

## Estudo da adsorção de chumbo II em lignina modificada a partir do resíduo do milho

Bruno H. Schafhauser<sup>1\*</sup>; Thays R. Gonçalves<sup>1</sup>; Marcilene F.B. Consolin<sup>1</sup>; Vitor C. Almeida<sup>2</sup>; Edgardo A. G. Pineda<sup>2</sup>; Nelson Consolin Filho<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Campo Mourão (UTFPR-CM), Paraná, Brasil;

<sup>2</sup> Universidade Estadual de Maringá – Departamento de Química, Maringá, Paraná, Brasil.

\* brunoo\_h@outlook.com

**Resumo:** A utilização de metais pesados, principalmente no setor industrial, tem chamado a atenção quanto aos impactos gerados pela utilização de metais potencialmente tóxicos ao meio ambiente e saúde pública. A adsorção é um processo no qual uma substância (adsorbato) é aderida fisicamente ou quimicamente à superfície do componente adsorvente e pode ser visto como uma alternativa para a remoção de metais tóxicos. Este trabalho tem o intuito de realizar um estudo sobre a adsorção de Chumbo II (Pb II) em um polímero natural modificado (lignina) obtido a partir do resíduo do milho (palha). Para a extração da lignina a partir de materiais lignocelulósicos, esta foi então isolada da palha do milho por meio da polpação com ácido fórmico (CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) a 80,0% de concentração, obtendo a lignina fórmica (LFOR), que em seguida foi reticulada com ácido clorídrico (HCl) a 37,0%, dando origem ao polímero adsorvente utilizado neste estudo, a lignina fórmica reticulada (LFRT). Foram feitos testes adsorptivos com diferentes tempos de contato entre adsorbente e a solução de Chumbo II com concentração de 10,0 mgL<sup>-1</sup>, sendo a concentração final da solução medida por espectrofotometria de absorção atômica (EAA). Os resultados obtidos com a adsorção atômica mostraram que o polímero adsorvente apresentou uma capacidade adsorptiva para a retenção de íons Pb<sup>+2</sup>, removendo após 100 minutos 98,87% de Chumbo II da solução inicial. Sendo assim, o polímero LFRT pode vir a ser utilizado como um possível meio para remover metais pesados de efluentes agroindustriais.

**Palavras-chave:** Adsorção; Metais Pesados; Chumbo II; Polímeros; Lignina Reticulada.

**Study of adsorption of lead II in lignin modified from corn waste:** The use of heavy metals, especially in the industrial sector, has attracted attention for the impacts generated by the use of potentially toxic metals to the environment and public health. Adsorption is a process in which a substance (adsorbate) is physically or chemically attached to the surface of the adsorbent component and currently this process can be seen as an alternative to remove toxic metals from waste of agro-industrial sectors. This article aims to conduct a study about the adsorption of lead II (Pb II) on a modified natural polymer (lignin) obtained from corn stover. For the extraction of the lignin from lignocellulosic material, it was isolated by pulping with formic acid (CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) at 80% concentration, obtaining lignin formica (LFOR). LFOR already been crosslinked with hydrochloric acid (HCl) 37.0% to give the polymer adsorbent used in this study crosslinked lignin formica (LFRT). Adsorption tests were performed with different times of contact between adsorbent and the solution of 10.0 mgL<sup>-1</sup> lead II, and the final concentration of the solution was measured by atomic absorption spectrophotometry (AAS). The results which was obtained with atomic adsorption proved the adsorbent polymer show a capability to retain ions of lead II, removing after 100 minutes 98.87% of the heavy metal in the initial solution. Therefore, the polymer LFRT can be used as a possible means to remove heavy metal from agro-industrial effluents.

**Keywords:** Adsorption; Heavy Metals; Lead II. Polymers; Crosslinked Lignin.

Recebido: 09 de Dezembro de 2014; aceito: 29 de Janeiro de 2015, publicado: publicado: 24 de Março de 2015.

DOI: 10.14685/rebrapa.v6i1.186

### INTRODUÇÃO

A descontaminação dos recursos hídricos e a preservação de remanescentes naturais são reflexos de ações importantes como a redução

na geração de resíduos e efluentes, que muitas vezes apresentam em sua composição poluentes tóxicos como os metais pesados. Dentre as atividades que geram impactos ambientais de forma negativa, as referentes ao setor agrícola e

industrial são as que se destacam na geração de poluentes que ao alcançarem os corpos hídricos, o solo ou a atmosfera são incorporados aos vegetais e animais endêmicos, podendo vir a gerar graves intoxicações ao longo da cadeia alimentar, poluição ambiental e prejuízos à saúde pública (PEREIRA; EBECKEN, 2009).

Os tratamentos convencionais para a remoção de metais pesados envolvem uma série de processos físico-químicos de precipitação, de troca iônica, reações de oxidação/redução, filtração por membranas e osmose. A precipitação química, seguida pela sedimentação e filtração, é um dos tratamentos mais utilizados. Contudo esse método se mostra ineficiente, quando existe um grande volume de efluentes ou uma baixa concentração de metais pesados dissolvidos, e apresenta um baixo rendimento operacional e elevados custos dos procedimentos envolvidos (JIMENEZ; DAL BOSCO; CARVALHO, 2004).

A adsorção química é um método alternativo para a remoção de metais tóxicos de efluentes dos setores agroindustriais. Nesse processo, o material sobre o qual ocorre a adsorção é chamado de adsorvente e a substância que será adsorvida é chamada de adsorvato (PORPINO, 2009).

A vantagem do método adsorativo sobre os outros tratamentos alternativos é a baixa geração de resíduos e a fácil recuperação dos metais adsorvidos no final do processo, além da possibilidade de reutilização do adsorvente. (SPINELLI; LARANJEIRA; FÁVERE, 2005).

O grande impasse para a aplicação da adsorção está relacionado ao alto custo envolvido com os adsorventes e também muitos dos adsorventes utilizados não podem ser reutilizados e acabam se tornando outra forma de resíduo. Para a redução dos gastos e a ampliação da utilização do processo adsorativo pela indústria, fontes alternativas de adsorventes vêm sendo investigadas, como os biossorventes que apresentam uma boa eficiência e um baixo custo associado (TARLEY; ARRUDA, 2004).

Os biossorventes oriundos de produtos vegetais são constituídos basicamente por macromoléculas como substâncias húmicas, lignina, celulose, hemicelulose e proteínas, que

possuem sítios adsorvativos, tais como grupos carbonilas, carboxilas, aminas e hidroxilas, capazes de adsorverem as espécies metálicas por processos de troca iônica ou de complexação (NAGAH; HANAFIAH, 2008).

O emprego de biossorventes torna-se ainda mais relevante quando são derivados de resíduos agroindustriais, os quais dependendo do volume produzido se tornam um problema ambiental (MIMURA *et al.*, 2010). Neste sentido o resíduo da palha do milho pode vir a ser considerado um atrativo para pesquisas, visto que o Brasil ocupa o terceiro lugar em produção mundial do grão (EMBRAPA, 2013).

Já a lignina, é considerada a segunda matéria-prima natural mais abundante (GOSSELINK *et al.*, 2004) e também o polímero aromático natural com maior presença na terra (LORA; GLASSER, 2002).

Atualmente no cenário industrial a utilização da lignina é praticamente como fonte de energia a partir de sua queima. Porém tem havido um crescente interesse em desenvolvimentos de novas tecnologias e aplicações economicamente viáveis como a produção de resinas fenólicas, agente de superfície ativa, precursor para carvão ativado e como adsorvente (SUHAS; CARROT, 2007).

Dentro deste contexto, os objetivos deste trabalho foram o de realizar um estudo sobre a adsorção de Chumbo II (Pb II) em um polímero natural modificado (Lignina Fórmica Reticulada - LFRT) obtida a partir da palha de milho, bem como a obtenção da lignina a partir de materiais lignocelulósicos, a análise da solubilidade e caracterização do adsorvente adquirido e a avaliação da eficiência do processo adsorativo.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

### **Aquisição e pré-tratamento da amostra de palha de milho**

Para a obtenção e preparação do adsorvente adotou-se a metodologia proposta por Browning (1967), referente à extração e reticulação da lignina a partir de materiais lignocelulósicos. As amostras de palha de milho foram coletadas diretamente do solo após a colheita do grão, em fazendas da região rural de Campo Mourão que

adotam a técnica do plantio direto. Em seguida, aplicou-se um pré-tratamento físico onde 30,0 gramas (g) da palha de milho foram moídas com o auxílio de um moinho de facas (SP Labor modelo SP-32) em peneiras de tamanho de 100 mesh, e dessa forma, adquirindo partículas com aproximadamente 0,147 mm de diâmetro.

A palha de milho moída passou então por um processo de lavagem por 5 minutos com 3,0 litros de água destilada a temperatura ambiente, e a seguir, encaminhada para um processo de remoção dos extrativos solúveis em solventes, utilizando-se primeiramente o n-hexano (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>), o etanol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O) e finalizando com a água (H<sub>2</sub>O). Todos os processos extrativos ocorreram em um extrator Soxhlet (Laborchemiker capacidade de 1,0 L), até que o solvente ficasse incolor, sendo reservados 12 horas para o n-hexano, 24 horas para o álcool e 80 horas para água (BROWNING, 1967). A polpa resultante deste processo passou por um dessecador até a evaporação completa dos solventes.

### **Extração da lignina por polpação com ácido fórmico**

No experimento de polpação foi utilizada uma proporção de 10,0 gramas de bagaço (obtido após a retirada dos extrativos) e 115,0 mL de ácido fórmico (CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 80,0%. A extração da lignina foi realizada em balão de fundo redondo acoplado com manta aquecedora e refluxador, utilizando-se como ativador (catalisador) ácido clorídrico (HCl) em quantidade de 1% em relação à quantidade total da mistura reacional, o qual foi adicionado após a mistura ter alcançado a temperatura de refluxo, aproximadamente 108°C. Após a adição do HCl a reação processou-se por 3 horas (BROWNING, 1967).

Por fim, filtrou-se a mistura reacional em um funil de Buchner (Unilab em porcelana cap.100 ml e diâm.70 mm) com papel de filtro qualitativo (Macherey-Nagel modelo MN 640), separando-se a polpa do licor. Em seguida lavou-se a polpa com ácido fórmico (80,0%), para retirar a lignina que, por ventura, manteve-se aderida nas fibras da polpa. O filtrado

resultante desta etapa foi reservado para a obtenção da lignina fórmica (LFOR).

### **Obtenção da lignina fórmica (LFOR)**

O licor resultante foi então concentrado em um rotaevaporador (IKA modelo RV control), por 50 minutos, até a obtenção de um líquido viscoso, que posteriormente foi adicionado gota a gota em um béquer sob agitação magnética (Kasvi modelo K40-1810H) contendo 0,9 L de água destilada à temperatura ambiente. Como a LFOR é insolúvel em água, esta precipita-se ao final do processo.

A lignina precipitada foi filtrada em filtro de papel qualitativo e centrifugada a 5000 rotações (Kasvi modelo K14-1215) e em seguida, lavada com 1,0 L de água destilada e deionizada até pH neutro. O material centrifugado foi seco em estufa (Marconi modelo MA035) à 60,0°C por 24 horas. Por fim, a lignina fórmica adquirida neste processo foi moída, pesada e reservada para posterior análise e obtenção da lignina fórmica reticulada (LFRT).

### **Reação de reticulação da lignina fórmica e aquisição da lignina fórmica reticulada**

Para a aquisição da LFRT, a lignina fórmica obtida anteriormente foi dissolvida em uma solução reagente de 10,0 mL de formaldeído 40,0% com 5,0 mL de ácido clorídrico (HCl) 37,0%, mantida sob refluxo durante 30 minutos em balão de fundo chato sob agitação magnética e aquecimento (Kasvi modelo K40-1810H) até o ponto de ebulição da mistura (BROWNING, 1967). A seguir filtrou-se a lignina fórmica reticulada em funil de vidro sintetizado de porosidade 40-60 µm (SP Labor). Por fim, secou-se a LFRT em estufa (Marconi modelo MA035) à 60,0°C por 24 horas, até a nula variação no peso da amostra.

### **Teste de solubilidade e caracterização da lignina fórmica e lignina fórmica reticulada**

Para o teste de solubilidade das amostras de LFOR e LFRT foram testadas com soluções de diferentes pHs (4,5 e 5,8) em uma proporção de 50,0 mg de material para 25,0 mL de solução

aquosa, sendo estes pHs ajustados com soluções de ácido clorídrico (HCl) a  $0,1 \text{ molL}^{-1}$ .

Posteriormente mediu-se em espectrofotômetro de ultravioleta-visível (Aparelho Shimadzu modelo UV-3600) a absorvância da luz ultravioleta (UV) no comprimento de onda de 280 nanômetros (nm), característico para as ligninas (CONSOLIN-FILHO, 2003).

As amostras obtidas foram também caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho (IV) por transformada de Fourier - FTIR (Aparelho Shimadzu modelo IRAffinity – 1S), onde utilizou-se a técnica de pastilha de KBr, na proporção de aproximadamente 1,0 mg de lignina para 100,0 mg de KBr, sendo o material submetido a vácuo e pressão de  $5,0 \text{ Kg/cm}^2$ .

### Estudo da adsorção entre adsorvente e adsorvato

Para o estudo da adsorção do Chumbo II pela LFRT preparou-se em laboratório uma solução de  $10,0 \text{ mgL}^{-1}$  do metal pesado. Os testes adsorptivos foram realizados mantendo-se a massa inicial de adsorvente, concentração inicial de íons  $\text{Pb}^{+2}$  e pH da solução constante e variando-se apenas o tempo de contato entre os materiais e a solução.

A adsorção processou-se em recipientes plásticos esterilizados a temperatura ambiente (aproximadamente  $25,0^\circ\text{C}$ ) e pH aquoso (aproximadamente 6,5), com uma proporção de 25,0 mL da solução de Chumbo II e 0,05 g (50,0 mg) do adsorvente.

Foram realizados testes adsorptivos com o polímero (LFRT) e com a palha de milho obtida após a remoção dos extrativos. Optou-se em realizar a adsorção com a palha de milho para comparar a eficiência e o poder de adsorção da lignina fórmica reticulada.

Os recipientes plásticos foram agitados manualmente três vezes ao dia para homogeneização das amostras e retirados em intervalos de tempo específicos, de 15 e 30 minutos e de 1, 3, 6, 12, 24 e 48 horas, a seguir o conteúdo foi filtrado para a separação do adsorvente da solução de metal pesado. A LFRT filtrada foi seca em estufa (Marconi modelo

MA035) à  $55,0^\circ\text{C}$  por 24 horas até a perda total da umidade.

A concentração final de Chumbo II nas soluções sobrenadantes foi determinado por espectrofotometria de absorção atômica (EAA) utilizando-se o instrumento Perkin Elmer modelo AAAnalyst 200. Com isso, pode-se quantificar a eficiência da adsorção do  $\text{Pb}^{2+}$  na LFRT e estimar o tempo de saturação do sistema adsorptivo.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

### Análise do rendimento da amostra de lignina fórmica reticulada

A Tabela 1 apresenta a remoção dos extrativos na etapa de pré-tratamento da amostra da palha de milho, assim como a quantidade e porcentagem de extrativos retirados em cada solvente utilizado.

Pode-se observar que ao final do processo houve uma redução de 9,0448 g na massa total da amostra representando 30,15% de extração de substâncias indesejáveis. A extração com água foi a que apresentou o melhor resultado, tendo extraído 6,8835 g em relação à massa resultante da extração anterior, indicando que a maior parte das substâncias eram polares, logo, solúveis neste meio.

Para Consolin-Filho (2003) o processo de remoção de extrativos do material adsorvente é uma etapa importante quando se pretende adsorver metais pesados em solução aquosa, principalmente pela extração da hemicelulose que é solúvel em água, e se não for devidamente removida pode, no momento da adsorção, solubilizar na solução e interagir com os íons do metal pesado complexando-o, e dessa forma, comprometendo o resultado final da adsorção.

Ao final de todo o processo de obtenção e reticulação da LFRT, o rendimento obtido foi de 8,36%, aproximadamente 0,836 gramas de LFRT em relação as 10,0 g iniciais da palha de milho após a remoção dos extrativos. Resultados semelhantes foram também registrados por Fukushima *et al.* (2000) ao extraírem a lignina brometo de acetila (LBrAc) da parede celular de plantas forrageiras em

diferentes estágios de maturidade, obtendo um rendimento variando entre 1,1 a 25,6%.

**Tabela 1** – Massa em gramas (g) e porcentagem (%) da amostra de palha de milho antes e após as extrações na etapa de pré-tratamento.

Amostra de Palha de milho	Massa da amostra (g)	Porcentagem de extrativos removidos (%)
Amostra inicial, antes da extração	30,00	0,00
Após a extração com n-hexano (C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> )	29,42	1,93
Após a extração com álcool etílico (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O)	27,84	7,21
Após a extração com água (H <sub>2</sub> O)	20,95	30,15

O rendimento observado neste estudo pode ter ocorrido devido a utilização de um ácido mineral (Ácido Clorídrico) como catalisador na extração da LFOR. De acordo com Balogh, Curvelo e Groote (1989) o rendimento também apresentou uma melhora, indo para a faixa de 1,1 a 24,4%, quando a extração da lignina a partir do Pinus foi catalisada por um ácido mineral.

#### Análise da solubilidade da LFOR e da LFRT com auxílio da espectroscopia de ultravioleta/visível

Por apresentar uma natureza aromática, a lignina absorve fortemente na região do ultravioleta, sendo os espectros de diferentes preparações geralmente muito semelhantes. Um espectro típico deste componente apresenta picos de absorção em torno de 280 nanômetros (nm), devido à presença de grupos fenólicos não

condensados na estrutura da molécula, havendo também um segundo máximo ocorrendo na faixa entre 200 e 215 nm (FENGEL; WEGENER, 1984).

Diante disso, foram realizados testes de solubilidade das amostras de LFOR e LFRT em solução aquosa de ácido clorídrico (0,1 molL<sup>-1</sup>), nos pHs 4,5 e 5,8, medindo a absorbância da solução na região do ultravioleta (UV) no comprimento específico de 280 nm apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2** – Resultados de absorbâncias da solução em contato com as amostras de lignina ( $\lambda = 280$  nm).

Palha de Milho Absorb. $\lambda = 280$ nm	pH=4,5		pH=5,8	
	LFOR	LFRT	LFOR	LFRT
	1,619	0,055	2,092	0,059

Os valores obtidos indicaram que a lignina fórmica reticulada apresentou uma menor absorbância da luz ultravioleta, no comprimento de onda de 280 nm, o que indica que esta amostra foi menos solúvel nos meios estudados.

A pequena solubilidade da LFRT pode estar relacionada à incorporação de grupos metílicos (-CH<sub>2</sub>) na molécula de lignina após a reação de reticulação com o formaldeído, pois para Consolin-Filho (2003) a introdução de grupos metílicos aos anéis aromáticos na molécula, provoca uma compactação na estrutura da mesma e um impedimento estérico na ação da água sobre esta.

Em um estudo para estimar os teores de lignina na parede celular de culturas de aveia em diferentes estágios de maturação, Lacerda (2001) encontrou valores de absorbância da luz ultravioleta na faixa entre 0,846 a 1,066 para o comprimento de onda de 280 nm.

Já Marabezi (2009), analisou a absorbância na região do UV da lignina da palha e bagaço da

cana-de-açúcar, assim como a lignina do *Pinus taeda* (Pinus) e *Eucalyptus grandis* (Eucalipto), em solução de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) com diferentes concentrações, encontrando valores que variaram entre 0,11 a 0,77 para o comprimento de onda específico das ligninas.

Com isso, os valores obtidos no estudo comprovam que a reticulação sofrida pela LFOR durante o tratamento químico foi efetiva, tornando a LFRT mais insolúvel em água, o que é relevante, pois como trabalhamos em meio aquoso para os estudos de adsorção de Pb<sup>2+</sup> o adsorvente utilizado deve apresentar-se pouco solúvel neste meio.

### Análise da caracterização da lignina fórmica e da lignina fórmica reticulada

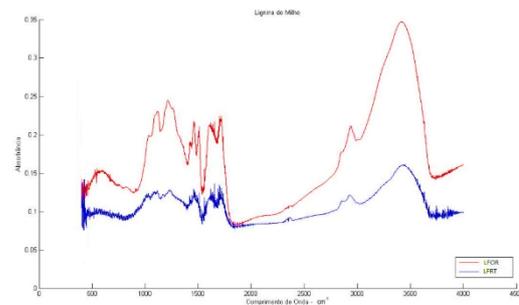
As amostras de LFOR e LFRT foram também caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho (IV) gerando espectros de absorvância do IV por número de onda, sendo assim possível uma verificação da mudança estrutural sofrida pela lignina fórmica reticulada devido à introdução de novas funções (Figura 1).

Partindo da análise do espectro de infravermelho obtido as principais bandas de grupos funcionais encontradas foram:

- 1266 cm<sup>-1</sup> - Vibração do anel guaiacílico com contribuição do estiramento de C=O;
- 1326 cm<sup>-1</sup> - Vibração do anel siringílico com contribuição do estiramento C–O e de estruturas condensadas;
- 1423 cm<sup>-1</sup> – Vibração do anel aromático combinado com deformação C–H no plano;
- 1460 cm<sup>-1</sup> – Deformação C–H assimétrica, em CH<sub>3</sub> e CH<sub>2</sub>;
- 1512 cm<sup>-1</sup> - Vibração do esqueleto (anel) aromático;
- 1600 – 1740 cm<sup>-1</sup> - Sugere a existência de carbonila de éster, de cetona não

conjugada, de carbonila cetônica e ou aldeídica conjugada;

- 2920 cm<sup>-1</sup> - Deformação axial (estiramento) de C–H de metila;
- 3450 cm<sup>-1</sup> - Larga deformação axial (estiramento) de O–H.



**Figura 1-** Espectro de infravermelho da LFOR e da LFRT.

Dentre as absorções de IV mais frequentes em ligninas as bandas referentes a estiramentos O–H, C–H e C=O (1600 cm<sup>-1</sup>), as bandas vibracionais do anel aromático (1500 cm<sup>-1</sup>) e a deformação C–H assimétrica (1460 cm<sup>-1</sup>), são comumente utilizadas para comparação entre ligninas. Estas bandas também são empregadas para classificar este componente em função do padrão siringila (GS) atribuído a 1600 cm<sup>-1</sup>, hidroxifenila-guaiacila-siringila (HGS) atribuído a 1510 cm<sup>-1</sup> e guaiacila (G) atribuído a 1460 cm<sup>-1</sup> (LIN; DENCE, 1992).

Com isso, observando o espectro obtido pode-se verificar que as bandas em 1600 cm<sup>-1</sup> apresentaram maiores valores de absorvância, indicando que a LFRT possui maior quantidade de unidades siringila que a LFOR. Para Marabezi (2009) essas intensidades de absorção podem ser influenciadas pela presença de grupos C=O, íons carboxilato e carboidratos, pois esses compostos tendem a elevar a intensidade das bandas de 1600 cm<sup>-1</sup>.

A unidade siringila é derivada do álcool sinapílico, umas das unidades precursoras das ligninas juntamente com o álcool coniferílico e o álcool *p*-cumarílico. O que difere a estrutura

da lignina de uma espécie vegetal para outra é o tipo de unidade precursora presente (FENGEL e WEGNER, 1984). As ligninas siringilas possuem um grupo metóxi em ambas as posições de C3 e do C5 do anel aromático e por isso são menos condensadas e mais susceptíveis à conversão química e biológica (CANETTI, 2004).

Outra comprovação da presença de novas bandas na molécula de LFRT são os picos referentes ao estiramento O–H ( $3460-3400\text{ cm}^{-1}$ ) e ao estiramento CH de grupos metila e/ou metileno simétrico e assimétrico ( $3000-2842\text{ cm}^{-1}$ ), que segundo Fengel e Wegener (1984) indicam a incorporação de grupos de hidroxilas (–OH) ligados a carbonos saturados ou álcoois e de grupos metílicos (–CH<sub>2</sub>), na reação de reticulação da lignina fórmica.

Os grupos funcionais adicionados nos tratamentos químicos são os responsáveis pela adsorção do Chumbo II na superfície da LFRT, por meio de forças eletrostáticas, uma vez que estes grupamentos possuem elétrons livres e, portanto, grande capacidade de adsorção (CONSOLIN-FILHO, 2003).

#### **Análise da adsorção entre os adsorventes (LFRT e Palha de Milho) e adsorvato (Chumbo II)**

A concentração final das soluções após os testes adsorptivos foi medida por espectroscopia de absorção atômica, e quantidade adsorvida (QA) pela lignina fórmica reticulada foi expressa em grama de metal pesado por grama de material ( $\text{gg}^{-1}$ ) e os valores de adsorção nos primeiros minutos de contatos entre adsorvente e adsorvato estão descritos na Tabela 1.

Pelos dados obtidos pode-se observar que a LFRT apresentou valores superiores de adsorção se comparada com a palha de milho. Houve uma rápida adsorção no início do processo com uma queda na concentração do Chumbo II para menos de  $1,0\text{ mg L}^{-1}$  antes dos 15 minutos iniciais de contato com ambos os adsorventes, mas a LFRT apresentou uma vantagem de 2,49 % em relação a palha de milho.

**Tabela 3** – Adsorção de  $\text{Pb}^{+2}$  na palha de milho e na LFRT após 15 minutos de contato entre os componentes.

	<b>Palha de Milho</b>	<b>LFRT</b>
<b>Concentração Final (<math>\text{mgL}^{-1}</math>)</b>	0,399	0,150
<b>Concentração Adsorvida (<math>\text{mgL}^{-1}</math>)</b>	9,601	9,850
<b>Porcentagem Adsorvida (%)</b>	96,01	98,50
<b>Quantidade Adsorvida (<math>\text{gg}^{-1}</math>)</b>	0,192	0,197

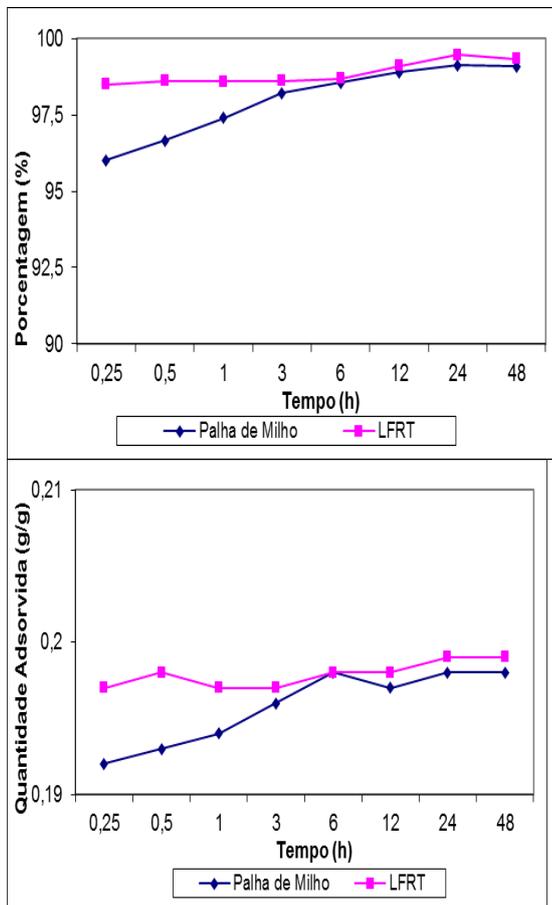
Em se tratando da eficiência, a LFRT apresentou uma média de 98,87% na redução da concentração inicial do metal pesado. Já em relação a quantidade adsorvida (QA), também houve uma vantagem para a LFRT em relação a palha de milho, com a primeira apresentando uma média de  $0,198\text{ gg}^{-1}$  de metal adsorvido enquanto que a palha de milho teve uma média de  $0,172\text{ gg}^{-1}$  (Figura 2).

Estudando a modificação da celulose e do bagaço de cana para a adsorção de Chumbo (Pb), Junior (2007) encontrou um tempo necessário para a saturação da adsorção do metal pesado após 20 minutos. Em se tratando da Quantidade Adsorvida o autor obteve uma média de  $0,183\text{ gg}^{-1}$  de metal adsorvido por grama do material.

Já Pino (2005) em um estudo da biossorção do Cádmiio em pó de casca de coco (*Cocos nucifera L.*) verificou que o tempo necessário para que haja a saturação do sistema foi de aproximadamente 5 minutos. O autor também obteve uma queda significativa na concentração final da solução, passando de  $80,0\text{ ppm}$  de  $\text{Cd}^{2+}$  para  $5,1\text{ ppm}$  após os 15 minutos iniciais de contato entre os componentes, bem como uma eficiência de 99,0% no processo de remoção em soluções com concentrações de  $20,0\text{ ppm}$  de cádmio.

A alta capacidade de adsorção observada nos minutos iniciais, além de se apresentar vantajoso para o processo como um todo é considerado como um indicador de que a

adsorção do metal pesado pela adsorvente seja um processo controlado mais por reações químicas do que por um processo de difusão (LOUKIDOU *et al.*, 2004).



**Figura 2-** Adsorção do Chumbo II nos adsorventes estudados em relação ao tempo de contato entre os componentes e porcentagem adsorvida.

## CONCLUSÕES

O rendimento observado com o tratamento ácido para extração da lignina fórmica de 8,36% se mostrou condizente com a literatura, consolidando a prática citada por alguns autores, da utilização de ácidos minerais na extração de componentes celulósicos.

Os resultados obtidos com as espectroscopias nas regiões do ultravioleta e do infravermelho comprovaram que a reação de reticulação da LFOR com formaldeído foi efetiva, pois a LFRT apresentou baixos índices de solubilidade e características diferentes nos testes analisados.

O estudo de adsorção de  $Pb^{+2}$  com a LFRT e a palha de milho mostrou que o tempo necessário para que haja a saturação do sistema adsorvente foi inferior a 100 minutos, mas a LFRT apresentou vantagens sobre a palha de milho quanto a porcentagem média adsorvida, e quanto a quantidade média adsorvida de metal pesado por grama de material adsorvente.

A eficiência apresentada pela LFRT foi de 98,87% na redução da concentração inicial do metal pesado, enquanto que a capacidade máxima de adsorção foi de 0,198 gramas de Chumbo II por grama do polímero. Sendo assim, embora haja necessidade de estudos mais aprofundados, a LFRT mostrou-se um adsorvente com um potencial significativo de adsorção no tratamento de efluentes contendo metais pesados.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Campo Mourão pela estrutura oferecida, a Fundação Araucária e o CNPq pelo apoio concedido e também a todos que contribuíram direta e indiretamente para a realização do estudo.

## REFERÊNCIAS

- BALOGH, D. T.; CURVELO, A. A. S.; GROOTE, R. A. M. C. Solvent effect on organosolv lignin from *Pinus caribaea hondurensis*. In: Brazilian Symposium on The Chemistry of Lignins And Other Wood Components. São Carlos, Brasil: **Anais I**, p.313-320, 1989.
- BROWING, Bertie L. Methods of Wood Chemistry. **Revista Intercience Publishers**, vol. 2, p. 726-727, 1967.
- CANETTIERI, E. V. **Obtenção dos parâmetros e estudo cinético da hidrólise ácida dos resíduos florestais de eucalipto**. 146 f. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2004.

- CONSOLIN-FILHO, Nelson. **Desenvolvimento de Novos Materiais para a Detecção de Pesticidas**. 128 f. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.
- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Embrapa Milho e Sorgo – Cultivo do Milho**. Disponível em: <[http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Milho/CultivodoMilho\\_2e](http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Milho/CultivodoMilho_2e)>. Acessado em: 19 dez. 2013.
- FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions**. New York (NY): Walter de Gruyter, 1984.
- FUKUSHIMA, R. S.; GARIPPO, G.; HABITANTE, A. M. Q. B.; LACERDA, R. S. Extração de Lignina e Emprego da Mesma em Curvas de Calibração para a Mensuração da Lignina em Produtos Vegetais. **Revista Brasileira de zootecnia**, v. 29, n. 5, p. 1302-1311, 2000.
- GOSELINK, R. J. A.; DE JONG, E.; GURAN, B.; ABACHERLI, A. Coordination network for lignina - standardisation, production and applications adapted to market requirements (EUROLIGNIN). **Industrial Crops and Products**. v. 20, p. 121–129, 2004.
- JIMENEZ, R. S.; DAL BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. Remoção de Metais Pesados de Efluentes Aquosos Pela Zeólita Natural Escolécita – Influência Da Temperatura e do Ph na Adsorção em Sistemas Monoelementares. **Revista Química Nova**, v. 27, n. 5, p.734-738, 2004.
- JUNIOR, O. K. **Modificação Química do Bagaço de Cana e Celulose Usando Anidrido do Edta. Uso Destes Materiais na Adsorção de Metais Pesados em Solução Aquosa**. 128 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2007.
- LACERDA, R. S. **Teores de Lignina Estimados Através do Método Espectrofotométrico “Lignina Solúvel em Brometo de Acetila” de Alguns Cultivares de Aveia**. 93 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2001.
- LIN, S. Y.; DENCE, C. W. **Methods in Lignin Chemistry**. New York (NY): Springer-Verlag, 1992. Ed 1.
- LORA, J. H.; GLASSER, W. G. Recent industrial applications of lignin: A sustainable alternative to nonrenewable materials. **Journal of Polymers and the Environment**. v. 10, p. 39–48, 2002.
- LOUKIDOU, M. X.; ZOUBOULIS, A. I.; KARAPANTSIOS, T. D.; MATIS, K. A. Equilibrium and kinetic modeling of chromium (VI) biosorption by *Aeromonas caviae*. **Journal Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 242, n. 2, p. 93-104, 2004.
- MARABEZI, K. **Estudo Sistemático das Reações Envolvidas na Determinação dos Teores de Lignina e Holocelulose em Amostras de Bagaço e Palha de Cana-de-Açúcar**. 158 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
- MIMURA, A. M. S.; VIEIRA, T. V. A.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Aplicação da Casca de Arroz na Adsorção dos Íons  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  e  $\text{Zn}^{+2}$ . **Química Nova**, v. 33, p. 1279-1284, 2010.
- NGAH, W. S. W.; HANAFIAH, M. A. K. M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 3935-3948, 2008.
- PEREIRA, G. C.; EBECKEN, N. F. F. Knowledge discovering for coastal waters classification. **Expert Systems with Applications**, v. 36, n. 4, p. 8604-8609, 2010.
- PINO, G. A. H. **Biossorção de Metais Pesados Utilizando Pó de Casca de Coco Verde (*Cocos nucifera*)**. 113 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2005.

PORPINO, K. K. P. **Biossorção de ferro (II) por casca de caranguejo *ucides cordatus***. 85 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

SUHAS, P. J. M. C.; CARROTT, M. M. L. R. Lignin – from natural adsorbent to activated carbon: A review, **Bioresource Technology**, v. 98, p. 2301- 2312, 2007.

SPINELLI, V. A.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. Cinética e Equilíbrio de Adsorção dos Oxiânions Cr (VI), Mo (VI) e Se (VI) pelo Sal Amônio Quaternário e Quitosana. **Polímeros: Ciência e tecnologia**, v. 15, n. 3, p. 218-223, 2005.

TARLEY, C. R. T.; ARRUDA, M. A. Z. Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterisation and application for removal of metals from aqueous effluents. **Chemosphere**, v. 54, p. 987-995, 2004.