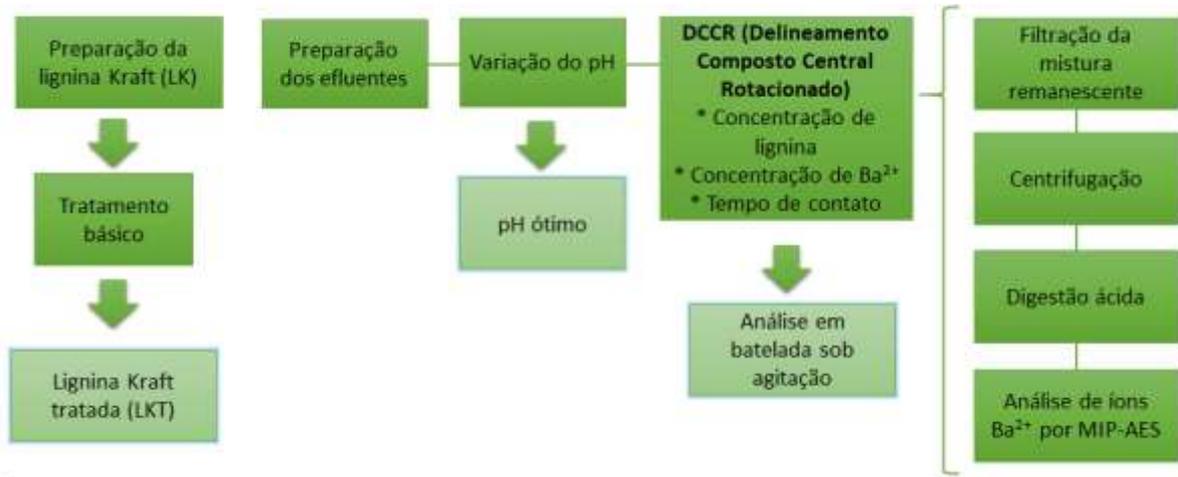
$m$  é a massa de adsorvente (g);

$V$  é o volume da solução (L);

$\% R$  é eficiência de remoção em porcentagem.

Na Figura 8 está representado um fluxograma das análises e etapas realizadas para a bioissorção de íons  $\text{Ba}^{+2}$  pela LKM.

Figura 8 – Fluxograma das etapas de otimização para bioissorção de íons bário pela LKM.



Fonte: Autora (2023).

#### 4.7 Análise da variável pH

Para determinação do pH ótimo de bioissorção, foram preparadas soluções em béqueres de 50 mL, adicionando-se 20 mL de solução de íons bário a  $12,5 \text{ mg L}^{-1}$ . Em seguida, os valores de pH (4, 5, 6, 7 e 8) foram ajustados em peagâmetro (Digimed) com a adição de solução de ácido clorídrico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  ou com solução de hidróxido de sódio a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Em seguida, foram adicionados 50 mg de lignina Kraft modificada em cada béquer ( $2,5 \text{ g L}^{-1}$ ). As suspensões permaneceram sob agitação por 35 minutos em temperatura ambiente ( $25 \text{ °C} - 28 \text{ °C}$ ). Essa análise foi realizada em triplicata. As análises seguiram a metodologia proposta por Amaral (2021), com modificações.

Após esse período, filtrou-se a mistura final sob pressão reduzida em funis com placa sinterizada. Os filtrados foram transferidos para tubos Falcon de 15 mL e centrifugados por 15 minutos a 2000 rpm para retirada de material orgânico da solução. O sobrenadante foi novamente transferido para tubos Falcon de 15 mL para posterior digestão ácida conforme descrito no item 4.8.

#### 4.8 Digestão ácida

Nesta etapa, foram transferidos 10 mL das soluções obtidas após a centrifugação para tubos de digestão (dimensões 25 mm x 250 mm), seguido da adição de 5 mL de peróxido de hidrogênio (35% v/v) e 5 mL de ácido nítrico P.A. O meio reacional permaneceu à  $150 \text{ °C}$  por 30 minutos em bloco digestor. As soluções remanescentes foram transferidas para um balão

volumétrico de 50 mL e o volume do balão completado com água. Em seguida, a concentração de íons bário presente nas amostras foi mensurada por espectrometria de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES).

Uma análise sob as mesmas condições da digestão ácida, porém contendo água ultrapura sem a adição de nitrato de bário também foi realizada. A fim de verificar a concentração inicial da solução padrão de íons bário, a solução de partida também passou pelo processo de digestão e medição por espectrometria de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES).

#### 4.9 Delineamento composto central rotacionado (DCCR)

Após a otimização do pH, as variáveis concentração de lignina (1,5 g L<sup>-1</sup>, 2,5 g L<sup>-1</sup> e 3,5 g L<sup>-1</sup>), concentração de adsorvato (5, 12,5 e 20 mg L<sup>-1</sup>) e tempo de contato (15, 35 e 55 minutos) foram otimizadas por um delineamento composto central rotacionado (DCCR). O DCCR foi realizado com dois níveis, inferior (-1) e superior (+1), além de um ponto médio e dois pontos adicionais para cada parâmetro denominados de + $\alpha$  e - $\alpha$  totalizando 17 análises.

As faixas de valores para esses parâmetros foram propostas de acordo com estudos prévios realizados com a lignina Kraft pelo grupo de pesquisa deste trabalho.

Na Tabela 3 estão apresentados os valores do DCCR para os íons Ba<sup>+2</sup>.

Tabela 3 - Valores utilizados no DCCR.

<b>Parâmetros</b>	<b>(-<math>\alpha</math>)</b>	<b>(-1)</b>	<b>(0)</b>	<b>(+1)</b>	<b>(+<math>\alpha</math>)</b>
<b>Concentração do adsorvente (LKM) (g L<sup>-1</sup>)</b>	0,84	1,5	2,5	3,5	4,0
<b>Concentração de íons Ba<sup>+2</sup> (mg L<sup>-1</sup>)</b>	0,5	5,0	12,5	20,0	25,0
<b>Tempo (min)</b>	2	15	35	55	68

Fonte: Autora (2023).

O sistema foi desenvolvido em batelada sob agitação, com granulometria constante do adsorvente (60 mesh), em temperatura ambiente (25 °C – 28 °C) e pH ótimo previamente determinado.

As soluções para cada uma das análises mostrados na Tabela 4 foram preparadas em béqueres de 50 mL, adicionando-se 20 mL de solução de íons bário na concentração a ser testada, seguido pelo ajuste no respectivo valor de pH otimizado com solução de hidróxido de sódio a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e adição de lignina na concentração definida na análise.

Após o tempo estabelecido dentro do DCCR, filtrou-se a mistura final sob pressão reduzida em funis com placa sinterizada. Os filtrados foram transferidos para tubos Falcon de 15 mL e centrifugados por 15 minutos a 2000 rpm. O sobrenadante foi novamente transferido para tubos Falcon de 15 mL para posterior digestão ácida conforme descrito no item 4.8.

As análises realizadas no Delineamento Composto Central Rotacionado para a biossorção de íons  $\text{Ba}^{+2}$  estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Delineamento experimental.

<b>Análises</b>	<b>Tempo (min)</b>	<b>Concentração de Lignina (g/L)</b>	<b>Concentração de íon <math>\text{Ba}^{+2}</math> (mg/L)</b>
<b>1</b>	15 (-1)	1,5 (-1)	5 (-1)
<b>2</b>	15 (-1)	1,5 (-1)	20 (+1)
<b>3</b>	15 (-1)	3,5 (+1)	5 (-1)
<b>4</b>	15 (-1)	3,5 (+1)	20 (+1)
<b>5</b>	55 (+1)	1,5 (-1)	5 (-1)
<b>6</b>	55 (+1)	1,5 (-1)	20 (+1)
<b>7</b>	55 (+1)	3,5 (+1)	5 (-1)
<b>8</b>	55 (+1)	3,5 (+1)	20 (+1)
<b>9</b>	2,0 (- $\alpha$ )	2,5 (0)	12,5 (0)
<b>10</b>	68 (+ $\alpha$ )	2,5 (0)	12,5 (0)
<b>11</b>	35 (0)	0,84 (- $\alpha$ )	12,5 (0)
<b>12</b>	35 (0)	4,0 (+ $\alpha$ )	12,5 (0)
<b>13</b>	35 (0)	2,5 (0)	0,5 (- $\alpha$ )
<b>14</b>	35 (0)	2,5 (0)	25 (+ $\alpha$ )
<b>15</b>	35 (0)	2,5 (0)	12,5 (0)
<b>16</b>	35 (0)	2,5 (0)	12,5 (0)
<b>17</b>	35 (0)	2,5 (0)	12,5 (0)

Fonte: Autora (2023).

## 4.10 Estudos dos modelos cinéticos

### 4.10.1 Análise da variação do tempo de contato

Para os estudos dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula foram analisados diferentes tempos de contato com concentração de adsorvente (LKM), concentração de íons  $\text{Ba}^{+2}$  e pH constante, em condições otimizadas. Em béqueres de 50 mL, foram adicionados 20 mL da solução padrão de bário, solução de hidróxido de sódio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  para ajuste do pH e adsorvente (LKM).

Os tempos de contato analisados foram 2, 10, 20, 40, 60, 90, 120 e 180 minutos em sistema sob agitação magnética com temperatura ambiente ( $25 \text{ }^\circ\text{C} - 28 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Após o tempo estabelecido, a mistura final foi filtrada sob pressão reduzida em funis com placa sinterizada. Os filtrados foram transferidos para tubos Falcon de 15 mL e centrifugados por 15 minutos a 2000 rpm. O sobrenadante foi novamente transferido para tubos Falcon de 15 mL para posterior digestão ácida conforme descrito no item 4.8. Após a medida da concentração de íons  $\text{Ba}^{+2}$  ter sido feita por espectrometria de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas, os resultados foram expressos em eficiência de remoção (%R) e capacidade de biossorção (q). As Análises seguiram as metodologias propostas por Amaral (2021), com modificações.

### 4.10.2 Cinéticas de adsorção

Os estudos cinéticos foram realizados a partir da determinação da capacidade de biossorção do íon  $\text{Ba}^{+2}$  pelo material adsorvente (LKM) dentro de um intervalo entre 2 min e 180 min. Os modelos cinéticos de pseudo primeira ordem, de pseudo segunda ordem e difusão intrapartícula segundo Ho (2004), Ho e McKay (1999) e Kumar *et al.* (2008) respectivamente, foram usados para avaliar os dados experimentais. As equações que descrevem os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo segunda ordem e difusão intrapartícula estão descritas na Tabela 5 a seguir, como equações (3), (4) e (5).

Tabela 5: Equações dos modelos cinéticos

Modelos cinéticos	Equações
Pseudo-primeira ordem	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} * t$ (3)
Pseudo-segunda ordem	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 * q_e^2} + \frac{1}{q_e} * t$ (4)
Difusão intrapartícula	$q_t = k_i * t^{1/2} + C$ (5)

Fonte: Autora (2023).

Onde:

$q_e$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$q_t$  é a quantidade adsorvida no tempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$k_1$  é a constante de velocidade de adssorção de pseudo primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ );

$k_2$  é a constante de adssorção de pseudo segunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ );

$k_i$  é a constante de velocidade de adssorção ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{1/2}$ ) para o modelo de difusão intrapartícula obtido por meio do coeficiente angular do gráfico linear de  $q_t$  em função de  $t^{1/2}$ ;

$C$  é o coeficiente de difusão encontrado a partir coeficiente linear da curva.

O modelo de primeira ordem, equação (3) proposto é descrito por uma equação de reta onde o coeficiente linear é igual ao  $\log q_e$  e o coeficiente angular é igual a  $-k_1/2,303$ . O modelo só é considerado adequado se o valor  $q_e$  for próximo ao valor encontrado experimentalmente, independente se o coeficiente de correlação  $R^2$  seja elevado com valores próximos a 1.

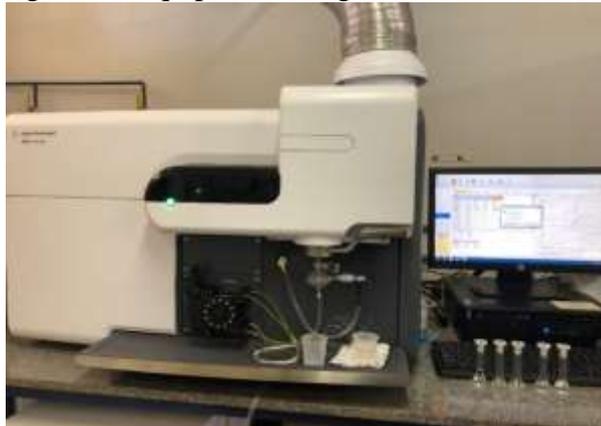
O modelo de primeira, equação (3), e segunda ordem, equação (4), são os mais comumente empregados na avaliação de sistemas cinéticos que envolvem a biossorção de íons metálicos por materiais biossorventes, por isso serão adotados (Li; Kong; Ge, 2015, Malamis; Katsou, 2013, Mohan; Pittman Jr; Steele, 2006), no entanto, o modelo de difusão intrapartícula, equação (5), também foi estudado neste trabalho.

#### 4.11 Espectrometria de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES)

As concentrações de íon bário foram determinadas por espectrometria de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES 4200, Agilent Technologies) (Figura 9), com um fluxo de gás de plasma de  $20 \text{ L min}^{-1}$  e um fluxo de gás auxiliar de  $1,5 \text{ L min}^{-1}$ . O fluxo do gás nebulizador foi controlado por computador através de um controle de fluxo de massas preciso no intervalo de  $0,3\text{--}1,0 \text{ L min}^{-1}$ . A taxa da bomba foi de 15 rpm e a taxa de captação da amostra de  $1,2 \text{ mL min}^{-1}$  por 30 s. O duto foi lavado com água deionizada por 10 s no intervalo de cada amostragem. O comprimento de onda para as análises de íons  $\text{Ba}^{2+}$  foi de 553,54 nm. Os dados medidos foram amostrados e processados usando o software Agilent MP Expert (Microwave Plasma Instrument Software Version 1.5.0.6545).

As medidas das concentrações foram realizadas a partir de uma curva analítica obtida por Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma induzido por micro-ondas a partir de soluções com diferentes concentrações de íons  $\text{Ba}^{2+}$  (1,0; 2,0; 4,0, 5,0 e 6,0  $\text{mg L}^{-1}$ ). A determinação da concentração de íons  $\text{Ba}^{2+}$  nas soluções antes e após as condições de biossorção foi calculada a partir da substituição das intensidades mensuradas na equação da reta. Os resultados foram apresentados em capacidade de biossorção (q) e porcentagem de remoção (%R)

Figura 9 - Equipamento Agilent MP-AES 4200.



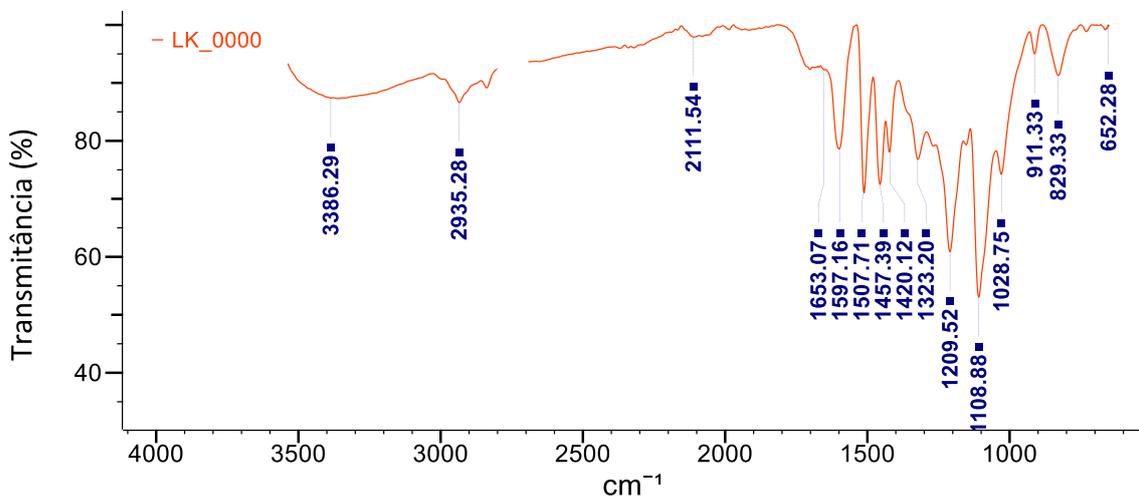
Fonte: Autora (2023).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização da lignina Kraft e lignina Kraft modificada por espectroscopia no infravermelho

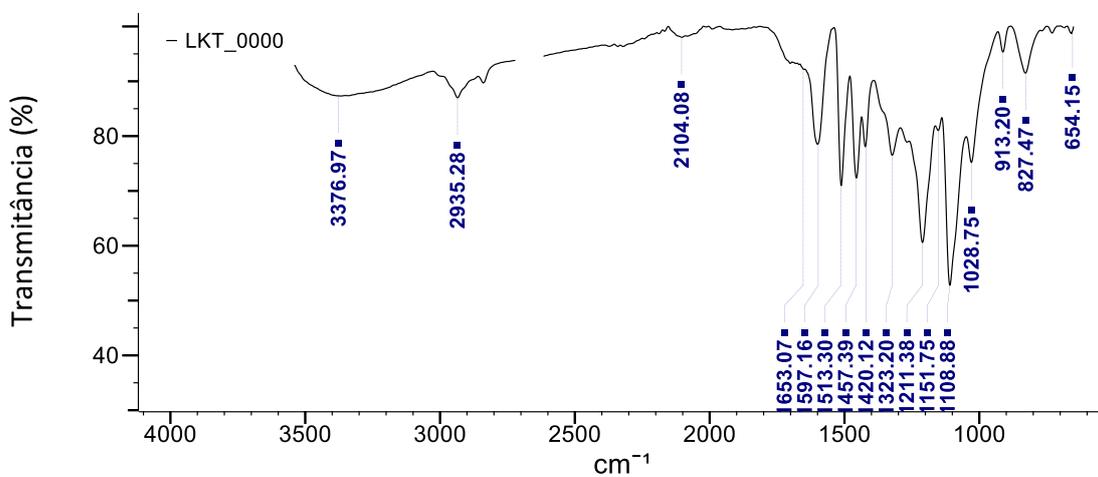
A lignina Kraft (LK) e lignina Kraft modificada (LKM) foram analisadas por espectroscopia na região de infravermelho. Nas Figuras 10 e 11 estão representados os espectros de infravermelho (IV) para essas duas amostras.

Figura 10 - Espectro de infravermelho da lignina Kraft.



Fonte: Autora (2023).

Figura 11 - Espectro de infravermelho da lignina Kraft modificada.



Fonte: Autora (2023).

Nos espectros de infravermelho da LK e LKM foi possível observar as bandas de absorção em  $3386\text{ cm}^{-1}$  e  $3376\text{ cm}^{-1}$  indicando os estiramentos axiais de grupos  $\text{-OH}$  aromáticos e alifáticos. Em  $2935\text{ cm}^{-1}$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$  são observados os estiramentos axiais de ligações  $\text{C-H}$  característico de grupos metila ( $\text{-CH}_3$ ), grupos metilênicos ( $\text{-CH}_2\text{-}$ ) e de metilas ( $\text{-CH}_3$ ) presentes nos grupos metoxil ( $\text{-O-CH}_3$ ). Em  $1702\text{ cm}^{-1}$  e  $1653\text{ cm}^{-1}$  encontram-se as bandas que correspondem aos estiramentos axiais de carbonila ( $\text{C=O}$ ) não conjugadas e conjugadas, respectivamente. As bandas em  $1597\text{ cm}^{-1}$ ,  $1507\text{ cm}^{-1}$ ,  $1513\text{ cm}^{-1}$  e  $1420\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas ao estiramento axial da ligação  $\text{C=C}$  característica de anéis aromáticos. As bandas em  $1211\text{ cm}^{-1}$ ,  $1209\text{ cm}^{-1}$ ,  $1108\text{ cm}^{-1}$  e  $1028\text{ cm}^{-1}$  representam o estiramento axial de ligações  $\text{C-O}$  dos anéis aromáticos guaiacílicos e siringílicos e de álcoois primários e secundários. As bandas observadas em  $913\text{ cm}^{-1}$  e  $827\text{ cm}^{-1}$  são relacionadas com os dobramentos angulares de  $\text{C-H}$  de aromáticos guaiacílicos e siringílicos. Os sinais encontrados no espectro de IV para a lignina Kraft do licor negro da madeira de *Eucalyptus* e LKM obtidos nesse trabalho corroboram com os resultados de Guo; Zhang; Shan, (2008), Mohan; Pittman Jr.; Steele (2006) e Saliba *et al.* (2001).

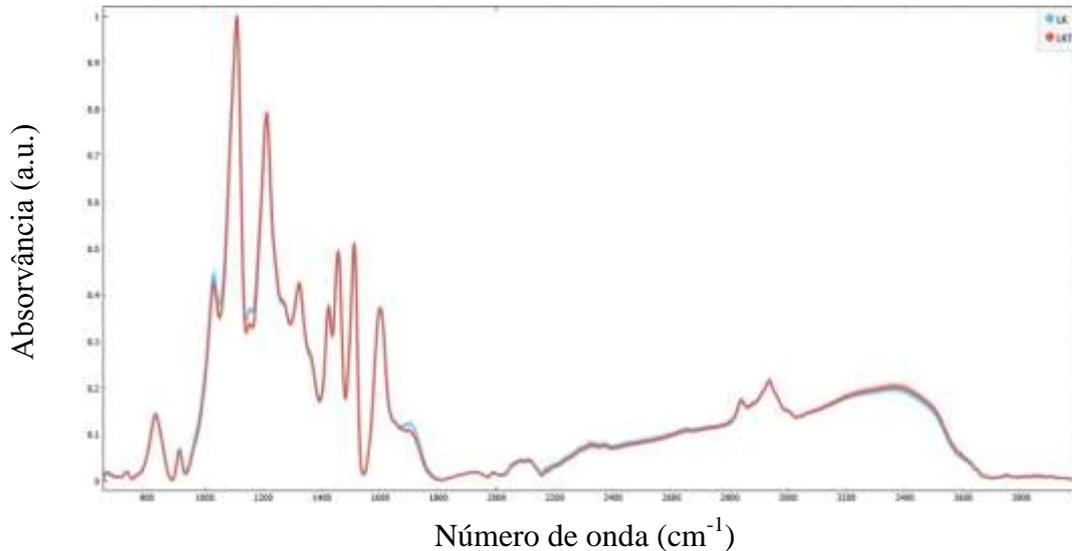
Comparando os dois espectros de infravermelho da LK e LKM, as variações perceptíveis no deslocamento de bandas de absorção bem como na intensidade são bem discretas. Dessa forma, análises complementares dos dados de IV foram realizadas para investigar possíveis diferenças entre os materiais.

Avaliações semelhantes foram encontradas no trabalho Penha *et al.* (2016) avaliando a biossorção da casca de arroz (material lignocelulósico) na biossorção de íons  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ . Os espectros de infravermelho não apresentaram alterações significativas entre o material adsorvente *in natura* e os materiais tratados com ácido fosfórico e com ácido fosfórico/ureia. A análise dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio também não mostraram variação expressiva. Entretanto, a partir das micrografias de sólidos, foi observado que a casca de arroz tratada com ácido fosfórico apresentou um material mais poroso e irregular quando comparado com a casca de arroz *in natura*, condição que pode favorecer a permeação da solução e adsorções internas. A capacidade de remoção da casca de arroz tratada com ácido fosfórico foi mais relacionada com fatores estruturais, como a porosidade, do que com possíveis mudanças nos grupamentos adsortivos.

Com o objetivo de verificar possíveis diferenças entre os materiais deste estudo, os espectros de infravermelho das ligninas LK e LKM foram submetidos a uma análise exploratória utilizando o modelo de análise de componentes principais (PCA).

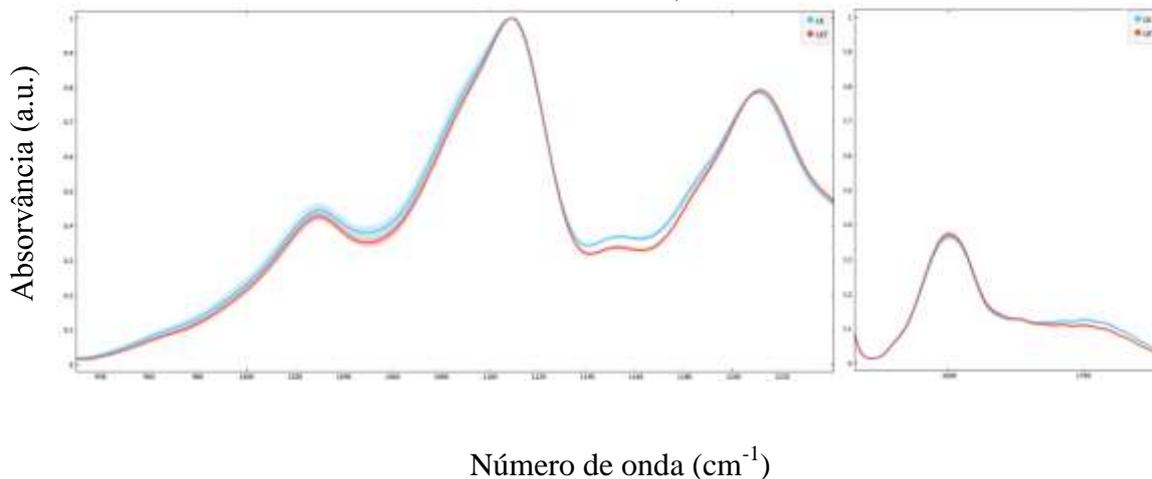
Os espectros de IV médios de absorvância representativos para a LK e LKM com os respectivos desvios padrão estão apresentados na Figura 12. Na Figura 13 estão representadas algumas regiões ampliadas que evidenciaram maior diferença entre os espectros de LK e LKM.

Figura 12 - Média representativa dos espectros de IV para a LK e LKM.



Fonte: Autora (2023).

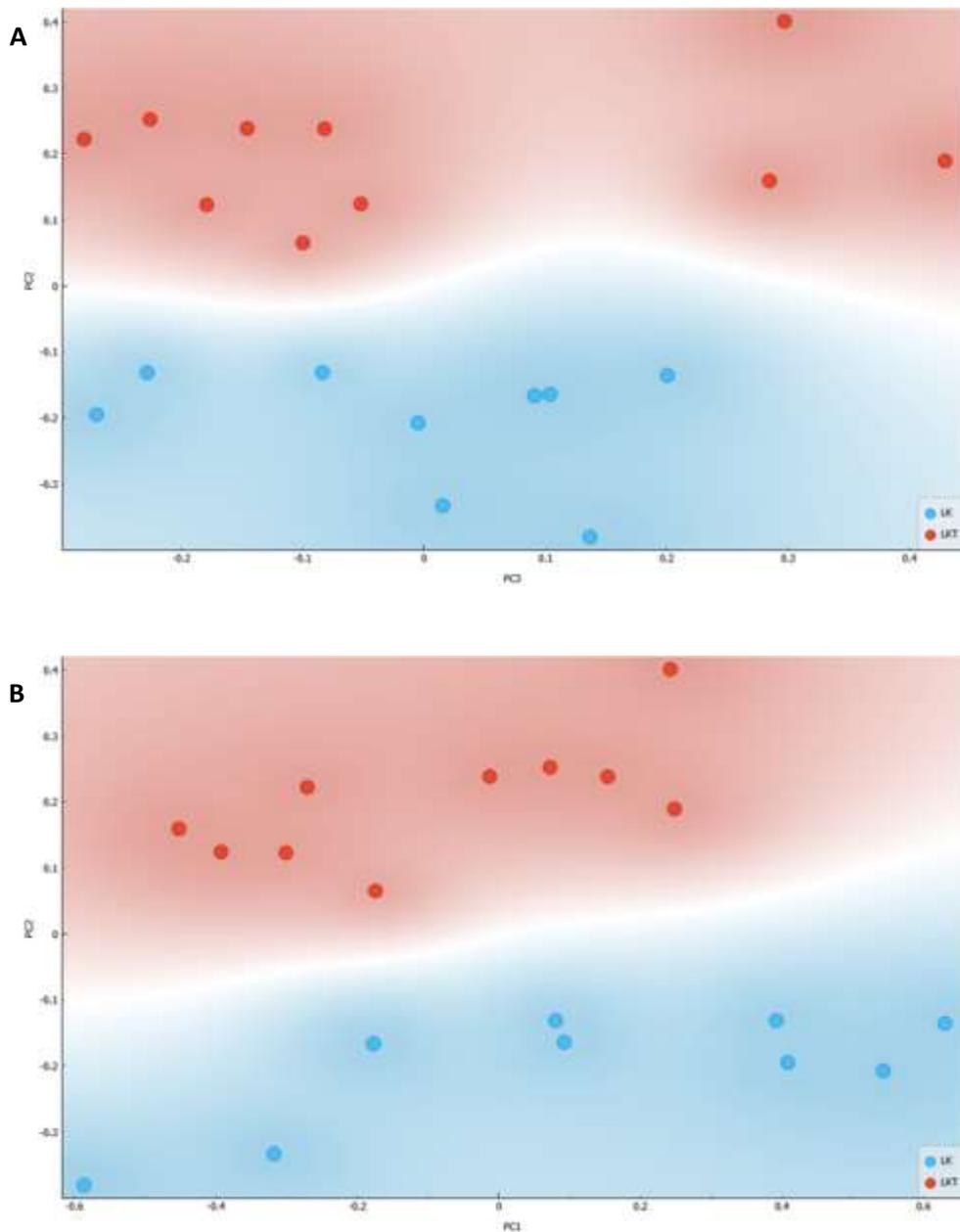
Figura 13 - Regiões ampliadas dos espectros de IV para a LK e LKM (960 - 1220  $\text{cm}^{-1}$  e 1600 - 1700  $\text{cm}^{-1}$ ).



As regiões ampliadas na Figura 13 representam os modos vibracionais que indicaram diferenças entre as amostras e correspondem às regiões de carbonila ( $\text{C}=\text{O}$  1700  $\text{cm}^{-1}$ ), ligações duplas de aromáticos ( $\text{C}=\text{C}$  1600  $\text{cm}^{-1}$ ) e ligações carbono-oxigênio ( $\text{C}-\text{O}$  1028, 1108, 1151 e 1211  $\text{cm}^{-1}$ ).

Na Figura 14 estão apresentados os gráficos da análise exploratória de dados pelo modelo da análise de componentes principais (PCA) para verificar possíveis alterações entre os espectros de IV da LK e LKM.

Figura 14 - Análise de componentes principais para PC2 versus PC3 (A) e PC2 versus PC1 (B).



Fonte: Autora (2023).

As análises de componentes principais (PCA) evidenciaram diferenças nos espectros de LK e LKM. Foram necessários para a construção do modelo PCA três componentes atingindo 94,0 % de variância explicada (PC1 – 53,56 % de contribuição, PC2 – 22,88 % de

contribuição e PC3 – 18,52 % de contribuição). A Figura 14 representa o modelo em duas dimensões utilizando as componentes PC2 X PC3 (A) e as componentes PC2 X PC1 (B).

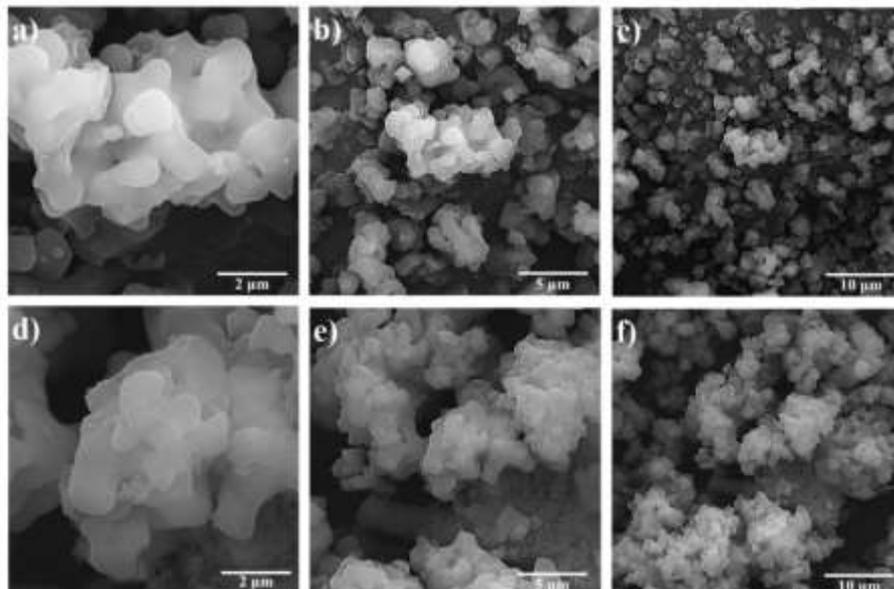
Pode-se observar que em ambas as plotagens, as amostras estão apresentadas separadamente em dois grupos, evidenciando que por meio do perfil químico de IV as amostras apresentam diferenças. Pela análise de PCA é possível sugerir que o tratamento básico realizado com a LK para obter a LKM promoveu alterações no material.

## 5.2 Caracterização da lignina Kraft e lignina Kraft modificada por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As morfologias das amostras de ligninas LK e LKM foram caracterizadas por meio da análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados da análise de MEV das amostras (Figura 15) evidenciaram que as nanopartículas possuem diâmetros na faixa de  $100 \pm 20$  nm e  $80 \pm 20$  nm, para as amostras LK e LKM, respectivamente.

Em ambas as amostras, foi possível observar que as nanopartículas formam agregados, além disso, os dados de MEV indicaram que as duas ligninas apresentam uma textura de superfície complexa e com porosidade. A presença de poros e a presença de superfície interna no material são importantes requisitos para um adsorvente eficiente. Esses resultados de MEV corroboram com as observações de Mohan; Pittman Jr.; Steele, (2006) para a lignina Kraft.

Figura 15 - Imagens de MEV das amostras LK (a – c) e LKM (d – f) (imagem de elétrons secundários, parâmetros: tensão de aceleração = 20 kV; distância de trabalho: (a – c) 15,31 mm, (d – f) 15,20 mm; ampliação: (a,d)  $\times 25.000$ , (b,e)  $\times 10.000$ , (c,f)  $\times 5.000$ ).

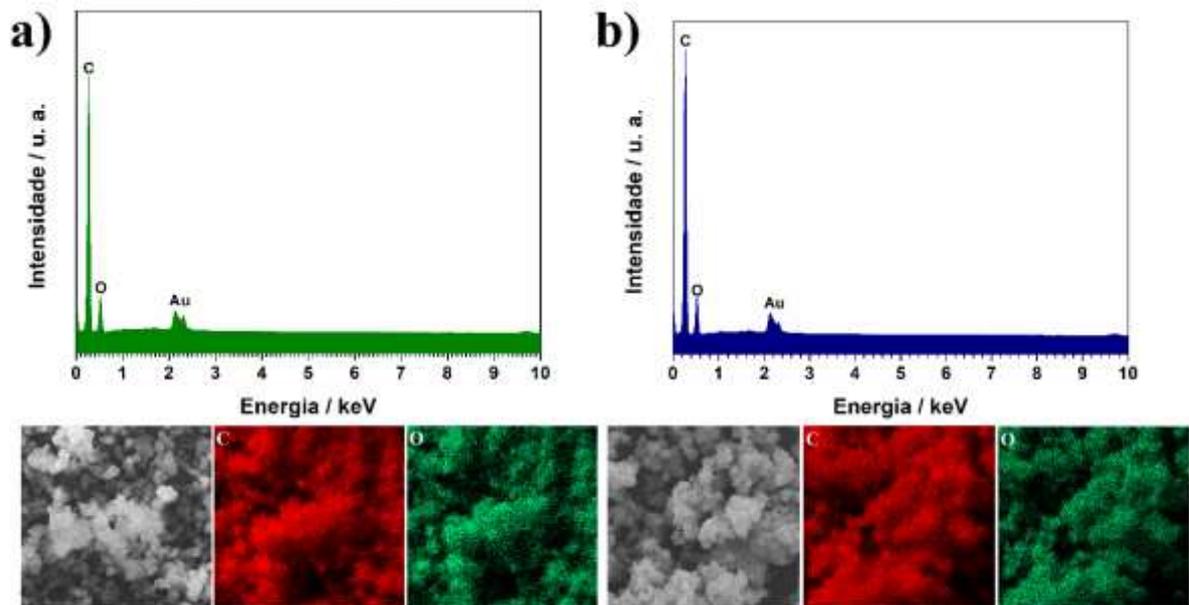


Fonte: Autora (2023).

Para uma avaliação mais precisa da dispersão, foram incluídos na Figura 16 mapas e espectros EDX das amostras. É amplamente reconhecido que os espectros de mapeamento EDX podem oferecer indícios qualitativos sobre a dispersão e o grau de distribuição dos elementos (Battezzore *et al.*, 2015). A análise de mapeamento EDX das amostras confirma uma distribuição uniforme de carbono (C) e Oxigênio (O) com uma relação C/O igual a 6,75 e 6,89 para as amostras LK e LKM, respectivamente.

Na análise por EDX, outros elementos podem ser encontrados no material tais como no caso da lignina, nitrogênio e enxofre (Mohan; Pittman Jr.; Steele, 2006), entretanto neste estudo, esses elementos não estiveram presentes ou a porcentagem deles estão abaixo de 1,0 %. A presença do elemento Au é justificada pelo recobrimento da amostra por nanopartículas de ouro para a realização das análises.

Figura 16 - Espectros de espectrometria de raios X por dispersão de energia (EDX) em camadas, imagem MEV e mapeamento elemental de C e O das amostras (a) LK e (b) LKM.



Fonte: Autora (2023).

Dentro das caracterizações por microscopia eletrônica de varredura e por espectroscopia de raio X por dispersão de energia não foram observadas variações significativas entre os materiais. Entretanto, uma vez constatada a diferenciação entre os materiais por espectroscopia de infravermelho, os estudos de biossorção foram conduzidos com a LKM pelo fato de que na literatura está bem estabelecido que grande parte dos materiais modificados e/ou tratados em meios ácidos ou alcalinos tem apresentado maior eficiência de remoção e capacidade de biossorção em comparação aos não modificados, incluindo as ligninas (Chakraborty *et al.*, 2020, Li; Ge, 2018).

### 5.3 Efeito da variação do pH

O efeito do pH na biossorção de íons  $Ba^{2+}$  foi estudado por meio de uma análise univariada com a lignina Kraft modificada. Os valores de pH analisados foram 4, 5, 6, 7 e 8. As demais condições das análises foram mantidas constantes como segue: concentração de íons  $Ba^{2+} = 15,0 \text{ mg L}^{-1}$ , concentração de lignina =  $2,5 \text{ g L}^{-1}$ , tempo de contato = 35 min e temperatura de bancada =  $25 \text{ }^{\circ}\text{C} - 28 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

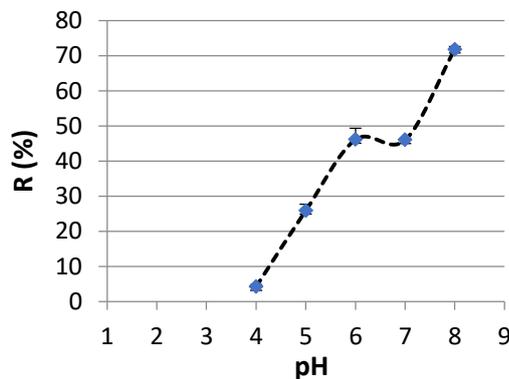
Na Tabela 6 estão apresentados os resultados obtidos de eficiência de remoção (%R) e capacidade de biossorção (q) para os diferentes valores de pH para a lignina Kraft modificada. Esses resultados também estão representados nos Gráficos 1 e 2.

Tabela 6 - Eficiência de remoção e capacidade de biossorção de  $Ba^{2+}$  em função do pH para a lignina Kraft modificada.

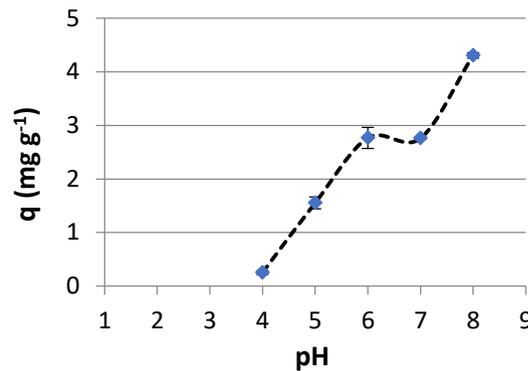
pH	Eficiência de remoção (R) (%)	Capacidade de biossorção (q) ( $\text{mg g}^{-1}$ )
4	$4,22 \pm 0,59 \%$	$0,25 \pm 0,035$
5	$25,88 \pm 1,85 \%$	$1,55 \pm 0,11$
6	$46,11 \pm 3,25 \%$	$2,76 \pm 0,19$
7	$46,00 \pm 0,22 \%$	$2,76 \pm 0,013$
8	$71,77 \pm 0,81 \%$	$4,30 \pm 0,048$

Fonte: Autora (2023).

Gráfico 1 - Efeito do pH na eficiência de remoção de íons  $Ba^{2+}$ .



Fonte: Autora (2023).

Gráfico 2 - Efeito do pH na capacidade de bioissorção de íons  $Ba^{2+}$ .

Fonte: Autora (2023).

Em relação aos resultados do efeito do pH (Gráfico 1 e 2), foi possível observar que o seu aumento favoreceu a bioissorção de íons  $Ba^{2+}$  pela LKM sendo que em pH igual a 8 foram obtidos os maiores valores de eficiência de remoção (71,77 %) e capacidade de bioissorção ( $4,3 \text{ mg g}^{-1}$ ).

Em valores de pH abaixo de sete foram encontrados os valores mais baixos de eficiência de remoção e capacidade de bioissorção. Essa condição pode estar relacionada com o aumento da competição entre os prótons presentes na solução e os íons  $Ba^{2+}$  por sítios oxigenados da lignina, reduzindo a capacidade de bioissorção do bioissorvente (Wu *et al.*, 2008, Mohan; Pittman Jr.; Steele, 2006). Dessa forma, em baixos valores de pH, os grupos ácidos não estão ionizados dificultando a interação dos íons metálicos com o material, entretanto, reações de complexação podem ocorrer entre os íons metálicos e os grupos funcionais do bioissorvente (Silva *et al.*, 2013). Por outro lado, em pH's mais elevados, pode ocorrer a desprotonação de grupos ácidos ou a manutenção de sítios ativos carregados negativamente favorecendo a interação com os íons positivos na solução aumentando a eficiência de remoção (Malamis; Katsou, 2013).

É importante ressaltar que a mais alta eficiência de bioissorção em pH igual a 8 não está relacionada com a precipitação de  $Ba^{2+}$  na forma de hidróxido de bário –  $Ba(OH)_2$ , mas sim com a bioissorção do material. Considerando o produto de solubilidade do  $Ba(OH)_2$  ( $K_{ps} = 5 \times 10^{-3}$ ) e concentração de íons  $Ba^{2+}$  igual a  $15 \text{ mg L}^{-1}$  ( $1,09 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ), a precipitação de íon  $Ba^{2+}$  ocorrerá em valores de pH acima de 13. Destaca-se ainda que, outros valores de pH superiores a 8 não foram testados porque a lignina em meios fortemente alcalinos sofre degradação e solubilização no meio comprometendo seu potencial de bioissorção.

Em alguns trabalhos envolvendo a bioissorção de íons de metais potencialmente tóxicos por ligninas e ligninas modificadas, diferentes valores de pH ótimo podem ser

observados. No trabalho de Demirdas (2004), as ligninas investigadas evidenciaram maior eficiência na bioissorção de íons  $Pb^{2+}$  e  $Cd^{2+}$  em pH 4,5. As ligninas testadas por Wu *et al.* (2008) e Guo; Zhang; Shan, (2008) na bioissorção de  $Cr^{3+}$  e  $Pb^{2+}$  indicaram elevada bioissorção desses íons em pH 4. Por outro lado, no estudo de Guo, Zhang, Shan (2008) os íons  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  foram adsorvidos com eficiência de remoção menor que 27% em pH 4. A lignina Kraft também já demonstrou eficiência na remoção dos íons  $Cu^{2+}$  e  $Cd^{2+}$  em pH igual a 4,5 (Mohan, Pittman Jr, Steele, 2006). Além desses trabalhos citados acima, outros estudos evidenciam que as ligninas sem modificações e ou mesmo as modificadas apresentam potencial de bioissorção em valores de pH mais elevados como 6 e 7 (Li; Ge, 2018).

Particularmente neste estudo, os resultados indicaram maior eficiência de remoção de íons  $Ba^{2+}$  pela LKM em pH igual a 8. Até o momento não foram encontrados trabalhos na literatura avaliando a bioissorção de  $Ba^{2+}$  com ligninas e ligninas modificadas para comparação do pH.

Vários resíduos agrícolas, resíduos de animais e subprodutos industriais não modificados ou quimicamente modificados já foram empregados como adsorventes na remoção de íons metálicos em águas e uma ampla faixa de pH ótimo (pH de 4 a 8), dependendo do tipo de bioissorvente empregado e do tipo de íon metálico avaliado (Li; Ge, 2018). Biocarvão obtido de vários produtos também têm sido testados dentro dos processos de bioissorção em diferentes tipos de contaminantes e uma faixa de pH ótimo ainda mais ampla pode ser encontrada (pH de 1 a 9). Dessa forma, o valor de pH encontrado neste trabalho está dentro do observado em outros estudos.

#### **5.4 Delineamento composto central rotacionado (DCCR)**

Após a otimização do pH (pH = 8,0), os parâmetros concentração do adsorvente, concentração do adsorvato e tempo de contato foram otimizados por meio de um DCCR em temperatura ambiente (25 °C – 28 °C).

Na Tabela 7 estão apresentados os valores testados para cada variável, bem como a eficiência de remoção encontrada para cada análise na bioissorção de íons  $Ba^{2+}$  pela LKM.

Tabela 7 - Resultados obtidos no DCCR na biossorção de íons  $Ba^{2+}$  pela LKM.

Análises	Tempo (min)	Concentração de Lignina ( $g L^{-1}$ )	Concentração de íon $Ba^{+2}$ ( $mg L^{-1}$ )	% Remoção
1	15	1,5	5	74,0
2	15	1,5	20	29,7
3	15	3,5	5	85,0
4	15	3,5	20	48,0
5	55	1,5	5	81,0
6	55	1,5	20	38,0
7	55	3,5	5	95,0
8	55	3,5	20	52,7
9	2,0	2,5	12,5	60,8
10	68	2,5	12,5	86,0
11	35	0,84	12,5	52,8
12	35	4,0	12,5	82,4
13	35	2,5	0,5	91,6
14	35	2,5	25	59,8
15	35	2,5	12,5	68,0
16	35	2,5	12,5	72,4
17	35	2,5	12,5	65,6

Fonte: Autora (2023).

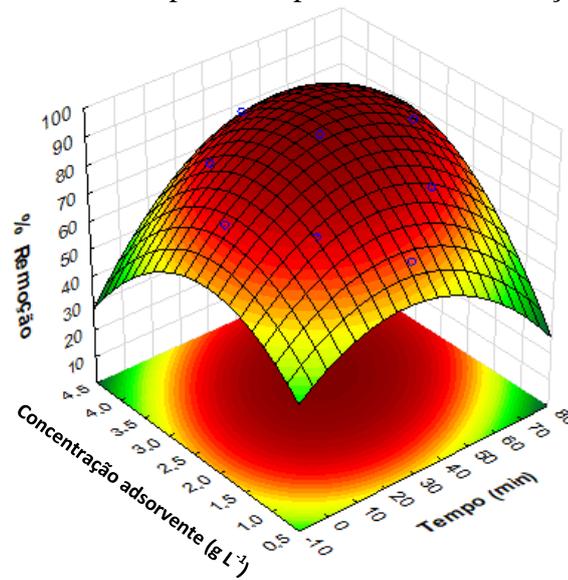
De acordo com os resultados apresentados na Tabela 7, a maioria das análises que evidenciaram os valores mais elevados em termos de porcentagem de remoção (%R maior que 80,0 %) foram aqueles em que o tempo de contato foi  $\geq$  a 35 minutos, concentração de adsorvente  $\geq 2,5 g L^{-1}$  e concentração de íons  $Ba^{2+} \leq 12,5 mg L^{-1}$ .

A partir dos resultados obtidos de eficiência de remoção para cada análise, foram gerados gráficos de superfícies de resposta relacionando tempo e concentração do adsorvente (Gráfico 3), tempo e concentração de íons  $Ba^{2+}$  (Gráfico 4) e concentração do adsorvente e concentração de íons  $Ba^{2+}$  (Gráfico 5). No Gráfico 6 está representado o Diagrama de Pareto.

Os gráficos de superfícies de resposta 3 e 4 indicam que as maiores eficiências de remoção ocorreram quando o tempo de contato esteve próximo de 40 minutos, concentração do adsorvente de  $2,5 g L^{-1}$  e concentração de íons  $Ba^{2+}$  próximo de  $12,0 mg L^{-1}$ . Quando se

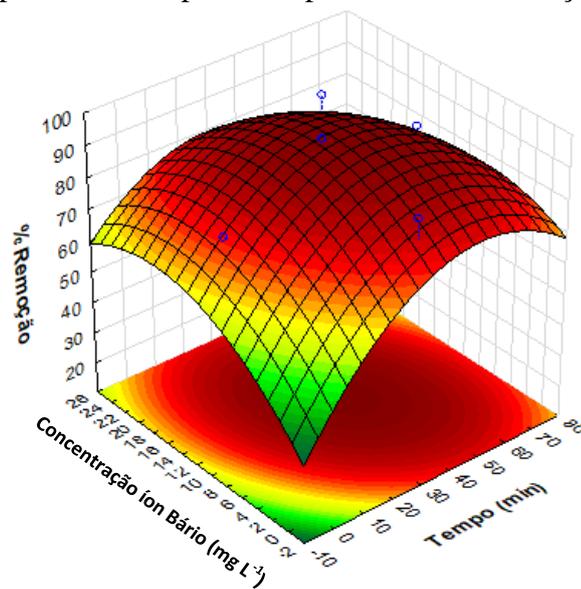
observa no Gráfico 5 a relação entre as concentrações de adsorvente e de íons  $Ba^{2+}$ , esses valores também podem ser verificados. Os resultados obtidos a partir dos gráficos de superfície estão dentro do observado na Tabela 7 e deram como valores otimizados das variáveis em estudo, tempo de contato igual a 42 minutos, concentração do adsorvente igual a  $2,5 \text{ g L}^{-1}$  e concentração de íons  $Ba^{2+}$  igual a  $11,0 \text{ mg L}^{-1}$ . Por meio dos gráficos de resposta de superfície foi possível estabelecer os pontos ótimos para cada variável testada no DCCR.

Gráfico 3 - Superfície de resposta tempo versus concentração do adsorvente.



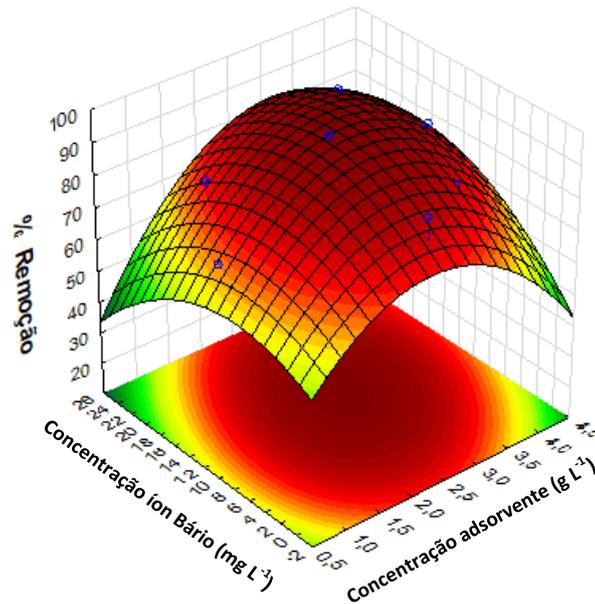
Fonte: Autora (2023).

Gráfico 4 - Superfície de resposta tempo versus concentração de íons  $Ba^{2+}$ .



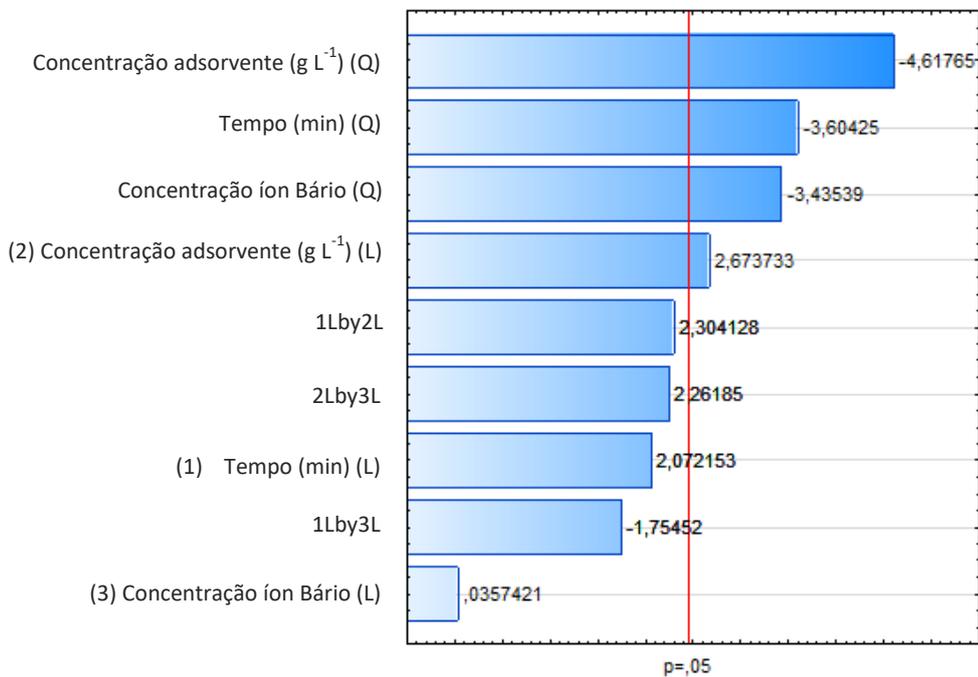
Fonte: Autora (2023).

Gráfico 5 - Superfície de resposta concentração do adsorvente versus concentração de íons  $Ba^{2+}$ .



Fonte: Autora (2023).

Gráfico 6 - Gráfico de Pareto.



Fonte: Autora (2023).

Pelo gráfico de Pareto é possível obter informações sobre as contribuições individuais de cada parâmetro ou da combinação destes parâmetros, por meio de correlações positivas ou negativas. Um efeito positivo indica que o parâmetro analisado ou a combinação dos

parâmetros é diretamente proporcional à biossorção. O efeito negativo indica que a biossorção é inversamente proporcional ao parâmetro ou a combinação dos parâmetros (Leal *et al.*, 2019).

O diagrama de Pareto apresentado no Gráfico 6 indica que na relação quadrática, ou seja, nos 3 primeiros pontos do gráfico (Concentração adsorvente (Q), tempo (Q) e concentração íons bário (Q)), todos os parâmetros avaliados no DCCR (Tempo de contato, concentração do adsorvente e concentração de íons  $Ba^{2+}$ ) foram significativos para o processo de biossorção a um nível de confiança maior que 95 %, com maior influência para a concentração do adsorvente. Os valores negativos para as três variáveis indicam que há uma interdependência desses parâmetros para o processo de biossorção.

Dentro da relação linear, a concentração do adsorvente também apresentou influência significativa com um efeito positivo evidenciando que esse parâmetro tem uma relação diretamente proporcional com a porcentagem de remoção, ou seja, biossorção. Dessa forma, o aumento na quantidade de sítios ativos afeta significativamente o processo de biossorção de íons  $Ba^{2+}$  pela LKM. O tempo de contato (L) mesmo não apresentando contribuição significativa, ou seja, com mais de 95% de confiança, indicou um coeficiente linear positivo.

O parâmetro concentração de íons  $Ba^{2+}$  (L) evidenciou o menor coeficiente linear positivo sem contribuição significativa no processo de biossorção. Paralelamente, o fato de esse parâmetro ter apresentado influência significativa com coeficiente negativo dentro da função quadrática, mostra que essa variável tem muito mais relação dentro do processo de biossorção em conjunto com outra variável, do que ela independente. O valor quadrático negativo da concentração de íons  $Ba^{2+}$  contribui para o processo de forma decrescente, ou seja, não está contribuindo para o ponto ótimo.

As relações dos parâmetros tempo de contato versus concentração de adsorvente (1Lby2L) e concentração do adsorvente versus concentração de íons  $Ba^{2+}$  (2Lby3L) não apresentaram contribuições significativas, mas indicaram uma interação positiva com um coeficiente maior para a relação tempo de contato versus concentração do adsorvente. Portanto, é possível considerar que a relação tempo de contato e concentração do adsorvente é mais importante para o processo de biossorção de íons  $Ba^{2+}$  pela LKM que a relação adsorvente e íons  $Ba^{2+}$ .

Por outro lado, a relação entre tempo de contato versus concentração de íons  $Ba^{2+}$  demonstrou uma interação negativa indicando que com baixas ou em altas concentrações do íon, um tempo de contato maior ou menor não influenciou de forma significativa na biossorção.

Em termos de aplicação prática, é importante destacar que os pontos médios testados no DCCR permitiram uma remoção média de  $68,66 \pm 2,48$  %. Isso indica que dentro das condições avaliadas, a concentração inicial de  $12,5 \text{ mg L}^{-1}$  de íons  $\text{Ba}^{2+}$  cairá para  $3,5 \text{ mg L}^{-1}$ , ou seja, dentro do permitido pela legislação brasileira para um possível descarte (até  $5 \text{ mg L}^{-1}$ ).

### 5.5 Efeito do tempo de contato e estudo dos modelos cinéticos

Após otimização das condições ótimas de bioadsorção pelo DCCR foi avaliado o efeito do tempo de contato em um intervalo de 2 a 180 minutos. As análises ocorreram com uma concentração de adsorvente de  $2,5 \text{ g L}^{-1}$ , concentração inicial de  $\text{Ba}^{2+}$  igual a  $11,0 \text{ mg L}^{-1}$ , pH igual a 8 e temperatura de bancada =  $25 \text{ }^\circ\text{C} - 28 \text{ }^\circ\text{C}$ . Os resultados da evolução cinética de bioadsorção de íons  $\text{Ba}^{2+}$  pela LKM estão apresentados na Tabela 8 e nos Gráficos 7 e 8.

Tabela 8 - Eficiência de remoção e capacidade de bioadsorção de  $\text{Ba}^{2+}$  em função do tempo de contato.

Tempo (min)	Eficiência de remoção (R) (%)	Capacidade de Bioadsorção (q) ( $\text{mg g}^{-1}$ )
2	$56,36 \pm 2,12$	$2,48 \pm 0,12$
10	$58,63 \pm 1,74$	$2,58 \pm 0,09$
20	$66,81 \pm 2,95$	$2,94 \pm 0,19$
40	$77,27 \pm 1,38$	$3,40 \pm 0,07$
60	$75,36 \pm 2,07$	$3,30 \pm 0,12$
90	$80,45 \pm 3,17$	$3,54 \pm 0,20$
120	$77,27 \pm 0,85$	$3,40 \pm 0,06$
180	$78,18 \pm 1,26$	$3,44 \pm 0,08$

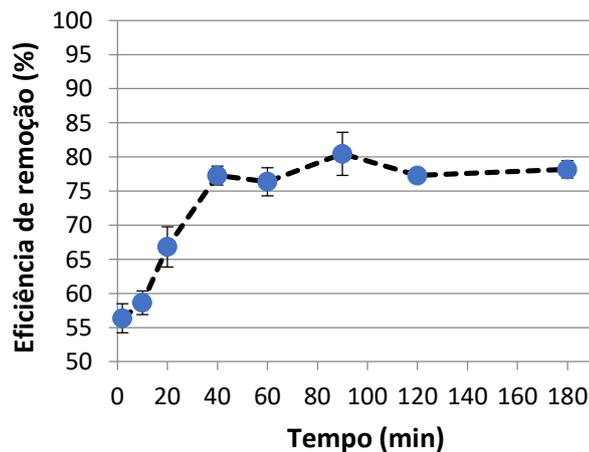
Fonte: Autora (2023).

De acordo com os resultados da variação do tempo de contato apresentados na Tabela 8, com dois minutos do processo,  $56,36$  % de íons  $\text{Ba}^{2+}$  foram adsorvidos, e dentro de 40 minutos foi encontrada uma eficiência de remoção de  $77,27$  % e capacidade de bioadsorção de  $3,40 \text{ mg g}^{-1}$ . Após esse período de 40 minutos, pode-se observar um platô com discretas variações para essas medidas (Gráficos 7 e 8), sendo que ao fim 180 minutos (3 horas) houve  $78,18$  % de remoção e capacidade de bioadsorção de  $3,44 \text{ mg g}^{-1}$ . É possível sugerir que a bioadsorção de íons  $\text{Ba}^{2+}$  pela LKM ocorre em duas etapas: uma rápida de 2 a 40 minutos com bioadsorção de  $77,27$  % e outra com lento aumento da bioadsorção a partir dos 40 minutos. No intervalo de 40 a 180 minutos a eficiência de remoção foi de  $77,27$  % para  $78,18$  % e a

capacidade de biossorção de  $3,40 \text{ mg g}^{-1}$  para  $3,44 \text{ mg g}^{-1}$ , sugerindo um provável equilíbrio no processo de biossorção dentro de 40 minutos. As condições de equilíbrio dentro dos processos de biossorção são geralmente relacionadas com a redução de sítios ativos ao longo do tempo e com forças de repulsão entre a superfície da lignina e os íons da solução (Ali, 2018).

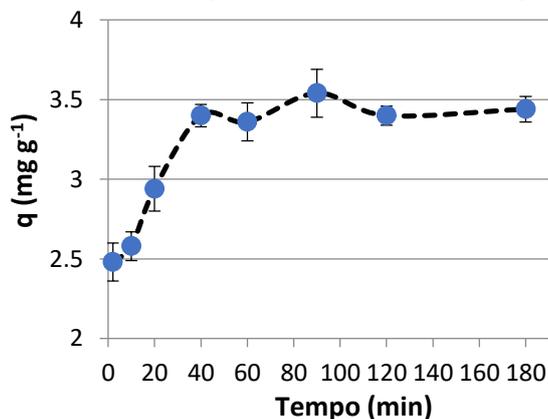
Nos gráficos 7 e 8 é possível observar também que no intervalo de 40 para 60 minutos a porcentagem de remoção diminui discretamente ( $77,27 \% \rightarrow 76,36 \%$ ) e no tempo de 90 minutos percebe-se um leve aumento no percentual de biossorção ( $80,45 \%$ ). Esse ponto de diminuição pode ser um indicativo de desorção que também pode ocorrer principalmente pelas forças de repulsão entre a superfície da lignina e os íons da solução (Demirbas, 2004). Para os tempos de 120 e 180 minutos, a eficiência de remoção e capacidade de biossorção mantém-se próximas dos valores encontrados em 40 minutos do processo.

Gráfico 7 - Eficiência de remoção de  $\text{Ba}^{2+}$  em função do tempo de contato.



Fonte: Autora (2023).

Gráfico 8 - Capacidade de biossorção de íons  $\text{Ba}^{2+}$  em função do tempo de contato.



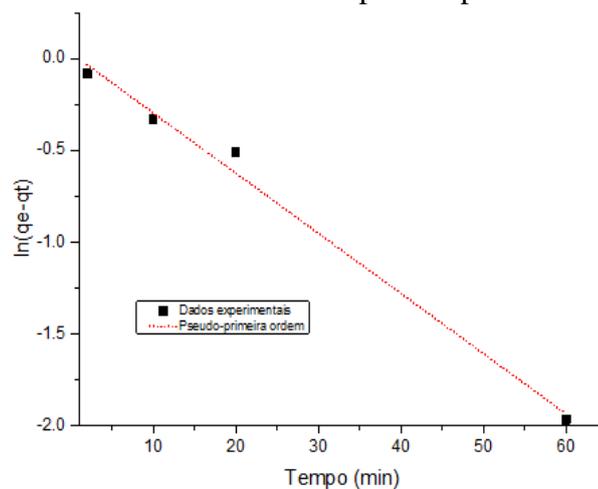
Fonte: Autora (2023).

Observando alguns estudos de bioadsorção que envolve as ligninas e seus derivados como adsorventes, diferentes tempos de equilíbrio podem ser encontrados dependendo do tipo de material adsorvente e do tipo de íon empregado (Ge; Li, 2018). No trabalho de Mohan; Pittman Jr; Steele (2006), a bioadsorção de íons  $Pb^{2+}$  e  $Cd^{2+}$  pela lignina Kraft apresentou um tempo de equilíbrio dentro das condições realizadas de 48 horas para ambos os íons. Em outro estudo, a lignina isolada a partir do licor negro de uma indústria de papel evidenciou um tempo de equilíbrio de aproximadamente 20 minutos quando sua bioadsorção foi avaliada com os íons Pb (II), Cu (II), Cd (II), Zn (II) e Ni (II) (Guo *et al.*, 2008). O material denominado de resina lignina xantato avaliado na bioadsorção de  $Pb^{2+}$  apresentou equilíbrio com tempo de contato por volta de 90 minutos (Li; Ge, 2018). O tempo de equilíbrio encontrado neste estudo está dentro do observado em outros trabalhos com ligninas e seus derivados.

Os dados cinéticos experimentais obtidos sob condições de pH, concentração de adsorvente e concentração de íons  $Ba^{2+}$  previamente otimizados (pH = 8, [Lignina] = 2,5 g L<sup>-1</sup>, [ $Ba^{2+}$ ] = 11 mg L<sup>-1</sup> e T = 26 - 28 °C ) foram aplicados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula.

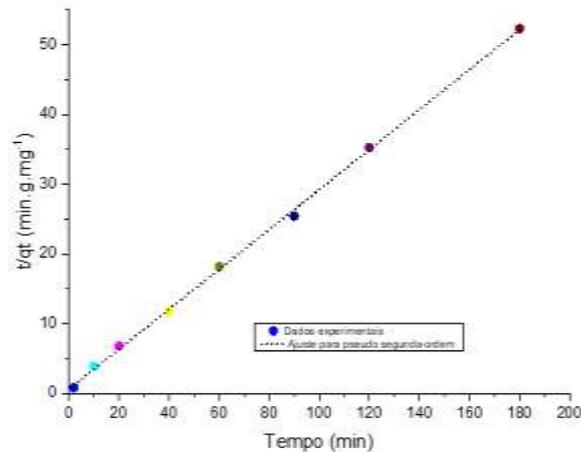
Os Gráficos 9 e 10 expressam as respostas das aplicações dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para a bioadsorção dos íons  $Ba^{2+}$  pela LKM. Na Tabela 9 estão apresentados os parâmetros cinéticos de bioadsorção obtidos para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem a partir das regressões lineares.

Gráfico 9 - Modelo cinético de pseudo-primeira ordem.



Fonte: Autora (2023).

Gráfico 10 - Modelo cinético de pseudo-segunda ordem.



Fonte: Autora (2023).

Tabela 9 - Parâmetros cinéticos para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

Modelos cinéticos	Parâmetros do estudo cinético		
	K	q <sub>e</sub>	R <sup>2</sup>
<b>Pseudo primeira-ordem</b>	k <sub>1</sub> : 0,0328 min <sup>-1</sup>	1,0325 mg g <sup>-1</sup>	0,988
<b>Pseudo segunda- ordem</b>	k <sub>2</sub> : 0,1317 g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>	3,4828 mg g <sup>-1</sup>	0,999

K<sub>1</sub>: constante de pseudo-primeira ordem. K<sub>2</sub>: constante de pseudo-segunda ordem. q<sub>e</sub>: capacidade de bioissorção no equilíbrio. R<sup>2</sup>: coeficiente de correlação. Condições: Concentração de LKM = 2,5 g L<sup>-1</sup>, concentração de íon Ba<sup>2+</sup> = 11 mg L<sup>-1</sup>, pH = 8 e T = 25-28 °C.

Fonte: Autora (2023).

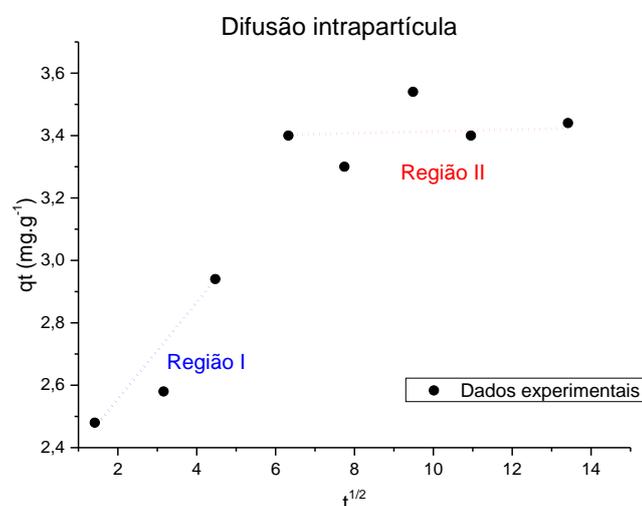
Com relação aos parâmetros obtidos para o modelo de pseudo-primeira ordem (Tabela 9), embora o coeficiente de correlação esteja próximo de 1 (R<sup>2</sup> = 0,988), a capacidade de bioissorção teórica é inferior à capacidade de bioissorção experimental (q<sub>e</sub> = 3,44 mg g<sup>-1</sup>). Dessa forma, o modelo de pseudo-primeira ordem não é um bom ajuste para descrever o processo de bioissorção de íons Ba<sup>2+</sup> pela LKM. Por outro lado, o modelo de pseudo-segunda foi o que melhor descreveu o processo tanto pelo coeficiente de correlação (R<sup>2</sup> = 0,999) quanto pela concordância entre os valores de capacidade de bioissorção teórico (q<sub>e</sub> = 3,48 mg g<sup>-1</sup>) e experimental (q<sub>e</sub> = 3,44 mg g<sup>-1</sup>), sugerindo uma quimissorção. O melhor ajuste ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem indica que o processo de bioissorção é controlado por interações químicas tais como ligações de valência, troca iônica e/ou por coordenação/quelação dos íons metálicos com o material adsorvente (Ge; Li, 2018).

Muitos materiais como resíduos de vegetais e animais e sub-produtos industriais têm sido testados como adsorventes na remoção de íons metálicos em soluções aquosas. Vários desses produtos têm desempenhado um importante papel na remoção desses íons, e na maioria dos estudos, o modelo cinético melhor ajustado aos processos de biossorção é o de pseudo-segunda ordem. Dentro desses materiais, geralmente com constituição ligno-celulósica, destaca-se a presença de sítios oxigenados provenientes de grupos funcionais tais como hidroxila, carboxila e grupos fenólicos que são considerados relevantes na remoção de íons metálicos (Chakraborty *et al.*, 2020).

Nessa mesma direção, as ligninas modificadas ou não modificadas têm sido amplamente testadas na remoção de vários íons metálicos e as cinéticas de biossorção têm sido consistentes com a equação de pseudo-segunda ordem, indicando um mecanismo de biossorção química. Da mesma forma que outros materiais ligno-celulósicos, grupos hidroxila, fenólicos e carboxila são relacionados com a biossorção. Além desses, os grupos amino ( $R-NH_2$ ), metileno sulfonato ( $-CH_2-SO_3^-$ ), sulfonato ( $-SO_3^-$ ) e outros grupos contendo enxofre ( $-SH$ ,  $-CSS^-$ ,  $-NCSS^-$ ) dentro das ligninas modificadas, também já demonstraram ser promissores na biossorção de íons metálicos seguindo o modelo de pseudo-segunda ordem (Li; Ge, 2018). Dessa forma, o estudo cinético realizado com a LKM para os íons  $Ba^{2+}$  está de acordo com outros estudos na literatura (Guo; Zhang; Shan, 2008, Wu *et al.*, 2008, Mohan; Pittman Jr; Steele, 2006).

Os dados cinéticos experimentais foram aplicados à equação de difusão intrapartícula. Os resultados obtidos para este modelo estão apresentados no Gráfico 11 e na Tabela 10.

Gráfico 11 - Difusão intrapartícula.



Fonte: Autora (2023).

Tabela 10 - Parâmetros cinéticos para o modelo de difusão intrapartícula.

Difusão intrapartícula	Parâmetros do estudo cinético		
	Ki	C	R <sup>2</sup>
<b>Região I</b>	0,14 mg g <sup>-1</sup> .min <sup>-1/2</sup>	2,22 mg g <sup>-1</sup>	0,699
<b>Região II</b>	0,01 mg g <sup>-1</sup> .min <sup>-1/2</sup>	3,31 mg g <sup>-1</sup>	-0,18

K<sub>i</sub>: constante de difusão intrapartícula. C: coeficiente de difusão. R<sup>2</sup>: coeficiente de correlação. Condições: Concentração de LKM = 2,5 g L<sup>-1</sup>, concentração de íon Ba<sup>2+</sup> = 11 mg L<sup>-1</sup>, pH = 8 e T = 25-28 °C.

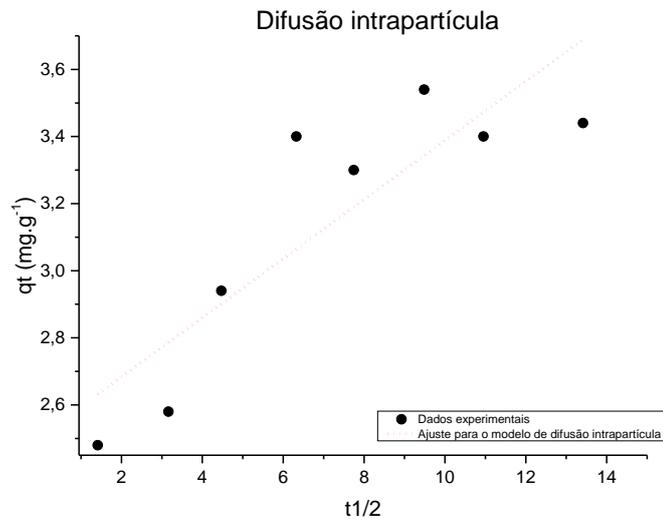
Fonte: Autora (2023).

No Gráfico 11 é possível verificar a presença de duas regiões denominadas de I e II. Essa multilinearidade indica que duas ou mais etapas controlam o processo de biossorção (Önal; Akmil-Başar; Sarıođđ-Özdemir, 2007). A região I pode ser atribuída à rápida transferência do adsorvato para a superfície do adsorvente (biossorção externa), enquanto que na região II observa-se uma biossorção gradual, com diminuição da velocidade. Nessa etapa, a redução da velocidade pode ser atribuída à diminuição na concentração dos íons na solução ou na redução de sítios ativos disponíveis no adsorvente (Juang, 2002). Na região I (Gráfico 11), a capacidade de biossorção atinge 2,94 mg g<sup>-1</sup> em 20 minutos. Na região II, verifica-se que dos 40 minutos a 180 minutos, (capacidade de biossorção: 3,40 mg g<sup>-1</sup> → 3,44 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente) a biossorção ocorre lentamente.

Observando os valores do parâmetro C na Tabela 10, verifica-se que o intercepto não passa pela origem do gráfico constatando que possivelmente a difusão intrapartícula não é a única etapa de controle da velocidade de biossorção. No caso da regressão linear passar pela origem (C = 0), a difusão intrapartícula seria a única etapa de controle da velocidade de biossorção (Ahmad; Kumar, 2010). Para valores de C > 0, maior será a contribuição da biossorção superficial para a etapa de controle da velocidade, e menor será a influência da difusão nas taxas de biossorção (Rocha *et al.*, 2012).

O Gráfico 12 linearizado também foi gerado a partir do estudo do modelo de difusão intrapartícula e os parâmetros estão representados na Tabela 11.

Gráfico 12 - Difusão intrapartícula linearizado.



Fonte: Autora (2023).

Tabela 11 - Parâmetros cinéticos para o modelo de difusão intrapartícula linearizado.

Parâmetros do estudo cinético			
Difusão intrapartícula	Ki	C	R <sup>2</sup>
	0,088 mg g <sup>-1</sup> .min <sup>-1/2</sup>	2,507 mg g <sup>-1</sup>	0,71

K<sub>i</sub>: constante de difusão intrapartícula. C: coeficiente de difusão. R<sup>2</sup>: coeficiente de correlação. Condições: Concentração de LKM = 2,5 g L<sup>-1</sup>, concentração de íon Ba<sup>2+</sup> = 11 mg L<sup>-1</sup>, pH = 8 e T = 25-28 °C.

Fonte: Autora (2023).

Os resultados mostram que o parâmetro C tem valor maior que zero, reforçando que o intercepto não passa pela origem do gráfico. Quando se observa os coeficientes de correlação (R<sup>2</sup>) obtidos nos Gráficos 11 e 12, verifica-se que o modelo de difusão intrapartícula não foi o mais adequado para descrever o processo de biossorção de íons Ba<sup>2+</sup> pela LKM. Entretanto, os resultados evidenciaram duas regiões demonstrando que existe mais de um fator que influencia nas taxas de biossorção. Destaca-se aqui, que o modelo que mais ajustou ao estudo cinético foi o de pseudo-segunda ordem.

## 6 CONCLUSÃO

A lignina Kraft modificada em meio básico apresentou potencial para a remoção de íons bário (II) em efluentes simulados. A lignina Kraft (LK) e lignina Kraft modificada (LKM) não apresentaram diferenças em termos de superfície e tamanho de partículas quando analisadas por MEV e EDX, entretanto, no estudo de análise de componentes principais (PCA) utilizando os dados de IV foi possível observar que os materiais apresentaram diferenças em termos de grupos funcionais, sugerindo que o tratamento básico realizado promoveu alterações no material.

O aumento do pH favoreceu a adsorção de íons bário II pela LKM, sendo que em pH igual a 8 foram obtidos os melhores valores de eficiência de remoção e capacidade de adsorção.

O Delineamento Composto Central Rotacionado (DCCR) mostrou-se uma excelente ferramenta para otimização dos parâmetros analisados. Por meio dos gráficos de superfície de resposta foi possível estabelecer os pontos ótimos para cada variável testada no DCCR (Concentração de adsorvente =  $2,5 \text{ g L}^{-1}$ , concentração de íons bário II =  $11 \text{ mg L}^{-1}$  e tempo de contato = 40 minutos). Pelo gráfico de Pareto foi possível considerar que a relação tempo de contato e concentração do adsorvente é mais importante para o processo de adsorção de íons bário que a relação concentração de adsorvente e concentração de íons bário.

Dentro das condições otimizadas, a eficiência de remoção foi de 77,27 % e capacidade de adsorção de  $3,40 \text{ mg g}^{-1}$ . O tempo de contato ótimo encontrado no DCCR (42 minutos) foi próximo ao tempo de equilíbrio observado no estudo cinético (40 minutos). O modelo cinético que melhor ajustou ao processo de adsorção foi o de pseudo-segunda ordem, sugerindo uma quimissorção.

Pelo fato de a lignina Kraft modificada ser um material de baixo custo, com elevada disponibilidade e ter apresentado importantes resultados com relação à eficiência de remoção de íons bário, pode ser considerado como um potencial agente biossorvente na remoção desses íons. Diante dos resultados encontrados, futuras aplicações podem ser propostas com a utilização da lignina Kraft modificada como material adsorvente, além de estudos com outros íons, em efluentes multielementares, e também, em amostras reais.

## REFERÊNCIAS

- ABAZI, A.S.; SALLAKU, F.; BYTYQI, P.; HYSENI SPAHIU, M.; MILLAKU, F. Heavy Metal Concentrations along the Banks of the Sitnica River and in Four Types of Herbaceous Plants. **Journal of Ecological Engineering**, v. 19, p. 1-9, 2018.
- ABDULLAH, N.; YUSOFA, N.; LAU, WJ, JAAFAR, J.; AF, I. Recent trends of heavy metal removal from water/wastewater by membrane technologies. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.76, p. 17-38, 2019.
- ABREU, H. S.; LATORRACA, J. V. F.; PEREIRA, R. P. W.; MONTEIRO, M. B. O.; ABREU, F. A.; AMPARADO, K. F. A. Supramolecular proposal of lignin structure and its relation with the wood properties. In: AN ACAD BRAS CIENC, 2009. 6 p. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 81, 2009, Seropédica.
- AGRAFOTI E.; KALDERIS D.; DIAMADOPOULOS, E. Arsenic and chromium removal from water using biochars derived from rice husk, organic solid wastes and sewage sludge. **Journal of Environmental Management**, v. 133, p. 309–314, 2014.
- AHALYA, N.; KANAMADI R.D.; RAMACHANDRA, T. V. Biosorption of chromium (VI) from aqueous solutions by the husk of Bengal gram (*Cicer arietinum*). **Electronic Journal of Biotechnology**, v. 8, 2005.
- AHMAD, R.; KUMAR, R. Adsorption studies of hazardous malachite green onto treated ginger waste. **Journal of Environmental Management**, v. 91, n. 4, p. 1032-1038, 2010.
- ALLOWAY, B.J. **Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability**. Third edition. ed. [S. l.]: Springer, 2013. p. 11-50.
- AMARAL, K. R. M. **Remoção de íons Chumbo empregando lignina Kraft como material bioissorvente**. 2021. Dissertação (Mestrado Profissional Em Ciência E Tecnologia De Alimentos) - Instituto Federal De Educação, Ciência E Tecnologia Do Triângulo Mineiro – Campus Uberaba, [S. l.], 2021.
- AMBAYE, T. G.; VACCARI, M.; HULLEBUSCH, E. D. van; AMRANE, A.; RTIMI, S. Mechanisms and adsorption capacities of biochar for the removal of organic and inorganic pollutants from industrial wastewater. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 18, p. 3273-3294, 2020.
- ANDRADE, G. C.; COELHO, C. M. M.; UARROTA, V. G. Modelling the vigour of maize seeds submitted to artificial accelerated ageing based on ATR-FTIR data and chemometric tools (PCA, HCA and PLS-DA). **Heliyon**, v. 6, 2020.
- ANWAR, Z.; GULFRAZ, M.; IRSHAD, M. Agro-industrial lignocellulosic biomass a key to unlock the future bio-energy: A brief review. **Journal of Radiation Research and Applied Sciences**, v.7, n.2, p.163-173, 2014.
- ARAISSI, M.; AYED, I.; ELALOUI, E.; MOUSSAOUI, Y. Removal of barium and strontium from aqueous solution using zeolite 4A. **Water Science Technology**, v. 77, p. 1628–1636, 2016.

AHMAD, R.; MIRZA, A. Adsorptive removal of heavy metals and anionic dye from aqueous solution using novel Xanthan gum-Glutathione/ Zeolite bionanocomposite. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 7, p. 305-312, 2018.

BACQUART, T.; FRISBIE, S.; MITCHELL, E.; GRIGG, L.; COLE, C.; SMALL, C.; SARKAR, B. Multiple inorganic toxic substances contaminating the groundwater of Myingyan Township, Myanmar: Arsenic, manganese, fluoride, iron, and uranium. **Science of the Total Environment**, v. 517, p. 232–245, 2015.

BAGUL, V.R.; SHINDE, D.N.; CHAVAN, R. P.; PATIL, C.L.; PAWAR, R. K. New perspective on heavy metal pollution of water. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Research**, p. 700-705, 2015.

BAI, J.; YIN, X.; ZHU, Y.; FAN, F.; WU, X.; TIAN, W.; TAN, C.; ZHANG, X.; WANG, Y.; CAO, S.; FAN, F.; QIN, Z.; GUO, J. Selective uranium sorption from salt lake brines by amidoximated *Saccharomyces cerevisiae*. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 889–895, 2016.

BAJPAI, Pratima. **Pulp and Paper Industry: Chemical Recovery**. Elsevier, 2017.

BALDERMANN, A.; LANDLER, A.; MITTERMAYER, F.; LETOFSKY-PAPST, I.; STEINDL, F.; GALAN, I.; DIETZEL, M. Removal of heavy metals (Co, Cr, and Zn) during calcium–aluminium–silicate–hydrate and trioctahedral smectite formation. **Journal of Materials Science**, v. 54, p. 9331–9351, 2019.

BALDERMANN, A.; FLEISCHHACKER, Y.; WESTER, K.; NACHTNEBEL, M.; EICHINGER, S.; SCHMIDTHALER, S. Removal of Barium from Solution by Natural and Iron(III) Oxide-Modified Allophane, Beidellite and Zeolite Adsorbents. **Materials**, v. 13, p. 2582, 2020.

BANERJEE, K. Bioadsorbents as Green Solution to Remove Heavy Metals from Waste Water – Review., **International Journal of Advanced Science and Engineering**, v. 6, p. 43-45, 2020.

BARROS, L.J.; SANTOS, L.S. Estudo da remoção do Metal Ferro por Biossorção em Mesocarpo do Coco. **Seminário estudantil de produção acadêmica**, v.1, 2006.

BATTEGAZZORE, D.; ALONGI, J.; FONTAINE, G.; FRACHE, A.; BOURBIGOT, S.; MALUCELLI, G. BuLK vs. surface flame retardancy of fully bio-based polyamide 10,10. **RSC Advances**, v. 5, p. 39424–39432, 2015.

BATISTA, T. S. **A indústria de papel e celulose no brasil: produtividade, competitividade, meio ambiente e mercado consumidor**. 2018. 40 f. Dissertação (Trabalho de Conclusão de Curso do curso de Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018.

BENAVENTE, V.; FULLANA, A.; BERGE, N. D. Life cycle analysis of hydrothermal carbonization of olive mill waste: comparison with current management approaches. **Journal of Cleaner Production**, v. 142, 2637–2648, 2017.

BRASIL, MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria nº 888, de 4 de maio de 2021. Do controle e da vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade (Origem: PRT GM/MS nº888). [S. l.], p. 24, 2021.

BROWNING, B. L. *Methods of wood chemistry* – Interscience Publishers – **New York**, v. 2, p. 800, 1967.

BURAKOV, A. E.; GALUNIN, E. V.; BURAKOVA, I. V.; KUCHEROVA, A. E.; AGARWAL, S.; TKACHEV, A.G. Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 148, p. 702-712, 2018.

CAIXETA, D. C.; AGUIAR, E. M. G.; SOUSA, L. C.; COELHO, L. M. D.; OLIVEIRA, S. W.; SPINDOLA, F. S.; RANIERO, L.; CROSARA, K. T. B.; BAKER, M. J.; SIQUEIRA, W. L.; SILVA, R. S. Salivary molecular spectroscopy: A sustainable, rapid and non-invasive monitoring tool for diabetes mellitus during insulin treatment. **PLoS One**, v. 15, p. e0223461, 2020.

CAO, X.; HARRIS, W. Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 5222–5228, 2010.

CARDOSO, M.; OLIVEIRA, E. D.; PASSOS, M. L. Chemical composition and physical properties of black liquors and their effects on liquor recovery operation in Brazilian pulp mills. **Fuel**, v. 88, p. 756-763, 2009.

CAROLIN, C. F.; CAROLIN, C. F.; KUMAR, P. S.; SARAVANAN, A.; JOSHIBA, G. J.; NAUSHAD, M. Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: a review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, ed. 3, p. 2782-2799, 2017.

CARVALHO, W.; CANILHA, L.; FERRAZ, A.; MILAGRES, A. M. F. Uma visão sobre a estrutura, composição e biodegradação da madeira. **Química Nova**, v. 32, p. 2191-2195, 2009.

CASTRO, B. D.; JERÔNIMO, G. J.; GONÇALVES, J. C. S. I.; LUZ, M. S.; FERREIRA, D. C. Biosorbent material for the removal of potentially toxic metals from water supply systems. **Ciência e Natura**, v. 42, ed. 19, 2020.

ÇELEBI, H.; GÖK, G.; GÖK, O. Adsorption capability of brewed tea waste in waters containing toxic lead(II), cadmium (II), nickel (II), and zinc(II) heavy metal ions. **Nature research**, [s. l.], 2020.

CELEBI, O.; KILIKLI, A.; ERTEN, H.N. Sorption of radioactive cesium and barium ions onto solid humic acid. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, p. 695-703, 2009.

CHABUKDHARA, M.; GUPTA, S. K.; KOTECHA, Y.; NEMA, A. K. Groundwater quality in Ghaziabad district, Uttar Pradesh, India: Multivariate and health risk assessment. **Chemosphere**, v. 179, p. 167–178, 2017.

CHANDRA, R.; ABHISHEK, A. Bacterial decolorization of black liquor in axenic and mixed condition and characterization of metabolites. **Biodegradation**, v. 22, p. 603-611, 2011.

CHAKRABORTY, R.; ASTHANA, A.; SINGH, A. K.; JAIN, B.; SUSAN, A. B. H. Adsorption of heavy metal ions by various lowcost adsorbents: a review. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 102, p. 342-379, 2020.

CHEMICAL Contaminant Rules. [S. l.], 8 jul. 2020. Disponível em: <https://www.epa.gov/dwreginfo/chemical-contaminant-rules>. Acesso em: 15 ago. 2021.drinking-water-regulations.

CHERNOBEREZHSKII, Y. M.; ATANESYAN, A. A.; DYAGILEVA, A. B.; LORENTSSON, A. V.; LESHCHENKO, T. V. Effect of the Concentration of Sulfate Lignin on the Aggregation Stability of Its Aqueous Dispersions. **Colloid Journal**, v. 64, p. 637-639, 2002.

CHIO, C.; SAIN, M.; QIN, W. Lignin utilization, a review of lignin depolymerization from various aspects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 107, p. 232-249, 2019.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **RESOLUÇÃO No 430, DE 13 DE MAIO DE 2011**. [S. l.], 2011.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2. ed. São Carlos (SP): Rima, 2005. 2 v.

DEMIRBAS, A. Combustion characteristics of different biomass fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 30, p. 219-230, 2004.

DONALDSON, L. A. Lignification and lignin topochemistry — an ultrastructural view. **Phytochemistry**, v. 57, p. 859-873, 2001.

DONG, X.; MA, L.Q.; LI, Y. Characteristics and mechanisms of hexavalent chromium removal by biochar from sugar beet tailing., **Journal of Hazardous Materials**, v. 190, p. 909-915, 2011.

ERKEY, Can. Chapter 4 - Thermodynamics and Dynamics of Adsorption of Metal Complexes on Surfaces from Supercritical Solutions. *In: SUPERCRITICAL Fluid Science and Technology*. [S. l.: s. n.], 2011. v. 1, cap. 4, p. 41-77.

ESFAHLAN, A. J.; ESFAHLAN, R. J.; TABIBIAZAR, M.; ROUFEGARINEJAD, L.; AMAROWICZ, R. Recent advances in the use of walnut (*Juglans regia L.*) shell as a valuable plant-based bio-sorbent for the removal of hazardous materials. **RSC Advances**, v. 12, 2020.

FENGEL, D.; WEGENER, G. Wood: chemistry, ultrastructure, reactions. Berlin: **Walter de Gruyter**, 1989. 613 p.

FORTUNATTO, A. C. **Alternativas para o aproveitamento do licor negro da indústria de papel e celulose**. Monografia (Conclusão do Curso de Especialização em Gestão Ambiental e

Negócios no Setor Energético do Instituto)- Instituto de Energia e Ambiente da Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

GABELMAN, A. P.E. Adsorption Basics: Part 1. **AICHE**, [s. l.], 2017.

GOHER, M. E.; HASSAN, A. M.; ABDEL-MONIEM, I. A.; FAHMY, A. H.; ABDO, M. H.; EL-SAYED, S. M. Removal of aluminum, iron and manganese ions from industrial wastes using granular activated carbon and Amberlite IR-120H. **The Egyptian Journal of Aquatic Research**, v. 41, p. 155–164, 2015.

GUIMARÃES, C. S.; LACORTE, C.; BRASILEIRO, A. C. M. Transformação genética em espécies florestais. **Ciência Florestal**, v. 13, p. 167-178, 2003.

GONÇALVES, M. F.; KISHI, R. T.; FERNANDES, C. V. S. Poluição por metais pesados na bacia do rio Barigui, estado do Paraná. **REGA – Revista de Gestão de Água da América Latina**, v. 13, p. 175-185, 2016.

GUO, X.; ZHANG, S.; SHAN, X. Q. Adsorption of metal ions on lignin. **Journal of Hazardous Materials**, v. 151, p. 134-42, 2008.

HAMAGUCHI, M. **Additional revenue opportunities in pulp mills and their impacts on the kraft process**. Tese de Doutorado. Lappeenranta University of Technology, Lappeenranta, Finland, 2013.

HARMITA, H.; KARTHIKEYAN, K. G.; PAN, X. Copper and cadmium sorption onto Kraft and organosolv lignins. **Bioresource Technology**, v.100, p.6183–6191, 2009

HASSAN, S. S. M.; KAMELA, A. H.; YOUSSEF, M. A.; ABOTERIKAC, A. H.A. Removal of barium and strontium from wastewater and radioactive wastes using a green bioadsorbent, *Salvadora persica* (Miswak). **Desalination and Water Treatment**, v. 192, p. 306-314, 27, 2020.

HO, Y.S.; MCKAY, G. Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes. **Process Biochemistry**, v. 34, 451-465, 1999.

HO, Y. S. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. **Scientometrics**, v. 59, p. 171-177, 2004.

HU, J.; ZHANG, Q.; LEE, D. J. Kraft lignin biorefinery: A perspective. **Bioresource Technology**, v. 247, p. 1181-1183, 2018.

IGALAVITHANA, A. D.; MANDAL, S.; NIAZI, N. K.; VITHANAGE, M.; PARIKH, S. J.; MUKOME, F. N. D.; RIZWAN, M.; OLESZCZUK, P.; AL-WABEL, M.; BOLAN, N.; TSANG, D. C. W. Advances and future directions of biochar characterization methods and applications., **Critical Reviews in Environmental Science Technology**, v. 47, p. 2275–2330, 2017

JERONIMO, G. J.; LIMA, G. M.; LIMA, A. F.; LUZ, A. M.; FERREIRA, D. C. Remoção de cromo por biossólido: tratamento de efluente de curtume. **Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental**, v. 8, p. 730-752, 2019.

JESUS, R. A.; OLIVEIRA, G. K. C.; SANTOS, T. T.; SILVA, D. P.; RUZENE, D. S. APLICABILIDADE DA LIGNINA NO TRATAMENTO DE RESÍDUOS AQUOSOS. **Anais do VII Simpósio de Engenharia de Produção de Sergipe**, [s. l.], 2015.

JIAO, G-J.; MA, J.; LI, Y.; JIN, D.; GUO, Y.; ZHOU, J.; SUN, R. Enhanced adsorption activity for phosphate removal by functional lignin-derived carbon-based adsorbent: Optimization, performance and evaluation. **Science of The Total Environment**, v. 761, p. 143217, 2021.

JUANG, R. A simplified equilibrium model for sorption of heavy metal ions from aqueous solutions on chitosan. **Water Research**, v. 36, p.2999-3008, 2002.

LIU, Z.; ZHANG, F. Removal of lead from water using biochars prepared from hydrothermal liquefaction of biomass. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, p. 933–939, 2009.

KAPASHI, E.; KAPNISTI, M.; DAFNOMILI, A.; NOLI, F. Aloe Vera as an effective biosorbent for the removal of thorium and barium from aqueous solutions. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 321. p. 217-226, 2019.

KEVLICH, N. S.; SHOFNER, M. L.; NAIR, S. Membranes for Kraft black liquor concentration and chemical recovery: Current progress, challenges, and opportunities. **Separation Science and Technology**, v. 52, p. 1070-1094, 2017.

KHULBE, K. C.; MATSUURA, T. Removal of heavy metals and pollutants by membrane adsorption techniques. **Applied Water Science**, v. 8, 2018.

KLOCK, U.; MUNIZ, G. I. B.; HERNANDEZ, J. A.; ANDRADE, A. S. **Apostila de química da madeira**. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 86, 2005.

KRAVCHENKO, J.; DARRAH, T. H.; MILLER, R. K.; LYERLY, H. K.; VENGOSH, A. A review of the health impacts of barium from natural and anthropogenic exposure. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 36, p. 797–814, 2014.

KWON, S.; FAN, M.; HERBERT, F. M.; ARMISTEAD, D.; KATHRYN, G. R.; BERCHTOLD, A.; MANVENDRA, K. D. Coal Gasification and Its Applications Chapter 10 - CO<sub>2</sub> Sorption, 293-339, 2011.

KUMAR, A.; KUMAR, A.; SHARMA, G.; NAUSHAD, M.; STADLER, F. J.; GHFAR, A. A.; DHIMAN, P.; SAINI, R. V. Sustainable nano-hybrids of magnetic biochar supported g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/FeVO<sub>4</sub> for solar-powered degradation of noxious pollutants-Synergism of adsorption, photocatalysis and photo-ozonation. **Journal of Cleaner Production**, v. 165, p. 431–451, 2017.

KUMAR, R.; BISHNOI, N. R.; BISHNOI, K. Biosorption of chromium (VI) from aqueous solution and electroplating wastewater using fungal biomass. **Chemical Engineering Journal** v. 135, p. 202–208, 2008.

LATIF, J.; AKHTAR, J.; AHMAD, I.; REHMAN, M. M.; SHAH, G. M.; ZAMAN, Q.; JAVAID, T.; FAROOQI, Z. U. R.; SHAKAR, M.; SALEEM, A.; RIZWAN, M. Unraveling

the effects of cadmium on growth, physiology and associated health risks of leafy vegetables. **Brazilian Journal of Botany**, v. 43, p. 799–811, 2020.

LI, Z.; KONG, Y.; GE, Y.; Synthesis of porous lignin xanthate resin for Pb<sup>2+</sup> removal from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 270, p. 229-234, jun. 2015. Elsevier BV.

LI, Z.; GE, Y. Application of Lignin and Its Derivatives in Adsorption of Heavy Metal Ions in Water: A Review. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 6, p. 7181-7192, 2018.

LINDSTRÖM, T.; WESTMAN, L. The Colloidal Behaviour of Kraft Lignin III. Swelling Behaviour and Mechanical Properties of Kraft Lignin Gels. **Colloid and Polymer Science**, v. 258, p. 390–397, 1980.

MAHAR, A.; WANG, P.; ALI, A.; AWASTHI, M. K.; LAHORI, A. H.; WANG, Q.; LI, R.; ZHANG, Z. Challenges and opportunities in the phytoremediation of heavy metals contaminated soils: A review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.126, p.111–121, 2016.

MALAMIS, S.; KATSOU, E. A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: examination of process parameters, kinetics and isotherms. **Journal of Hazardous Materials**, v. 252-253, p. 428–461, 2013.

MALIK, Q.A.; KHAN, M.S. Effect on Human Health due to Drinking Water Contaminated with Heavy Metals. **Journal of Pollution. Effects. & Control**, v. 5, 2016.

MATHEW, B. B.; JAISHANKAR, M.; BIJU, V. G.; BEEREGOWDA K.N. Role of bioadsorbents in reducing toxic metals. **Journal Toxicology**, v. 12, p. 1–13, 2016.

MELO, J. R.; MEDEIROS, J. F.; MARQUES, R. G.; ANDRADE, A. A.; Estudo das características do licor negro. **Revista de Engenharia e Tecnologia**, v. 3, p. 1-11, 2011.

MELO, R. E. S.; FERREIRA, D. C.; BEGNINI, M. L.. Alternativa para remoção de metal tóxico em tratamento de água utilizando gramíneas oriundas da poda de jardinagem. **Enciclopédia Biosfera**, v. 9, p.2787-2795, 2013.

MILAN, K. Adsorption, chemisorption, and catalysis. **Chemical Papers**, v. 68, p. 1625-1638, 2014.

MITTAL, H.; ALILI, A. A.; MORAJKAR, P. P.; ALHASSAN, S. M. GO crosslinked hydrogel nanocomposites of chitosan/carboxymethyl cellulose – A versatile adsorbent for the treatment of dyes contaminated wastewater. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 167, p. 1248-1261, 2021.

MOHAN, D.; PITTMAN JR., 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**, v. 297, p. 489- 504, 2006.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U. J. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—a critical review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 142, p. 1–53, 2007.

MRVČIĆ, J.; STANZER, D.; ŠOLIĆ, E.; STEHLIK-TOMAS, V. Interaction of lactic acid bacteria with metal ions: Opportunities for improving food safety and quality. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 28, p. 2771-2782, 2012.

MUKHERJEE, A.; ZIMMERMAN, A. R.; HARRIS, W. Surface chemistry variations among a series of laboratory-produced biochars. **Geoderma**, v. 163, p. 247–255, 2011.

NEGM, N.; ALI, H. H.; ABD-ELAAL, A. Project: Assessment of Agricultural Wastes as Biosorbents for Heavy Metal Ions Removal from Wastewater. **Surfactants in Tribology**, v. 5, p. 465-491, 2017.

NOLI, F.; KAPINISTI, M.; BUEMA, G.; HARJA, M. Retention of barium and europium radionuclides from aqueous solutions on ash-based sorbents by application of radiochemical techniques. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 116, p. 102-109, 2016.

NORDBERG, G. F.; FOWLER, B. A.; NORDBERG, M. Chapter 29 - Barium A2. *In*: HANDBOOK on the Toxicology of Metals. 4. ed. San Diego: Academic Press, 2015. p. 625-634. ISBN 978-0-444-59453-2.

ÖNAL, Y.; AKMIL-BAŞAR, C.; SARıDđ-ÖZDEMİR, Ç. Elucidation of the naproxen sodium adsorption onto activated carbon prepared from waste apricot: kinetic, equilibrium and thermodynamic characterization. **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, p. 727-734, 2007.

PENG, Y.; HUANG, H.; LIU, D.; ZHONG, C. Radioactive Barium Ion Trap Based on Metal-Organic Framework for Efficient and Irreversible Removal of Barium from Nuclear Wastewater. **ACS Applied Materials Interfaces**, v. 8, p. 8527–8535, 2016.

PINO, G. H.; TOREM, M. L. Aspectos fundamentais da biossorção de metais não Ferrosos – estudo de caso. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, v. 8, p. 57-63, 2011.

POLA, L.; COLLADO, S.; OULEGO, P.; DÍAZ, M. Kraft black liquor as a renewable source of value-added chemicals. **Chemical Engineering Journal**, v. 448, p. 1-16, 2022.

PENHA, R. S.; SANTOS, C. C.; CARDOSO, J. J. F.; SILVA, H. A. S.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B. Casca de Arroz Quimicamente Tratada como Adsorvente de Baixo Custo para a Remoção de Íons Metálicos ( $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$ ). **Revista Virtual de Química**, v. 8, p. 588-604, 2016.

PEPE, F.; DE GENNARO, B.; APREA, P.; CAPUTO, D. Natural zeolites for heavy metals removal from aqueous solutions: Modeling of the fixed bed  $\text{Ba}^{2+}/\text{Na}^{+}$  ion-exchange process using a mixed phillipsite/chabazite-rich tuff. **Chemical Engineering Journal**, v. 219, p. 37–42, 2013.

PYRZYNSKA, K. Removal of cadmium from wastewaters with low-cost adsorbents **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, 102795, 2019.

PRODROMOU, M.; PASHALIDIS, I. Uranium adsorption by non treated and chemically modified cactus fibres in aqueous solutions. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 298, p. 1587–1595, 2013.

PUGA, A. P.; ABREU, C.A.; MELO, L. C. A.; BEESLEY, L. Biochar application to a contaminated soil reduces the availability and plant uptake of zinc, lead and cadmium. **Journal of Environmental Management**, v. 159, p. 86–93, 2016.

QIU, Y.; ZHENG, Z.; ZHOU, Z.; SHENG, G. D. Effectiveness and mechanisms of dye adsorption on a straw-based biochar. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 5348–5351, 2009.

RAHMAN, M. M.; ADIL, M.; YUSOF, A. M.; KAMARUZZAMAN, Y. B.; ANSARY, R. H. Removal of Heavy Metal Ions with Acid Activated Carbons Derived from Oil Palm and Coconut Shells. **Materials (Basel)**, v. 7, p. 3634-3650, 2014.

RENU; AGARWAL, M.; SINGH, K. Heavy metal removal from wastewater using various adsorbents: a review. **Journal of Water Reuse and Desalination**, v. 7, p. 387-419, 2017.

ROCHA, O. R. S.; NASCIMENTO, G. E.; CAMPOS, N. F.; SILVA, V. L. ; DUARTE, M. M. B. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. **Química Nova**, v. 35, p. 1369-1374, 2012.

RUDI, N. N.; MUHAMAD, M. S.; OMAR, S.; HAMIDON, N.; HAZREN, N.; HAMID, A.; HARUN, H.; SUNAR, H. M; ALI, R. A review on manganese sources, occurrences, negative impacts, and potential treatment using adsorption process. **International Journal of Emerging Trends in Engineering Research**, v. 8, p. 233–247, 2020.

RUTHVEN, D. **Principles of adsorption and adsorption process**. Canadá: 1984.

SALIBA, E. O. S.; RODRIGUES, M. N.; MORAIS, S. A. L.; PILÓ-VELOSO, D. Ligninas - métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência Rural**, v. 3, p. 917-928, 2001.

SANKHLA, M. S.; KUMARI, M.; NANDAN, M.; KUMAR, R.; AGRAWAL, P. Heavy metals contamination in water and their hazardous effect on human health - A Review. **International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences**, v. 5, p. 759-766, 2016.

SARDAR, K.; ALI, S.; HAMEED, S.; AFZAL, S.; FATIMA, S.; SHAKOOR, M. B.; BHARWANA, S. A.; TAUQEER, H. M. Heavy Metals Contamination and what are the Impacts on Living Organisms. **Greener Journal of Environmental Management and Public Safety**, v. 2, p. 172-179, 2013.

SCHWANTES, D.; GONÇALVES, A. C. J.; CAMPAGNOLO, M. A.; TARLEY, C. R. T.; DRAGUNSKI, D. C.; DE VARENNES, A.; SILVA, A. K. S.; CONRAD, E. J. Chemical modifications on pinus bark for adsorption of toxic metals. **Journal of Environmental Chemical Engineering** , v. 6, p. 1271–127, 2018.

SEVIM, C.; DOGAN, E.; COMAKLI, S. Cardiovascular disease and toxic metals. **Current Opinion in Toxicology**, v. 19, p. 88–92, 2020.

SHAHZADI, T.; MEHMOOD, S.; IRSHAD, M.; ANWAR, Z.; AFROZ, A.; ZEESHAN, N.; RASHID, U.; SUGHRA, K. Advances in lignocellulosic biotechnology: A brief review on lignocellulosic biomass and cellulases. **Advances in Bioscience and Biotechnology**, v.5, p.246-251, 2014.

SHAFIQ, M.; ALAZBA, A. A.; AMIN, M. T. Removal of heavy metals from wastewater using date palm as a biosorbent: a comparative review. **Sains Malays**, v. 47, p. 35–49, 2018.

SHAHRAKIA, R. S.; BENALLY, C.; EL-DIN, PARKA, J. High efficiency removal of heavy metals using tire-derived activated carbon vs commercial activated carbon: Insights into the adsorption on mechanisms. **Chemosphere**, v. 264, 128455, 2021.

SHI, X.; QIAO, Y.; AN, X.; TIAN, Y.; ZHOU, H. High-capacity adsorption of Cr(VI) by lignin-based composite: Characterization, performance and mechanism. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 159, p. 839-849, 2020.

SIYAL, A. A.; SHAMSUDDIN, M. R.; LOW, A.; ABAT, N. E. A review on recent developments in the adsorption of surfactants from wastewater., **Journal of Environmental Management**, v. 254, 109797, 2020.

SILVA, N. A.; FERREIRA, D. C.; LIMA, A. F.. Absorção de metais potencialmente tóxicos pelas fibras de *cocos Nucifera* L. **Enciclopédia Biosfera**, v. 9, p.2778-2786, 2013.

SIMS, R. A.; HARMER, S. L.; QUINTON, J. S. The Role of Physisorption and Chemisorption in the Oscillatory Adsorption of Organosilanes on Aluminium Oxide. **Polymers**, v. 11, p. 1-10, 2019.

SINGH, A. K.; CHANDRA, R. Pollutants released from the pulp paper industry: Aquatic toxicity and their health hazards. **Aquatic Toxicology**, v. 211, p. 202-216, 2016.

SINGH, N. B.; NAGPAL, G.; AGRAWAL, S.; RACHNA. Water purification by using adsorbents: a review. **Environmental Technololy & Innovation**, v. 11, p. 187–240, 2018.

SOARES, Felipe Klein; ANDREZA, Fernanda Marques Pereira; ROSENBLUM, Patrícia Messer; MATOS, Rogério Antônio da Silva. A indústria de Papel e Celulose no Brasil e no Mundo - panorama geral. [S. l.], 1 jan. 2022. Disponível em: [https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-650/Pulp%20and%20paper\\_EPE+IEA\\_Portugu%C3%AAs\\_2022\\_01\\_25\\_IBA.pdf](https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-650/Pulp%20and%20paper_EPE+IEA_Portugu%C3%AAs_2022_01_25_IBA.pdf). Acesso em: 8 abr. 2023.

SOUZA, V. L. B.; LIMA, V.; HAZIN, C. A.; FONSECA, C. K. L.; SANTOS, S. O. Biodisponibilidade de metais-traço em sedimentos: uma revisão. **Brasilian Journal of Radiation Sciences**, v.3, p.01-13, 2015.

SUN, Y.; WANG, T.; HAN, C.; LV, X.; BAI, L.; SUN, X.; ZHANG, P. Facile synthesis of Fe-modified lignin-based biochar for ultra-fast adsorption of methylene blue: Selective adsorption and mechanism studies. **Bioresource Technology**, v. 344, p. 126186, 2022.

SUPANCHAIYAMAT, N.; JETSRISUPARB, K.; KNIJNENBURG, J. T. N.; TSANG, D. C.W.; HUNT, A. J. Lignin materials for adsorption: Current trend, perspectives and opportunities. **Bioresource Technology**, v. 272, p. 570-581, 2019.

SZALATY, T. J.; KLAPISZEWSKI, Ł.; JESIONOWSKI, T. Recent developments in modification of lignin using ionic liquids for the fabrication of advanced materials—A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 301, 2020.

TEJADO, A.; PEÑA, C.; LABIDI, J.; ECHEVERRIA, J.M.; MONDRAGON, I. Physicochemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis. **Bioresource Technology**, v.98, p1655-1663, 2007.

TORAB-MOSTAEDI, M.; GHAEMI, A.; GHASSABZADEH, H.; GHANNADI-MARAGHEH, M. Removal of strontium and barium from aqueous solutions by adsorption onto expanded perlite. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 89, p. 1247-1254, 2011.

VAKKILAINEN, E. K.; HONGHI, T. The Kraft Chemical Recovery Process. 2016.

VAKKILAINEN, E. K. **Kraft recovery boilers - high solids firing**. p. 250, 2006.

VANHOLME, R.; MEESTER, B.; RALPH, J.; BOERJAN, W. Lignin biosynthesis and its integration into metabolism. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 56, p. 230-239, 2019.

VOLESKY, B. Sorption and biosorption, BV – Sorbex, **Inc. St. Lambert**, Quebec, 316 p, 2004.

WOICIECHOWSKI, A. L.; NETO, C. J. D.; VANDENBERGHE, L. P. S.; NETO, D. P. C.; SYDNEY, A. C. N.; LETTI, L. A. J.; KARP, S. G.; TORRES, L. A. Z.; SOCCOL, C. R. Lignocellulosic biomass: Acid and alkaline pretreatments and their effects on biomass recalcitrance – Conventional processing and recent advances. **Bioresource Technology**, v. 304, p. 122848, 2020.

WU, F.; CHEN, L.; MI, B.; HU, P.; WANG, Y.; DENG, J. Industrial alkaline lignin-derived biochar as highly efficient and low-cost adsorption material for Pb(II) from aquatic environment. **Bioresource Technology**, v. 322, p. 124539, 2021.

WU, Y.; ZHANG, S.; GUO, X.; HUANG, H. Adsorption of chromium(III) on lignin. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 7709-7715, 2008.

YOUNIS, S. A.; GHOBASHY, M. M.; BASSIONI, G.; GUPTA, A. K. Tailored functionalized polymer nanoparticles using gamma radiation for selected adsorption of barium and strontium in oilfield wastewater. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, p. 3762-3774, 2020.

ŽAK, S. Treatment of the Processing Wastewaters Containing Heavy Metals with the Method Based on Flotation. **Ecological Chemistry and Engineering**, v. 19, p. 433-438, 2012.

ZHANG, H.; WANG, J.; ZHOU, B.; ZHOU, Y.; DAI, Z.; ZHOU, Q.; CHRIESTIE, Peter.; LUO, Y. Enhanced Adsorption of Oxytetracycline to Weathered Microplastic Polystyrene: Kinetics, Isotherms and Influencing Factors. **Environmental Pollution**, v. 243, p. 1550–1557, 2018.

ZHAO, X.; PEI, L.; ZHANG, Y.-N.; HUANG, H.; ZHENG, X.; LIU, B.; TONG, M. Effective and irreversible removal of radioactive barium ions in MOF-808 framework functionalized sulfonic acid groups. **Green Chemical Engineering**, v. 3, p. 405-412, 2022.

ZHOU, Y.; GAO, B.; ZIMMERMAN A. R.; CHEN, H.; ZHANG, M.; CAO, X. Biochar-supported zerovalent iron for removal of various contaminants from aqueous solutions. **Bioresource Technology**, v. 152, p. 538–542, 2014.