



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E
PESQUISA COORDENAÇÃO DE
PESQUISA



Discente: IRIS AMANDA ALVES SILVA

Orientador: LUCIANE PIMENTA CRUZ ROMAO

Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica – PIBIC

**SÍNTESE E AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DE
UMA MATRIZ ADSORVENTE HÍBRIDA MAGNÉTICA USANDO
AGUAPÉ E SEU BIOCÁRVÃO NA REMEDIAÇÃO DE CÁDMIO E
CHUMBO.**

Área de Conhecimento: Ciências exatas

Subárea do conhecimento: Química analítica

Especialidade do conhecimento: Química ambiental

1. Introdução

A água tem fundamental importância para a manutenção da vida no planeta. Na sociedade atual, a água passou a ser vista como recurso hídrico e não mais como um bem natural. O uso indiscriminado e a poluição por fatores antrópicos têm reduzido a disponibilidade desse recurso e provocado danos ambientais imensuráveis [1].

O descarte de águas residuárias contendo metais e compostos orgânicos tóxicos, sem um tratamento adequado, tornou-se um cenário com potencial risco de contaminação dos solos e recursos hídricos, com danos irreparáveis aos ecossistemas [2]. Vários poluentes contendo metais são liberados para os ambientes terrestres e aquáticos devido ao rápido crescimento populacional, desenvolvimento da economia, indústrias, operações de mineração, eliminação de resíduos e aplicação extensiva de pesticidas e fertilizantes químicos na agricultura [3].

Dentre os diversos metais que são descartados no meio ambiente destacam-se Cádmio, Níquel, Cromo e Chumbo. O Cádmio é introduzido nas águas superficiais pelos efluentes de mineração, metalurgia, galvanoplastia, fotografia, produção de pilhas alcalinas e atividades agrícolas [4], [5]. A exposição prolongada a níveis elevados de Cádmio pode causar câncer e danos ao sistema cardiovascular, ossos e rins [6]. A OMS (Organização Mundial da Saúde) estipulou que a concentração máxima de Cádmio em água para consumo humano não deve exceder $0,001 \text{ mg L}^{-1}$ [6], porém no Brasil o Ministério da Saúde estabelece que sua concentração não deve ser superior a $0,005 \text{ mg L}^{-1}$ [7].

O Chumbo é o metal tóxico mais frequentemente encontrado no meio ambiente [8], resultado do rápido desenvolvimento da indústria e da tecnologia. Os íons Chumbo são liberados no meio ambiente durante a produção, uso e descarte de celulares, monitores, televisores e computadores [9]. Esse metal provoca danos fisiológicos aos rins, sistema nervoso, sistema reprodutivo, fígado e cérebro em exposições agudas, enquanto que para exposições crônicas podem levar a esterilidade, abortos e cânceres [10]. A OMS estipulou que a concentração máxima de Chumbo em água para consumo humano não deve exceder $0,001 \text{ mg L}^{-1}$ [6], entretanto o Ministério da Saúde brasileiro afirma que essa concentração não deve ultrapassar $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ [7].

Mesmo em baixas concentrações os metais podem contaminar a fauna aquática e por fim, o homem, que se encontra no topo da cadeia alimentar [11], por não serem

biodegradáveis e serem bioacumulativos. Assim, há uma busca constante por tratamentos eficientes, eco-amigáveis e de baixo custo para remediar os efluentes industriais [12].

Sabendo-se que é imprescindível a produção de tecnologias eficientes para tratar os efluentes industriais, uma forma promissora é fazer uso de adsorventes híbridos magnéticos, e sempre que possível sintetizados usando materiais alternativos [13], como por exemplo, as biomassas, especialmente as que provocam danos econômicos e ambientais. Neste caso, aplicam-se os princípios do desenvolvimento sustentável ao retirar resíduos do meio ambiente dando-lhes um destino nobre e valor agregado.

Analisando as tecnologias de fontes energéticas alternativas renováveis, já suficientemente maduras para serem empregadas comercialmente, destacam-se as biomassas [14]. O termo biomassa diz respeito à fração biodegradável de materiais como resíduos agrícolas (incluindo os animais e vegetais), resíduos florestais, industriais e aquáticos [14]. As biomassas são fontes abundantes de carbono renovável que podem ajudar a mitigar a dependência dos combustíveis fósseis e as emissões de gases de efeito estufa [15]. Quando as biomassas são utilizadas como materiais sorventes, o processo de sorção pode ser chamado também de biossorção [16].

Entre as várias vantagens do uso de biossorventes, comparadas às técnicas convencionais de tratamento de efluentes, estão: baixo custo, levando-se em conta que muitos desses materiais são resíduos abundantes e até mesmo inconvenientes para os locais onde são gerados; recuperação dos íons metálicos e sua reinserção na cadeia produtiva e a possibilidade de regeneração, já que muitos biossorventes podem ser reutilizados após a recuperação dos íons metálicos [16].

Os biossorventes são constituídos principalmente por lignina, celulose, hemicelulose, proteínas e pectina [17], essas estruturas apresentam grupos funcionais, especialmente os oxigenados que podem atuar como sítios de adsorção. Dentre as biomassas destaca-se a aguapé, uma espécie originária do Brasil, considerada uma das plantas mais reprodutivas do mundo, dobrando de tamanho em 6 (seis) dias, também é conhecida pelas suas habilidades de retenção de poluentes da água [18, 19] e devido a sua alta taxa de reprodução, interfere na navegação, irrigação e captação de água.

Pesquisas estão sendo realizadas utilizando biomassas lignocelulósicas, a exemplo da aguapé, como agente de adsorção e fitorremediador de áreas impactadas com metais [20]. Mas recentemente, tem-se estudado a possibilidade de utiliza-la na síntese de materiais híbridos com propriedades magnéticas.

O controle do aguapé é absolutamente necessário [21], [22]. No entanto, a gestão de uma espécie exótica invasora exige planejamento, porque o montante investido no controle e manejo destas espécies é elevado. Neste contexto, levantamentos realizados nos Estados Unidos da América, Reino Unido, Austrália, África do Sul, Índia e Brasil evidenciam que as perdas econômicas anuais decorrentes do tratamento dos ecossistemas que são infectados por essas plantas invasoras ultrapassam os 336 bilhões de dólares [23]. De acordo com dados contidos na Resolução CONABIO nº 05, de 21 de outubro de 2009 [24], que dispõe sobre a estratégia nacional sobre espécies exóticas invasoras, estima-se que no Brasil o custo com medidas de controle pode ultrapassar os US\$ 100 bilhões anuais.

As técnicas utilizadas para controle devem ser seguras para os seres humanos e para o meio ambiente. Visando mitigar os problemas associados à proliferação, dentre as diversas metodologias existentes para controlar e/ou eliminar a presença da Aguapé, destacam-se os métodos químicos (aplicação de herbicidas) [25], [26], métodos de controle biológicos [27], [28] e métodos de remoção física. Contudo, cada um destes métodos apresentam suas limitações e são caros, surgindo assim à necessidade de desenvolver um método economicamente viável e sustentável que além de prover a retirada dessas plantas, desenvolva formas de utiliza-las na cadeia produtiva, gerando assim um valor agregado.

Uma alternativa promissora é a utilização dessas plantas como adsorventes de contaminantes, tanto orgânicos como inorgânicos, as quais podem ser usadas *in natura* ou como biocarvão ou biochar, após processo de pirólise e também podem ser usados na síntese de materiais híbridos [28].

Biocarvão é o produto rico em carbono obtido quando a biomassa é aquecida sob condições de pouco ou nenhum oxigênio disponível, ou seja, biocarvão é produzido por decomposição térmica da matéria orgânica sob condições limitadas de oxigênio (O₂), e à temperaturas relativamente baixas [29, 30]. Em virtude da sua grande área superficial, e fração não carbonizada, o biocarvão mostra-se um adsorvente muito eficaz na remoção de contaminantes de solo e água [28, 31].

Segundo Reddy & Yun 2016 [32], um adsorvente ideal para aplicação comercial deve possuir as seguintes características: (i) alto desempenho, (ii) rápida remoção, (iii) baixo custo, (iv) ambientalmente não-tóxico, (v) capacidade de reutilização/regeneração, e (vi) facilidade de separação. Existem vários trabalhos evidenciando a potencialidade da utilização de diferentes biomassas *in natura* e de seus

biocarvões na remediação ambiental. Porém, esses materiais apresentam ainda uma limitação técnica, que é o procedimento adotado para a realização efetiva da separação dos adsorventes a partir de solução aquosa, quando aplicados em dimensões reais, uma vez que a recuperação do adsorvente não biodegradável, após adsorção, é essencial para que os problemas de poluição secundária sejam evitados. Para muitos pesquisadores essa separação é considerada o principal desafio tecnológico na remediação ambiental [32].

Os processos baseados em adsorventes magnéticos [33, 34, 35] têm sido uma das opções estudada em função da sua versatilidade. Os adsorventes magnéticos são materiais contendo sítios ativos com propriedades adsorptivas [36, 37, 38]. A grande vantagem dessa tecnologia é a combinação das técnicas de separação química e magnética em um único processo, simples e compacto, de baixo custo operacional e geração mínima de resíduos secundários [36, 37, 38].

Devido aos sítios ativos, eles são capazes de reter espécies químicas ou biológicas por fenômenos de adsorção e são facilmente retirados do efluente por aplicação de campo magnético devido às suas propriedades magnéticas, dispensando o uso de sistema de filtração ou centrifugação, normalmente utilizados nos processos de separação sólido-líquido [33, 34, 35].

A ferrita ou magnetita é a principal estrutura utilizada na síntese de materiais híbridos com propriedades magnéticas, em função de suas excelentes propriedades magnéticas e biocompatibilidade [39]. Dentre as diversas ferritas, destaca-se a ferrita de cobalto por apresentar notáveis propriedades magnéticas e elétricas, além de estabilidade química [40]. Para fazer uso total da tecnologia de adsorção magnética, os suportes magnéticos devem apresentar forte resposta magnética e grupos funcionais capazes de interagir com os poluentes e, naturalmente, não apresentar toxicidade [41].

Nesse contexto, os materiais híbridos magnéticos são constituídos por uma fase orgânica e inorgânica e constitui uma alternativa à produção de novos materiais multifuncionais, com uma larga faixa de aplicações [42], principalmente quando a fase orgânica é uma biomassa que representa um passivo ambiental.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho propõe sintetizar uma matriz adsorvente híbrida magnética usando aguapé para compor a fase orgânica e comparar sua eficiência adsorvente com a aguapé *in natura* e o seu biocarvão na remediação de Cádmio e Chumbo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Coletar e realizar o pré-tratamento da biomassa;
- Sintetizar o material híbrido utilizando aguapé *in natura*;
- Caracterizar a aguapé *in natura*, seu biocarvão e o material híbrido obtido, empregando as técnicas de Difractometria de raios X (DRX), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) e área superficial;
- Avaliar a influência do pH na capacidade adsorvente da aguapé *in natura*, do seu biocarvão e do material híbrido magnético na adsorção de Cádmio e Chumbo;
- Realizar estudos cinéticos e determinação das isotermas de adsorção para os referidos materiais;
- Realizar ensaios de adsorção em amostra real utilizando o material híbrido magnético;
- Realizar ciclos de adsorção, reutilizando o material adsorvente.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 COLETA E PRÉ-TRATAMENTO DA BIOMASSA

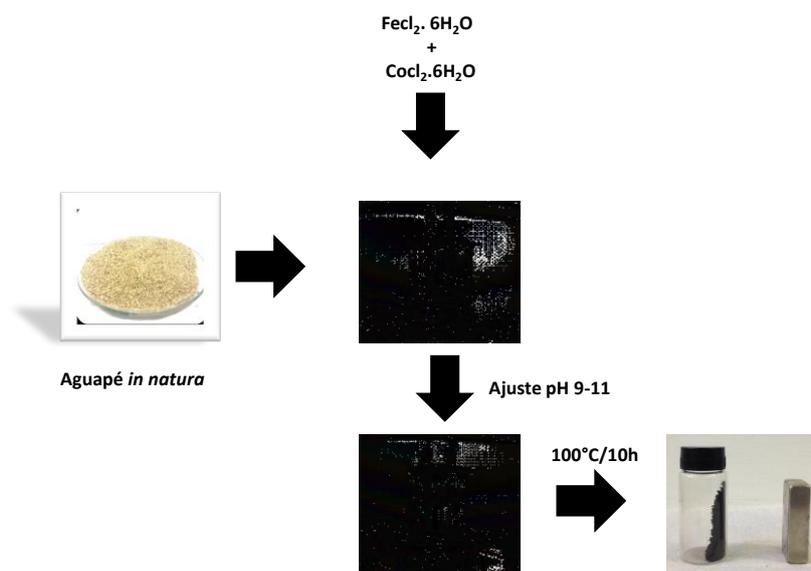
A planta Aguapé (*Eichhornia crassipes*) foi coletada no Açude Macela, localizado na cidade de Itabaiana, Sergipe. Na coleta, a touceira da planta foi suspensa até a superfície, e as raízes foram removidas e descartadas, no presente estudo foi utilizado apenas as folhas e caules. As mesmas foram secas a temperatura ambiente e posteriormente, trituradas usando moinho de facas, com o objetivo de obter um tamanho de partícula uniforme e mais homogênea. O biocarvão foi obtido a partir da pirólise em reator forno rotativo FRO1100 a temperatura de 400°C durante uma hora sob fluxo de 4 L min⁻¹ de nitrogênio.

3.2 SÍNTESE DA MATRIZ ADSORVENTE HÍBRIDA

O adsorvente híbrido magnético foi preparado usando 6,0 g de *aguapé in natura*, 10,1 g de cloreto férrico e 2,97g de cloreto de cobalto, os quais foram transferidos para um béquer de 400 mL contendo 100 mL de água destilada e mantido sob agitação mecânica constante até a completa homogenização. Em seguida, o meio foi basificado gradualmente com solução aquosa de NaOH 1,0 mol L⁻¹ até o pH 9,0. Posteriormente, o sistema permaneceu sob agitação mecânica constante por 30 minutos [43].

Após a formação do gel o sistema foi aquecido a uma temperatura de 100°C/6h para eliminação da água e obtenção do xerogel. Em seguida, foi seco e homogeneizado, ver *Figura 1* [43].

Figura 1: Esquema representativo do procedimento experimental de síntese do material híbrido magnético.



3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES

3.3.1 Espectroscopia de absorção na região de infravermelho (FTIR)

Os espectros de FTIR das amostras foram obtidos em pastilhas de KBr (amostra: KBr; relação de 1:100) (Varian 640 IR). As amostras foram previamente secas e o espectro varrido de 4000 e 400 cm^{-1} , utilizando-se resolução de 4 cm^{-1} , aquisição de 32 scans por amostra e empregando-se o espectro do KBr puro como *background*.

3.3.2 Área superficial

A área superficial foi obtida através da adsorção de nitrogênio a 77 K em equipamento de marca Quantachrome, modelo NOVA 1200, instalado no Condomínio de Laboratórios Multiusuários de Química–UFS, utilizando o método desenvolvido por Brunauer-Emmett-Teller (BET). Anterior ao processo de adsorção/dessorção de nitrogênio, as amostras foram submetidas à etapa de desgaseificação a 150 °C durante 2h.

3.4 AVALIAÇÕES DA EFICIÊNCIA DOS MATERIAIS HÍBRIDOS NA REMOÇÃO DE CÁDMIO E CHUMBO.

3.4.1 INFLUÊNCIA DO pH

Os testes para avaliar a influência do pH na remediação de Cádmio e Chumbo foram realizados variando o pH de 2,0 a 8,0. Esses ensaios foram realizados, individualmente, para a aguapé *in natura*, seu biocarvão, e para a matriz adsorvente híbrida sintetizada usando aguapé *in natura*. Esses materiais foram nomeados de AGIN, BIO e AGM, respectivamente. Os ensaios foram realizados em frascos âmbar com 100 mg (ver figura abaixo) dos adsorventes e 10,0 mL da solução do metal. O experimento foi conduzido sob temperatura de $25 \pm 0,2$ °C e agitação constante a 150 rpm, por 60 min. Após esse intervalo, o material híbrido magnético foi separado da solução com o auxílio de um ímã de neodímio, e os demais materiais foram separados através de filtração a 0,45 μm . Em seguida, a concentração de Cádmio e Chumbo total foi determinada em um espectrômetro de absorção atômica com chama (FAAS) (Shimadzu AA 7000), ver *Figura 2*. A solução controle foi preparada sem o material adsorvente e todos os experimentos foram executados em triplicata.

Os resultados foram expressos em porcentagem de remoção, calculados usando a seguinte expressão:

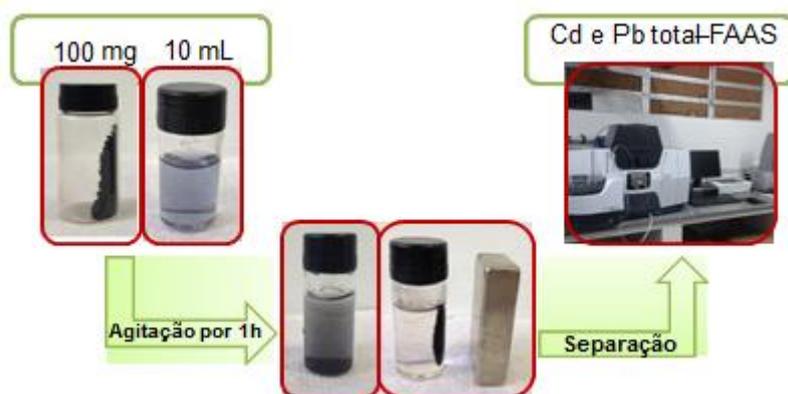
$$\% \text{ Remoção} = \left[\frac{(C_i - C_f)}{C_i} \right] \times 100$$

Onde: C_i e C_f são as concentrações iniciais e finais dos metais.

Os resultados obtidos também foram expressos em termos de quantidade adsorvida onde q_e é a quantidade adsorvida de Cádmio e Chumbo (mg g^{-1}), C_o e C_e são as concentrações inicial e no equilíbrio de Cádmio e Chumbo (mg L^{-1}), respectivamente; V é o volume da solução (L) e m é a massa dos adsorventes (g).

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m}$$

Figura 2: Esquema representativo da determinação das concentrações de Cádmio e Chumbo para o adsorvente AGM.



3.4.2 ENSAIOS CINÉTICOS

Os ensaios foram realizados em frascos âmbar com 100 mg dos adsorventes e 10,0 mL da solução do metal, e o pH da solução inicial foi ajustado de acordo com o pH que apresentou a maior capacidade adsorviva. Os experimentos foram conduzidos em temperatura de $25 \pm 0,2$ °C e agitação constante a 150 rpm. As amostras foram retiradas

em intervalos de tempos preestabelecidos distribuídos em 425 min. Após os intervalos, o material híbrido magnético foi separado da solução com auxílio de um ímã de neodímio e os demais materiais foram separados através de filtração. Em seguida, a concentração dos metais foi determinada por um espectrômetro de absorção atômica com chama (FAAS). Os resultados experimentais foram interpretados utilizando os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem. A solução controle foi preparada sem o material adsorvente e todos os experimentos foram executados em triplicata.

3.4.3 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Os experimentos foram realizados em frascos âmbar com 100 mg dos materiais adsorventes e 10,0 mL da solução do metal em concentrações variadas (5 mg L⁻¹, 50 mg L⁻¹, 100 mg L⁻¹, 150 mg L⁻¹, 200 mg L⁻¹, 250 mg L⁻¹), as quais foram obtidas pela diluição da solução padrão do metal. As amostras foram mantidas a temperatura de 25 ± 0,2 °C, permanecendo sob agitação constante, a 150 rpm, até o tempo de equilíbrio. Após esse intervalo, o material híbrido magnético foi separado da solução por aproximação de um campo magnético, com um ímã de neodímio. Em seguida, a concentração dos metais foi determinada por um espectrômetro de absorção atômica com chama (FAAS). Os dados experimentais foram interpretados usando as isotermas de Freundlich e Langmuir. A solução controle foi preparada sem o material adsorvente e todos os experimentos foram executados em triplicata.

3.4.5 CICLOS DE REUTILIZAÇÃO

Os experimentos foram realizados em erlenmeyers de 250 mL, com 200 mg do adsorvente AGM e 20,0 mL da solução do metal. As amostras foram mantidas a temperatura de 25 ± 0,2 °C, permanecendo sob agitação constante, a 150 rpm por 60 minutos. Após esse intervalo, o material híbrido magnético foi separado da solução por aproximação de um campo magnético, com um ímã de neodímio. Na sequência foi seco a 30°C em estufa, novamente pesado e reutilizado em um novo ciclo de adsorção. Foram realizados cinco ciclos, com intuito de avaliar a capacidade de reutilização do material híbrido magnético.

3.4.4 ENSAIOS EM AMOSTRAS REAIS

Os experimentos foram realizados em frascos âmbar com 100 mg do material adsorvente AGM e 10,0 mL da solução binária de Cádmio e Chumbo de concentração 100 mg L^{-1} . As soluções foram preparadas utilizando água coletada no rio Poxim, água produzida e água do mar para testar a eficiência do adsorvente em águas enriquecidas com estes metais, simulando uma amostra real, uma vez que, em Sergipe não temos indústrias que produzem efluentes ricos em Cádmio e Chumbo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO

4.1.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)

Na *Figura 3* pode-se visualizar o espectro de FTIR da aguapé *in natura*, do seu biocarvão e do material híbrido magnético.

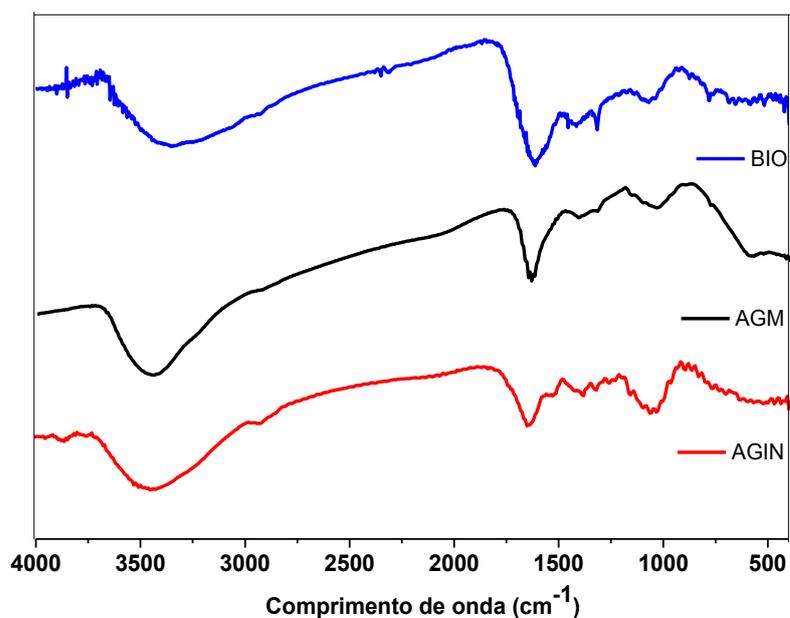
No espectro obtido para a aguapé *in natura* pode-se observar as seguintes bandas: 3448 cm^{-1} (estiramento dos grupos OH), segundo MIRANDA (2007) [44], essa região é característica da absorção da vibração de estiramento de grupos OH em pontes de H inter e intramoleculares, em 1658 cm^{-1} (estiramento das ligações C=C dos grupos aromáticos), 1056 cm^{-1} (estiramento C-O), e a banda de 925 cm^{-1} pode ser atribuída aos dobramentos de C-H das estruturas da hemicelulose, lignina e celulose presentes na composição de biomassas lignocelulósicas, como a aguapé [45], estruturas as quais podem atuarem como sítios de adsorção em potencial para diferentes categorias de poluentes.

No espectro obtido para o biocarvão também se observa o estiramento dos grupos OH em 3323 cm^{-1} , assim como o estiramento das ligações C=C dos grupos aromáticos em 1651 cm^{-1} , estiramento C-O em 1064 cm^{-1} , dobramentos de C-H em 910 cm^{-1} e bandas correspondentes a deformações fora do plano (775 cm^{-1}) características de

estruturas aromáticas [46]. Desta forma, pode-se observar que mesmo após o processo de pirólise a uma temperatura elevada, o biochar manteve os principais grupos funcionais presentes na aguapé *in natura*.

Ainda na *Figura 3*, no espectro do material híbrido magnético, observam-se bandas e estiramentos semelhantes ao identificado na estrutura da aguapé *in natura* e o aparecimento de novas bandas correspondentes aos da ferrita. Segundo Avazpour *et al.* (2015) [47], as ferritas podem apresentar bandas em torno de 500-600 cm^{-1} , as quais são atribuídas aos complexos tetraédricos, enquanto as bandas localizadas em 400-450 cm^{-1} são atribuídas aos complexos octaédricos. Logo, pode-se inferir que os íons ferro encontram-se ligados ao oxigênio formando uma estrutura tetraédrica, devido a presença de bandas em torno 500-600 cm^{-1} . A banda em 513 cm^{-1} é característica do estiramento da ligação Fe-O da CoFe_2O_4 . Assim, os espectros obtidos apresentaram bandas características de ambos os componentes confirmando a obtenção do material híbrido magnético.

Figura 3: Espectroscopia de absorção no infravermelho da aguapé *in natura*, do seu biocarvão e do material híbrido magnético.



4.1.2 ÁREA SUPERFICIAL

A área superficial, dos adsorventes AGIN, BIO e AGM, foi obtida por meio da adsorção com nitrogênio, sendo calculada através do método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET). O método consiste na adsorção física de moléculas de um gás sobre uma superfície sólida e serve como base importante para determinação da área superficial específica de um material [48].

A *Tabela 1* apresenta os dados da área superficial dos adsorventes AGIN, BIO e AGM. Nesta pode-se observar que todos os adsorventes apresentaram uma elevada área superficial, com destaque para o biocarvão que apresentou a maior área superficial quando comparado aos demais materiais, principalmente em relação ao aguapé *in natura* (AGIN). O aumento da área superficial dos biocarvões em relação às suas biomassas precursoras ocorre devido ao processo de pirólise. Segundo Tang *et al.*, (2013) [49], o efeito da temperatura é um dos principais fatores que regem as propriedades do biocarvão.

Segundo Agrafioti *et al.* (2013) [50], o aumento da área superficial das biomassas é resultante das altas temperaturas empregadas na pirólise, que favorecem alterações químicas e físicas, como a liberação de compostos orgânicos voláteis criando novos micro e mesoporos.

O valor da área superficial obtido para o biocarvão de aguapé (*Eichhornia crassipes*) é maior quando comparado a de outros biocarvões reportados na literatura, produzidos na mesma temperatura. Laghari *et al.* (2015) [51], produziram biocarvão de serragem na temperatura de 400°C e obtiveram uma área superficial de 83,90 m² g⁻¹. Chen *et al.* (2008) [52], produziram biocarvão de pinheiro nas temperaturas de 100 a 700°C, sendo que na temperatura de 400°C, o biocarvão apresentou uma área superficial de 112 m² g⁻¹.

O híbrido magnético (AGM) também apresentou uma maior área superficial quando comparado à aguapé *in natura* (AGIN), evidenciando a eficiência da síntese para produção de um novo material com atributos superiores a sua biomassa *in natura* e caracterizando-o como um adsorvente com grande potencial para remediação de espécies metálicas, visto que, a área superficial é umas das principais propriedades físicas que influenciam na adsorção de metais [53].

Segundo Abdullah *et al.* (2017) [54], Reddy *et al.* (2014) [55], Zahoor *et al.* (2014) [56], o aumento da área superficial dos materiais híbridos magnéticos em relação

as suas biomassas precursoras, ocorre devido a incorporação de partículas de ferro (Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeCl_3 , CoFe_2O_4 , $\text{FeO}(\text{OH})$) que podem atuar como catalisadores, favorecendo a formação de novos poros e aumentando sua área superficial.

A área superficial obtida para o híbrido magnético é maior do que a de outros híbridos apresentados na literatura, produzidos a partir de biomassas. Mohan *et. al* (2014) [57], produziu biocarvão magnético a partir de madeira de carvalho e casca de carvalho para remediação de Cádmio (II) e Chumbo (II) e obtiveram áreas superficiais de 6,1 e 8,8 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, respectivamente. Deste modo, pode-se notar a eficiência da rota usada no presente trabalho, que permitiu obter uma área superficial maior usando a biomassa *in natura*, o que torna o processo mais simples e economicamente viável para uma aplicação em escala real.

Tabela 1: Área superficial dos adsorventes AGIN, BIO e AGM.

Adsorvente	Área superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
AGIN	93,479
BIO	135,837
AGM	101,372

4.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

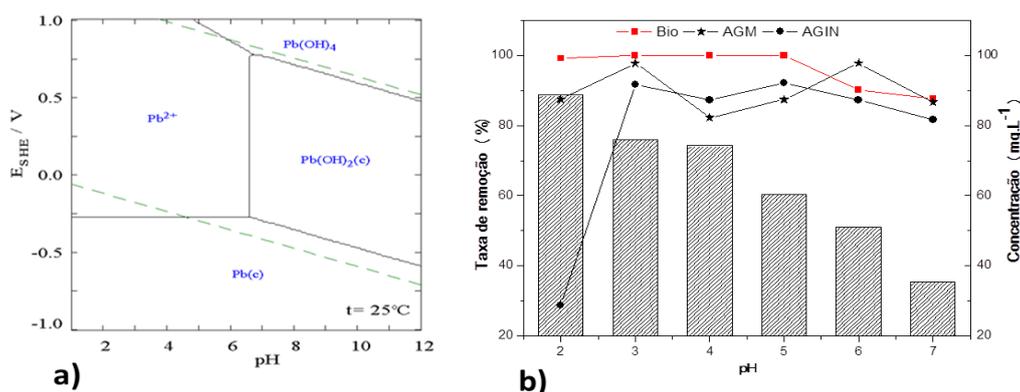
4.2.1 INFLUÊNCIA DO pH

O pH da solução é um importante parâmetro que controla os processos de adsorção de metais, pela química de superfície do adsorvente e pelas formas dos íons dissolvidos serem fortemente dependentes do valor do pH [58].

Na *Figura 4b* pode-se visualizar a redução da concentração de Chumbo à medida que se eleva o pH do meio, porque em condições neutras e básicas o Chumbo apresentar-se-á na forma de hidróxido de Chumbo ($\text{Pb}(\text{OH})_2$), o que ocasiona a precipitação dos íons [59], como pode ser observado no Diagrama de Pourbaix, ver *Figura 4a*. Logo, a porcentagem de remoção nessas condições estaria associada não apenas aos efeitos de adsorção, mas também ao processo de precipitação. Em função

disso os estudos sobre a influência do pH, foram conduzidos até pH 7, por a partir desse pH constatar-se a precipitação dos íons Chumbo, dado o qual pode ser ratificado na *Figura 4b*.

Figura 4: a) Diagrama do potencial de redução do Chumbo em função do pH. Adaptado de <https://en.wikipedia.org/wiki/Talk%3ALead%2Farchieved>. b) Gráfico da concentração inicial de Chumbo em função do pH. Condições: 100 mg do material, 10,0 mL da solução de Chumbo em diferentes valores de pH, a 25°C e sob agitação mecânica=150 rpm, por uma hora.



Ainda na *Figura 4b*, pode-se constatar que para os materiais adsorventes utilizados, (AGIN, BIO, AGM) os melhores percentuais de remoção foram 97%, 100%, e 91% respectivamente, os quais foram obtidos em pH 3, evidenciando a alta afinidade desses adsorventes pelos íons Chumbo, por nesse pH os íons encontram-se na forma Pb^{+2} , (ver Figura 4a); podendo interagir com a superfície do adsorvente, a qual possivelmente, encontra-se com os grupos hidroxilas desprotonados, dados os quais serão verificados posteriormente através dos ensaios de potencial de carga zero [60]. Assim, os materiais apresentaram-se como adsorventes em potencial para a remediação de Chumbo, uma vez que, os adsorventes utilizados frequentemente para remediação desta espécie são caros e de difícil obtenção. Dentre esses materiais tradicionalmente usados destacam-se o carvão ativado e os materiais porosos.

O carvão ativado tem sido extensivamente utilizado como adsorvente para o tratamento avançado de águas residuárias, especialmente para a remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos em meios aquosos [61]. No entanto, o amplo uso de carvão ativado é limitado pela produção onerosa e pela poluição ambiental adversa devido à necessidade intensiva de energia e emissão de carbono durante a produção do referido

material [62], além da necessidade de etapas extras para separar o adsorvente do meio líquido, tornando o processo mais lento e caro.

Os materiais porosos, tais como o óxido de metal [63] ou de sílica mesoporosa [64] têm sido amplamente relatados como adsorventes. No entanto, estes materiais porosos, têm algumas desvantagens, a saber, a complexidade do procedimento de síntese [65], custo elevado, baixo rendimento [66], difícil de reciclar, e de ser descartado, conseqüentemente, contribuindo para geração de poluição secundária [67].

Entretanto, os adsorventes alternativos provenientes de resíduos industriais, especialmente as biomassas, tal como a aguapé, são materiais que aplicados em processos de tratamento de águas residuárias contribuem com o desenvolvimento de uma tecnologia sustentável, principalmente quando são associados às propriedades magnéticas.

Na *Figura 5b*, pode-se visualizar o gráfico da concentração inicial e capacidade de remoção de Cádmio em função do pH. Os experimentos foram conduzidos até pH 8, por acima desse valor, ocorrer a precipitação de Cádmio sob a forma de hidróxido de Cádmio, $Cd(OH)_2$ [68], o qual pode ser constatado no diagrama de Pourbaix, ver *Figura 5a*.

Ainda na *Figura 5b*, observa-se que os materiais adsorventes utilizados (AGIN, BIO, AGM), apresentaram os maiores percentuais de remoção (93%, 98% e 73%, respectivamente) nos valores de pH 7, 4 e 7, porém vale ressaltar que os materiais apresentaram capacidade de remoção similar na faixa de pH entre 5-7, com exceção do BIO cuja maior eficiência permaneceu na faixa de 4-7. Resultados, os quais evidenciam o grande potencial dos referidos adsorventes na remediação de Cádmio, por apresentarem uma alta eficiência em faixa ampla de pH, facilitando a sua aplicação em um efluente real.

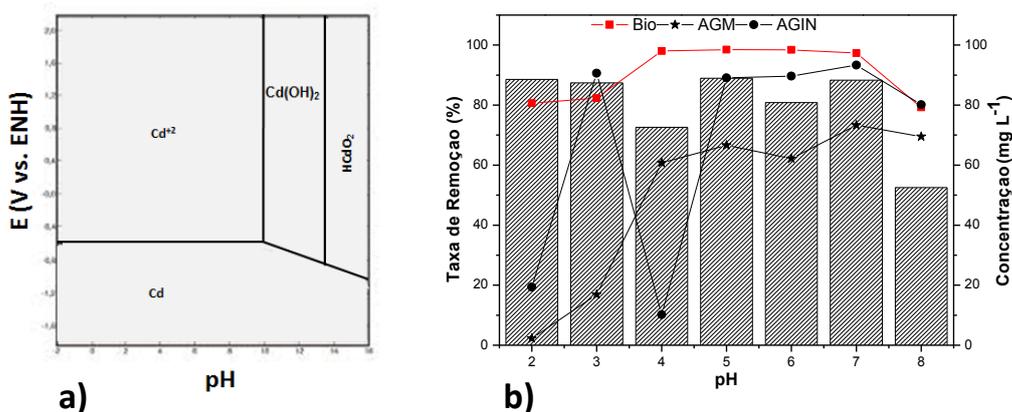
Os valores mais altos de pH para os adsorventes AGIN e AGM, podem estar associados ao fato de que em pH mais ácido, a superfície do adsorvente possivelmente encontra-se carregada positivamente, ocorrendo a repulsividade eletrostática entre os íons Cádmio e a superfície do adsorvente, evitando que os íons se aproximem dos sítios de adsorção [69],[70].

Em valores mais altos, em pH 7, pode estar ocorrendo a desprotonação dos grupos hidroxila tornando a superfície dos adsorventes negativa, contribuindo para remediação

de espécies metálicas carregadas positivamente, favorecendo uma maior taxa de remoção [71], como foi observada para os adsorventes AGIN e AGM em pH 7, dados esses em consonância com os reportados na literatura. Segundo Belmedani *et al.*, 2013 [72], Kumar *et al.*, 2012 [73], Kede *et al.*, 2014 [74], Krishnan *et al.*, 2003[75], Othman *et al.*, 2011[76], o pH ótimo para adsorção de Cádmio utilizando vários adsorventes variou de 5 a 7.

Para o biochar o melhor pH de remoção encontra-se entre 4 e 7, não havendo diferença significativa na capacidade de remoção do material na referida faixa de pH. Logo, foi definido o pH 4 para realização das etapas posteriores do presente trabalho, por diminuir o uso de reagentes para o ajuste de pH.

Figura 5: a) Diagrama do potencial de redução do Cádmio em função do pH. Adaptando de <http://engenhamentos.blogspot.com.br/2011/09/diagramas-de-pourbaix.html>. b) Gráfico da concentração inicial de Cádmio em função do pH. Condições: 0,1g do adsorvente, 10 mL da solução de Cádmio em diferentes valores de pH, a 25°C e sob agitação mecânica= 150 rpm por 1 hora.



4.2.1 ENSAIOS CINÉTICOS

Os modelos cinéticos são importantes para a avaliação das propriedades básicas de um adsorvente, assim como o tempo requerido para a remoção de metais, isto é, a eficácia do adsorvente e a identificação dos tipos de mecanismos envolvidos em um sistema de adsorção [77], [78].

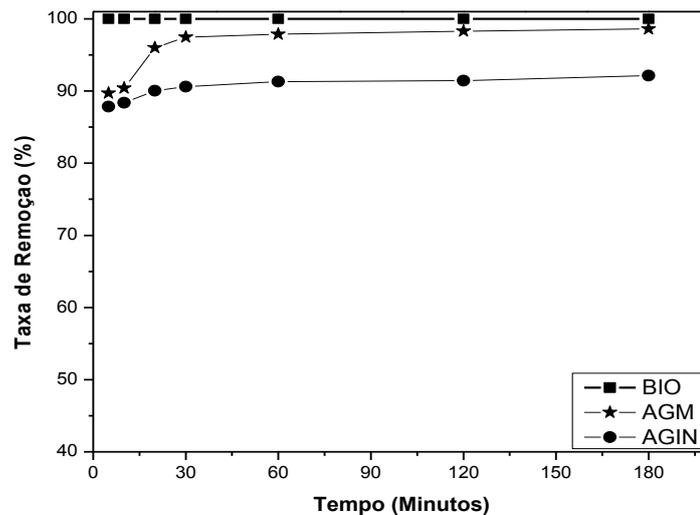
Os ensaios cinéticos para o Chumbo foram conduzidos em pH 3, por nessas condições a capacidade adsorptiva ter assumido os maiores valores de adsorção para todos os adsorventes (AGIN, BIO, AGM).

Na *Figura 6*, o gráfico mostra o efeito do tempo de contato sobre a quantidade de Chumbo adsorvido, pode-se observar que a capacidade adsorptiva aumenta rapidamente nos primeiros 30 minutos, e depois a velocidade de adsorção reduz até atingir o equilíbrio em 60 minutos, de acordo com o reportado na literatura. Segundo, De La Rosa *et al.*, 2008 [79], Kar & Misra, 2004 [80] e Al-Asheh *et al.*, 2003 [81], a percentagem máxima de adsorção de um metal ocorre durante a primeira hora de contato, devido uma maior quantidade de sítios de adsorção na superfície do adsorvente favorecendo uma taxa de adsorção elevada. Assim, nos primeiros minutos da adsorção o adsorbato encontra-se na superfície externa, após a saturação, os íons Chumbo migram para o interior dos poros do adsorvente [82], [83]. Assim, a taxa de adsorção atinge o equilíbrio [84].

Os dados mostram uma taxa de remoção superior a 87% nos primeiros 5 minutos para todos os materiais, evidenciando o grande potencial adsorptivo, uma vez que, quanto mais rápido forem removidos os metais do meio, menores serão os danos ambientais. A remoção rápida do adsorbato e o alcance de equilíbrio em um período curto de tempo evidenciam o grande potencial tecnológico dos referidos materiais [85].

Para uma aplicação real o adsorvente com propriedades magnéticas apresentou atributos superiores aos demais materiais, devido à facilidade de separação [86], através da simples aplicação de um campo magnético externo [87], não necessitando de operações unitárias extras, como a filtração, para ser separado do meio líquido. Além disso, a capacidade adsorptiva do material AGM foi semelhante ao BIO. Ademais, o referido material é obtido por um processo simples de síntese a temperatura ambiente, tornando-o um adsorvente economicamente viável, diferentemente do biocarvão, o qual exige uma estrutura complexa para a sua produção, um alto consumo energético e possibilidade de geração de poluentes durante a pirólise da biomassa. Assim, as próximas etapas do presente estudo serão conduzidas para o adsorvente AGM, por ter apresentado características superiores aos demais adsorventes.

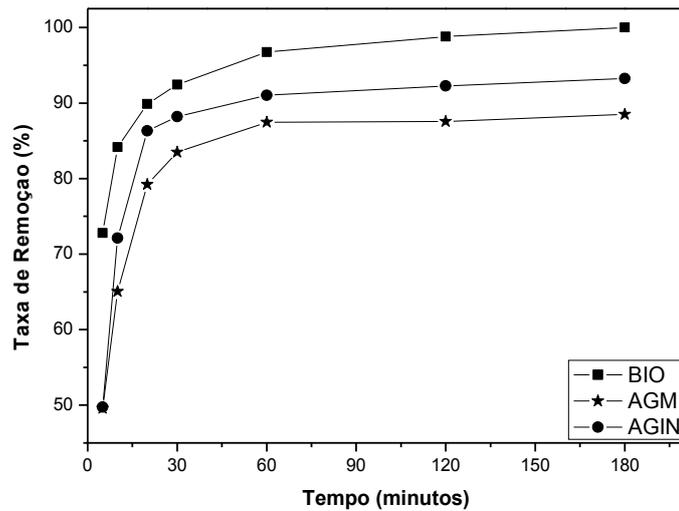
Figura 6: Gráfico do estudo cinético da adsorção de íons Chumbo em pH 3,0 utilizando os adsorventes (AGIN, BIO, AGM). Condições: 100 mg do adsorvente, 10,0 mL da solução de Chumbo (100 mg L^{-1}) a 25°C , sob agitação mecânica=150 rpm.



A *Figura 7* mostra o ensaio cinético para o Cádmio. Os ensaios foram conduzidos no pH em que os adsorventes (AGIN, BIO, AGM) obtiveram maior taxa de remoção 7, 4 e 7 respectivamente. Na *Figura 7*, pode-se observar três estágios de adsorção comum para os três adsorventes. O primeiro estágio é um processo rápido resultante da interação dos íons Cádmio à superfície dos adsorventes, compreendido no gráfico entre 5 e 20 minutos [88]. No segundo estágio a adsorção ocorreu mais lentamente por difusão dos íons para o interior dos poros dos adsorventes [89], entre 30 e 60 minutos, e no terceiro estágio ocorreu o equilíbrio a partir de 60 minutos, isto é, o número do metal que chegam à superfície é igual ao número de íons que deixam à superfície do adsorvente [90].

Ainda na *Figura 7*, nota-se uma taxa de remoção superior a 50% para todos os materiais nos primeiros 5 minutos, evidenciando a eficiência dos adsorventes utilizados. Porém, os materiais apresentam uma maior eficiência de remoção nos primeiros 5 minutos para o Chumbo. Entretanto, a capacidade adsortiva dos materiais no tempo de equilíbrio foi semelhante para ambos os metais.

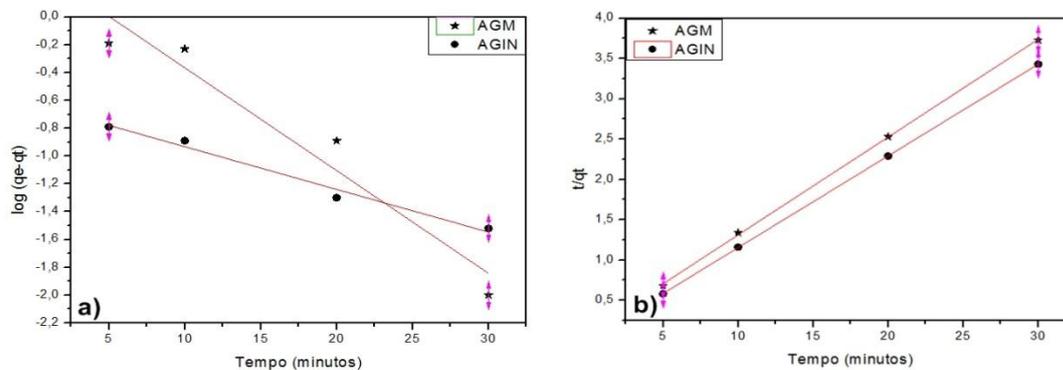
Figura 7: Gráfico do estudo cinético da adsorção de íons Cádmio, utilizando os adsorventes (AGIN, BIO, AGM) em pH 7,4 e 7, respectivamente. Condições: 100 mg do adsorvente, 10,0 mL da solução de Cádmio (100 mg L^{-1}) a 25°C e sob agitação mecânica=150 rpm.



A obtenção dos parâmetros cinéticos de adsorção é muito importante para uma melhor compreensão do mecanismo e da eficiência do processo de adsorção. Os modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem são os dois modelos mais utilizados na literatura para a obtenção dos parâmetros cinéticos de adsorção [91].

Foram aplicados os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para o Cádmi e para o Chumbo. A Figura 8 apresenta a aplicação dos modelos cinéticos de adsorção, pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para o Chumbo. Para o modelo de pseudo-primeira ordem plotou-se um gráfico linear de $\log(q_e - q_t)$ versus t , conforme mostra a Figura 8a. Para o modelo de pseudo-segunda plotou-se um gráfico linear de t/q_t versus t , como pode-se observar na Figura 8b [92].

Figura 8: a) Modelo de pseudo-primeira ordem; b) Modelo de pseudo-segunda ordem utilizando os adsorventes AGIN e AGM para o Chumbo.



Os valores dos coeficientes de correlação linear (r^2) são dados na *Tabela 2*. Através dos dados observa-se que o modelo de pseudo-segunda ordem (*Figura 8b*) foi o que melhor descreveu a cinética de adsorção para o Chumbo, (*Figura 8a*), uma vez que, os valores dos coeficientes de correlação linear obtidos foram maiores para os adsorventes AGIN e AGM. Para o adsorvente BIO não foi possível aplicar os modelos cinéticos, pois nos primeiros 5 minutos foi atingido o equilíbrio, com uma taxa de remoção de 100%.

Na *Tabela 2*, pode-se observar que o $q_e(\text{exp.})$ encontra-se muito próximo do $q_e(\text{calc.})$ para o modelo de pseudo-segunda ordem, ratificando que esse modelo é o que melhor descreve a cinética de adsorção para o Chumbo.

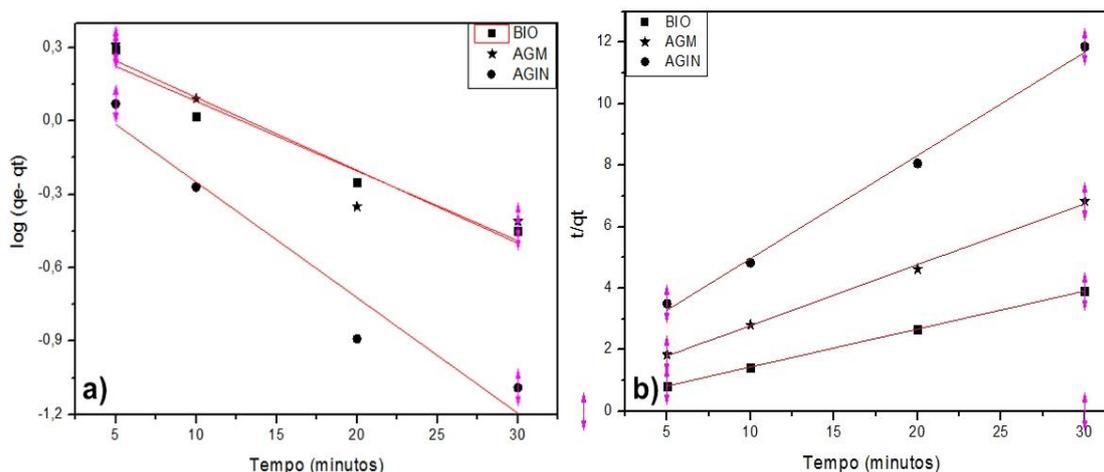
Tabela 2: Parâmetros cinéticos da adsorção de Chumbo por AGIN e AGM.

Ads.	Pseudo-primeira ordem				Pseudo-segunda ordem			
	$q_e(\text{exp.})$ (mg g ⁻¹)	$q_e(\text{calc.})$ (mg g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	r^2	$q_e(\text{calc.})$ (mg g ⁻¹)	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	h_i (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	r^2
AGIN	8,78	0,24	0,03	0,973	8,79	0,11	8,49	0,999
BIO	-	-	-	-	-	-	-	-
AGM	8,04	2,36	0,07	0,911	8,24	0,12	8,15	0,999

$q_e(\text{exp.})$ e $q_e(\text{calc.})$ são as quantidades dos adsorventes adsorvidos no equilíbrio, obtidas experimentalmente e calculadas, respectivamente; k_1 e k_2 são as constantes de velocidade de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, respectivamente; r^2 é o coeficiente de correlação linear; h_i é a velocidade inicial de adsorção.

Na *Figura 9*, pode-se observar a aplicação dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para o Cádmiio.

Figura 9: a) Modelo de pseudo-primeira ordem; b) modelo de pseudo-segunda ordem utilizando os adsorventes AGIN, BIO, AGM para o Cádmiio.



Os valores dos coeficientes de correlação linear (r^2) são dados na *Tabela 3*. Pode-se observar a semelhança desses resultados com os do Chumbo. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi o que obteve os melhores valores dos coeficientes de correlação linear, sendo assim o mais indicado também para descrever a cinética de adsorção para o Cádmiio. Esse modelo assume que a taxa de adsorção é controlada por um mecanismo de adsorção química envolvendo ligações químicas através da partilha ou troca de elétrons entre o adsorvente e adsorbato [92], [93]. Deste modo pode-se inferir que o tipo de adsorção para ambos os metais é a quimiosorção, uma adsorção química na qual se formam ligações químicas entre a superfície do adsorvente e do adsorbato [94].

Tabela 3: Parâmetros cinéticos da adsorção de Cádmiio por AGIN, BIO, AGM.

Ads.	Pseudo-primeira ordem				Pseudo-segunda ordem			
	$q_e(\text{exp})$ (mg g^{-1})	$q_e(\text{calc})$ (mg g^{-1})	k_1 (min^{-1})	r^2	$q_e(\text{calc})$ (mg g^{-1})	k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	h_i ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	r^2
AGIN	2,61	1,67	0,05	0,919	2,98	0,07	0,62	0,994
BIO	8,02	2,32	0,03	0,944	8,10	0,07	4,59	0,999
AGM	4,78	2,48	0,03	0,858	5,05	0,05	1,27	0,997

q_e (exp.) e q_e (calc.) são as quantidades dos adsorventes adsorvidos no equilíbrio, obtidas experimentalmente e calculadas, respectivamente; k_1 e k_2 são as constantes de velocidade de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, respectivamente; r^2 é o coeficiente de correlação linear; h_i é a velocidade inicial de adsorção.

4.2.3 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

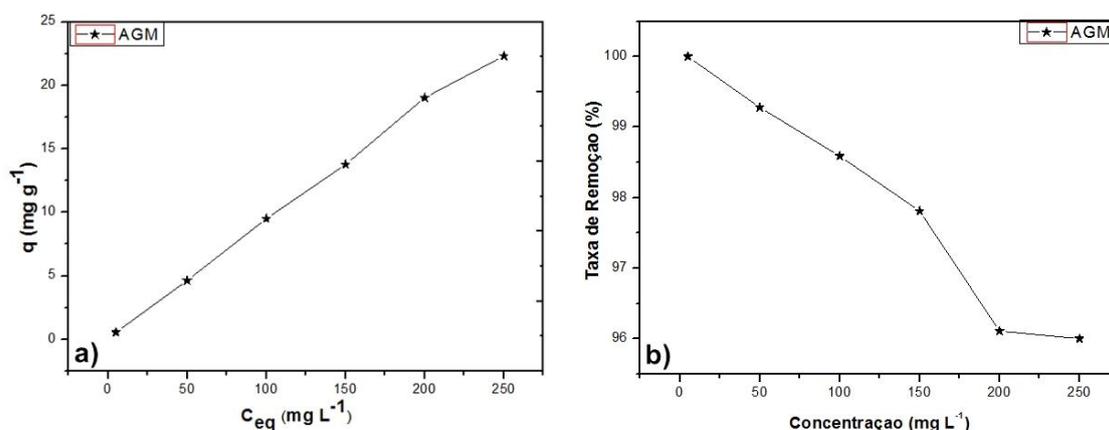
Os dados de adsorção são comumente representados por uma isoterma de adsorção, a qual mostra a relação de equilíbrio entre a quantidade do material adsorvido e a concentração na fase fluida em temperatura constante [95]. A forma do gráfico da isoterma é determinada pelo mecanismo de adsorção e pode ser usada para sugerir o tipo de adsorção que ocorre entre o adsorvente e o adsorbato [96].

As isotermas também fornecem informações importantes sobre o comportamento de um determinado adsorvente, tais como a sua máxima capacidade de adsorção para um determinado adsorbato e a dosagem mínima necessária para se obter o objetivo do tratamento [97]. Também permite a comparação entre diferentes adsorventes e avaliar a influência de variáveis, como pH, temperatura e tempo de contato. É um excelente recurso para definir as condições ideais para uma operação em escala real a ser usada posteriormente [98].

Na *Figura 10*, têm-se os gráficos da capacidade adsorptiva em função da concentração (10a) e da concentração em função da taxa de remoção (10b), ambos para o Chumbo. Na *Figura 10a* pode-se observar que o adsorvente AGM apresentou uma capacidade adsorptiva crescente e praticamente linear em todas as concentrações da solução de Chumbo, mostrando-se assim um adsorvente eficiente e com elevado potencial para remediação do referido metal.

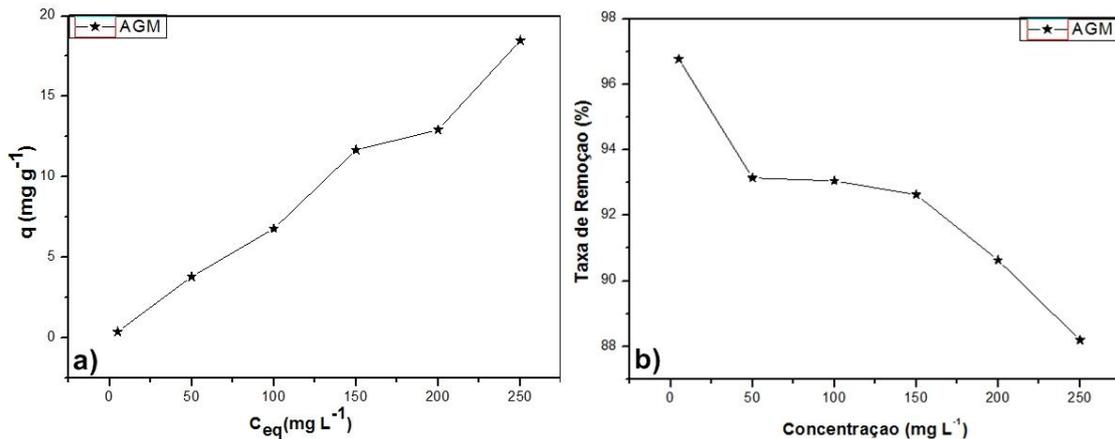
Na *Figura 10b*, pode-se notar que o adsorvente AGM apresentou taxas de remoção elevadas (100%, 99%, 98%, 97%, 96% e 96%) nas respectivas concentrações (5 mg L^{-1} , 50 mg L^{-1} , 100 mg L^{-1} , 150 mg L^{-1} , 200 mg L^{-1} , 250 mg L^{-1}), sendo que na concentração de 250 mg L^{-1} , houve uma taxa de remoção de 96% das espécies metálicas presentes na solução, caracterizando o adsorvente utilizado como um excelente material para remediação de Chumbo, uma vez que, os efluentes industriais contaminados com o referido metal são descartados com altas concentrações [99]. Ademais, os dados revelam que a capacidade adsorptiva do AGM é independente da concentração do adsorbato para faixa estudada.

Figura 10: a) Gráfico da Capacidade adsorptiva em função da concentração para o Chumbo; b) Gráfico da taxa de remoção em função da concentração para o Chumbo. Condições: 100 mg do adsorvente AGM, 10,0 mL da solução de Chumbo, a 25°C sob agitação mecânica=150 rpm, durante uma hora.



Na *Figura 11*, têm-se os gráficos da capacidade adsorptiva em função da concentração (11a) e da taxa de remoção em função da concentração (11b) para o Cádmio. Neles pode-se observar que assim como para o Chumbo, o adsorvente AGM apresentou uma boa capacidade adsorptiva e elevadas taxas de remoção, 96%, 93%, 93%, 92%, 90% e 88%, nas respectivas concentrações da solução de Cádmio, 5 mg L⁻¹, 50 mg L⁻¹, 100 mg L⁻¹, 150 mg L⁻¹, 200 mg L⁻¹, 250 mg L⁻¹, sendo que na concentração de 250 mg L⁻¹, houve uma remoção de 88%, evidenciando que o adsorvente também é um excelente material para remediação de Cádmio.

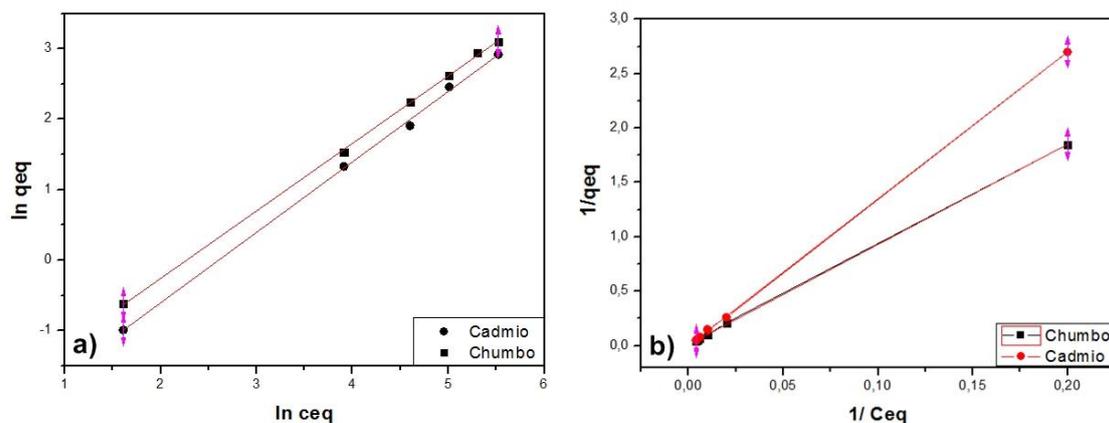
Figura 11: a) Gráfico da Capacidade adsorptiva em função da concentração para o Cádmio; b) Gráfico da taxa de remoção em função da concentração para o Cádmio. Condições: 100 mg do adsorvente AGM, 10,0 mL da solução de Cádmio, a 25°C sob agitação mecânica=150 rpm, durante uma hora.



Na *Figura 12a*, pode-se observar a aplicação da isoterma de Freundlich para o Chumbo e Cádmio. Através do ajuste linear obtiveram-se os coeficientes de correlação linear (r^2), 0,99951 para o Chumbo e 0,99844 para o Cádmio, podendo inferir a forte ligação dos íons de Chumbo e Cádmio à superfície do adsorvente [100].

Na *Figura 12b*, observa-se a aplicação da isoterma de Langmuir para o Chumbo e Cádmio. Os coeficientes de correlação linear (r^2) obtidos, 0,99992 e 0,99995 respectivamente, evidenciam que o referido modelo é o que melhor descreve a adsorção de ambos os metais. Assim, pode-se inferir que a adsorção dos íons de Chumbo e Cádmio ocorre em monocamada com interação entre as moléculas adsorvidas e com energias uniformes de adsorção na superfície [101].

Figura 12: a) Isoterma de Freundlich para Chumbo e Cádmio. b) Isoterma de Langmuir para o Cádmio e Chumbo. Condições: 100 mg do adsorvente AGM, 10 mL da solução do metal, a 25°C, sob agitação mecânica = 150 rpm, durante uma hora.



Os resultados encontrados para o Cádmio foram coerentes com os trabalhos anteriores de outros pesquisadores, em que relataram que a isoterma de Langmuir exibiu

um ajuste melhor do que os outros modelos, sobre a remoção de Cádmio em solução aquosa, usando adsorventes tais como: serragem [102], sementes com a superfície modificada [103], argila [104], bagaço de cana [105], carvão ativado preparado a partir de madeira de carvalho [106] e casca de laranja [107].

Assim, como o Cádmio, os resultados encontrados para o Chumbo são semelhantes aos da literatura, nos quais mostram que a isoterma de Langmuir foi o modelo que obteve o melhor ajuste para descrição do processo de adsorção, utilizando como adsorvente óxido de grafeno [108] e grãos de café [109].

Comparando-se os resultados obtidos acima a alguns dados reportados na literatura apresentados na *Tabela 4*, é notável que o híbrido AGM produzido neste trabalho demonstra um ótimo desempenho como adsorvente, uma vez que, obteve excelentes taxas de remoção, em altas concentrações, e em curtos intervalos de tempo, além da facilidade de separação do adsorvente do meio aquoso. Ademais, os estudos reportados na literatura trabalham apenas com baixas concentrações e com materiais de difícil obtenção, ou seja, apresentam custos elevados.

Tabela 4: Comparação das condições empregadas e resultados alcançados por alguns adsorventes na remoção de Chumbo e Cádmio.

Metal	Conc. inicial (mg L ⁻¹)	Volume (mL)	Massa adsorvente (mg)	Adsorvente	Remoção (%)	Tempo (min)	Referência
Chumbo	50,0	20	5	Óxido de grafeno	89	120	[102]
Cádmio	80,0	500	500	Carvão ativado	86	20	[100]
Chumbo	94	250	200	Grãos de Café	91	50	[103]
Cádmio	250	10	100	AGM	88	60	Presente trabalho
Chumbo	250	10	100	AGM	96	60	Presente trabalho

Os resultados das caracterizações apresentados constataam a eficiência da rota de síntese do material híbrido proposto, bem como a eficiência do material adsorvente na remediação de Cádmio e Chumbo. Além disso, evidenciam a viabilidade operacional, ambiental, econômica e a utilização de aguapé na obtenção de um material de grande interesse tecnológico.

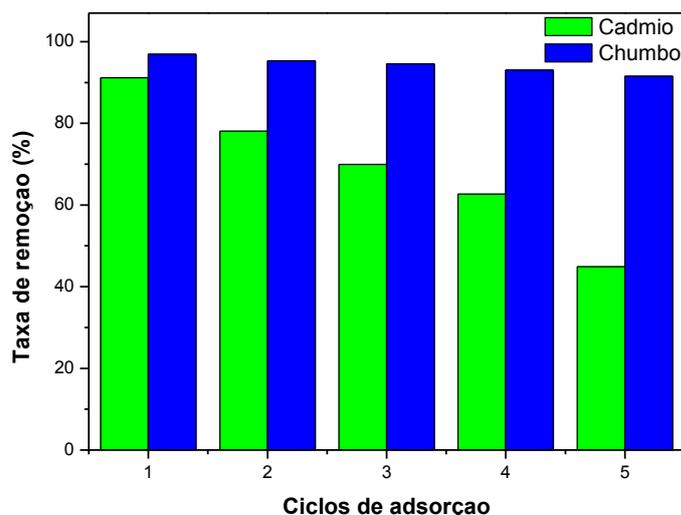
4.2.3 CICLOS DE REUTILIZAÇÃO

A estabilidade e a capacidade de regeneração do adsorvente são cruciais para as suas potenciais aplicações industriais [110]. O presente trabalho avaliou a capacidade de reutilização do adsorvente sem realizar a dessorção do adsorvato, com a finalidade de avaliar a capacidade de regeneração, e de minimizar a produção de resíduos.

Para avaliar a capacidade de regeneração do material híbrido magnético, os experimentos foram repetidos por cinco ciclos de adsorção consecutivos para Cádmi e Chumbo, os resultados obtidos estão apresentados na Figura 13. Verifica-se que a capacidade de adsorção para o Chumbo manteve-se elevada, reduzindo de 96% no primeiro ciclo para 91% no quinto ciclo. Enquanto, para o Cádmi, o adsorvente também apresentou boa capacidade de remoção variando de 91% no primeiro ciclo para 45% no quinto ciclo, inferior aos resultados do Chumbo, mas superior a vários trabalhos apresentados na literatura, que primeiro realizam a dessorção para só depois testar a adsorção.

O adsorvente híbrido magnético apresentou excelente capacidade adsortiva mesmo sem realizar a dessorção, entre os ciclos de regeneração, possivelmente esses resultados estão associados a desprotonação de novos grupos na superfície do adsorvente e também ao aumento da área superficial.

Figura 13: Ciclos de reutilização, em percentagem, do AGM para Cádmi e Chumbo. Condições: 200 mg do adsorvente AGM, 20,0 mL da solução do metal, a 25°C sob agitação mecânica=150 rpm, durante uma hora.



Assim, constata-se que o material híbrido magnético pode ser reutilizado sucessivamente para a remoção de Cádmiio e Chumbo por pelo menos cinco vezes, sem perdas significativas na eficiência de remoção. Deste modo, o AGM pode ser considerado um adsorvente de grande potencial na remediação ambiental, principalmente quando comparado aos demais adsorventes utilizados na literatura.

O desempenho adsorptivo do AGM comparado a alguns adsorventes descritos na literatura para a remediação de Cádmiio e Chumbo é exposto na Tabela 5. Nota-se que o presente trabalho tem resultados mais satisfatórios aos estudos citados em termos de concentração dos metais, do tempo de reação e principalmente por não realizar a dessorção, reduzindo a produção de resíduos. Ademais, o presente adsorvente é sintetizado usando uma biomassa que gera danos ambientais e econômicos, conseqüentemente trata-se de um material de baixo custo.

Tabela 5: Comparação de resultados alcançados por alguns adsorventes em ciclos de reutilização de Cádmiio e Chumbo.

Metal	Concentração (mg/L)	Tempo de equilíbrio (min)	Adsorvente	Número de ciclos	Remoção no último ciclo (%)	Referência
Chumbo	100	90	SnO ₂	3	18	[110]*
Cádmio	100	90	SnO ₂	3	10	[110]*
Chumbo	10	100	Fe ₃ O ₄ -SO ₃	10	90	[111]*
Cádmio	10	100	Fe ₃ O ₄ -SO ₃	10	89	[111]*
Chumbo	100	60	AGM	5	91	Presente trabalho
Cádmio	100	60	AGM	5	45	Presente trabalho

*Realizaram a dessorção do adsorvato entre os ciclos de adsorção.

4.2.4 Ensaios em amostras reais com solução binária de Cádmio e Chumbo

Os ensaios em amostras reais são importantes para avaliar a seletividade do adsorvente, quando está inserido no meio onde encontram-se várias outras espécies metálicas, as quais podem competir pelos sítios adsorptivos. Para testar a eficiência de remoção do adsorvente em amostras reais foram coletadas água do Rio Poxim, água do mar e água produzida, que posteriormente foram enriquecidas com Cádmio e Chumbo, visto que, em Sergipe não foram encontradas indústrias que produzem efluentes ricos nos respectivos metais. Ademais, a análise dessas amostras não detectaram a presença de Cádmio e Chumbo.

Na *Figura 14*, têm-se os gráficos da taxa de remoção e da concentração inicial em função da água utilizada para Cádmio e Chumbo. Verifica-se que na água do rio Poxim obtiveram-se taxas de remoção maiores para Cádmio (67,6%) e Chumbo (90,4%), quando comparada a água do mar e água produzida.

Os resultados obtidos para as taxas de remoção de Cádmio (30,1%) e Chumbo (80,3%) na água do mar foram inferiores aos da água do rio Poxim, possivelmente devido a grande quantidade de sais dissolvidos presentes na mesma, os quais alteram a força iônica, interferindo na adsorção principalmente do Cádmio. Já que para o Chumbo os resultados permaneceram altos e próximos dos 96% de remoção obtidos na adsorção com água destilada, provavelmente devido o Chumbo ter um maior raio iônico (Pb

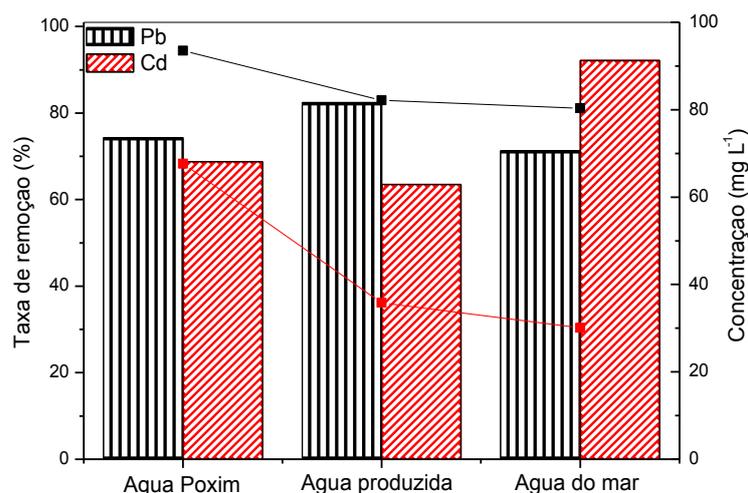
(1,19 Å) > Cd (0,97 Å)) e eletronegatividade de Pauling (Pb (1,19 Å) > Cd (0,97 Å)) em relação ao Cádmiio [112], tais propriedades periódicas favoreceram uma taxa maior de adsorção para o Chumbo em todas as soluções binárias analisadas, logo esse é preferencialmente adsorvido em relação aos íons Cádmiio em todas as águas.

As taxas de remoção de Cádmiio e Chumbo em água produzida, 35,8% e 82,1% respectivamente, também foram inferiores aos da água do rio Poxim, e similares aos da água do mar, provavelmente devido a grande variedade de sais dissolvidos e metais (Bário, Lítio, Cálcio, Estrôncio, Cloro, Bromo, entre outros) presentes água produzida, que possivelmente ocuparam parte dos sítios adsortivos do adsorvente impedindo, sobretudo, uma maior taxa de adsorção de Cádmiio [113].

Nota-se que os resultados obtidos para o Chumbo independeram da água utilizada, quando comparado aos resultados do Cádmiio, que não apresentou boas taxas de remoção para todas as águas, possivelmente devido aos íons Chumbo terem maior afinidade pelos sítios adsortivos do AGM, sendo mais favoravelmente adsorvidos em relação aos íons Cádmiio [114], tal como outros trabalhos reportados na literatura.

Laus (2011) [114] enriqueceu uma amostra de água da lagoa do Peri em Florianópolis-SC com Cádmiio, Chumbo e cobre e utilizou quitosana modificada com epiclorigrina/trifosfato para realizar os testes de adsorção. A quitosana modificada removeu aproximadamente 100% de Cu (II), 98% de Pb (II) e 75% de Cd (II), que foram adicionados inicialmente à água, indicando uma maior afinidade do adsorvente pelos íons de cobre e Chumbo.

Figura 14: Ensaios em água do rio do Poxim, água produzida e água do mar para remoção de Cádmiio e Chumbo. Condições: 100 mg do adsorvente AGM, 10,0 mL da solução mista de Cádmiio e Chumbo (100 mg L^{-1}), a 25°C sob agitação mecânica=150 rpm, durante uma hora.



5. CONCLUSÃO

A proposta de síntese empregando a rota sol-gel modificada revelou-se eficaz na formação do material híbrido com propriedades magnéticas. O emprego da técnica de infravermelho (FTIR) permitiu a confirmação da formação desse material. A análise da área superficial ratificou a eficiência da rota usada no presente trabalho para produzir um material com atributos superiores à sua biomassa *in natura*, tornando o processo mais simples e economicamente viável para uma aplicação em escala real.

Os adsorventes AGIN, BIO e AGM exibiram excelentes eficiências de remoção para os íons de Cádmio e Chumbo com tempos de equilíbrio entre 5 e 60 minutos. No entanto, nos 5 minutos iniciais dos ensaios cinéticos eles já demonstraram uma alta remoção das espécies de Chumbo (87%) e Cádmio (50%), demonstrando que os adsorventes em estudo exibiram ótima aplicabilidade e conferiram rapidez ao processo.

Nos ensaios dos ciclos de reutilização, o adsorvente AGM também exibiu excelente capacidade de regeneração podendo ser reutilizado sucessivamente para a remoção de Cádmio e Chumbo, por pelo menos cinco vezes, sem perdas significativas na eficiência de remoção.

Contudo, o material híbrido AGM destacou-se entre os demais adsorventes em estudo por não necessitar de demanda energética para ser produzido, sendo obtido por um processo simples de síntese a temperatura ambiente e também pela facilidade de

separação do adsorvente do meio, a qual é realizada usando campo magnético externo, evidenciando assim o potencial tecnológico e ambiental da aplicabilidade do presente material na remediação de íons de Cádmio e Chumbo, por tratar-se de adsorvente de baixo custo e abundante.

6. AGRADECIMENTOS

Ao grupo de pesquisa PEB/DQI/PPGQ (Petróleo e Energia da Biomassa) pela coleta e pirólise da biomassa aguapé.

Ao condomínio de laboratórios multiusuários da química (CLQM) pela leitura das amostras e caracterização das mesmas.

À Capes e ao CNPq pelo apoio e auxílio financeiro.

7. PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA

Apresentação e premiação de melhor banner na III escola de química UFS/UFSCar com o trabalho intitulado “Utilização de Aguapé (*Eichhornia Crassipes*) para remediação de cádmio e chumbo em água”.

Apresentação em banner no 46º Congresso Internacional da IUPAC com o trabalho intitulado “Synthesis and application of a magnetic matrix derived from *water hyacinth* (*eichhornia crassipes*) for the removal of Cd(II) and Pb(II) from effluents”.

Submissão do artigo “Use of waste biomasses to synthesize magnetic hybrid materials for remediation of water contaminated with cadmium, lead and catalytic reduction 4-nitrophenol” no Journal of Environmental Management.

Patente da “Síntese sustentável de materiais híbridos magnéticos usando biomassas aplicáveis à remediação de manchas de petróleo na superfície de ambientes aquosos”.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BACCI, C.L.D.D., PATACA, M.E. Educação Para a Água. *Scielo*, 2008, v. 22, p. 211-212.
- [2] YAMAURA, M., HORITA, A.S., ODA, H.T.Y., STOPA, L.C.B. Caracterização das partículas magnéticas de quitosana. 18° CBECiMat, 2008, p.12.
- [3] ZHANG, Y., ZHANG, D., BARRETT, S. Genetic uniformity characterizes the invasive spread of water hyacinth (*Eichhornia crassipes*), a Clonal aquatic plant. *Mol. Ecol.*, 2010, v.19, p.1774–1786.
- [4] BELMEDANI, M., HADOUN, H., SADAOU, Z. Remoção de Cádmiu de soluções aquosas por adsorção em carvão ativado preparado a partir de hastes de data. *J. Chem.*, 2013, v. 7, p. 979-984.
- [5] AGARWAL, S.K. Poluição de metais pesados. *APH Publishing.*, 2009, v. 5, p. 14.
- [6] VIJVER, M.G, VAN GESTEL, C.A.M, LANNO et al, R.P. Sequestro interno de metais e sua relevância ecotoxicológica: uma revisão. *Environ. Sei. Technol.*, 2004, v. 38, p. 4705-4712.
- [7] http://site.sabesp.com.br/uploads/file/asabesp_doctos/kit_arsesp_portaria2914.pdf. Acessado em 20/12/16.
- [8] CHI, Y., CHEN, Y., LIU et al, X. Impacto das condições ambientais sobre o comportamento de adsorção de Pb (II) sobre atapulgita. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2012, v. 295, p. 1589-1596.
- [9] CORREIA, P.R.M, OLIVEIRA, E., OLIVEIRA, P.V. Determinação simultânea de Cd e Pb nos géneros alimentícios por espectrometria de absorção atômica electrotérmica. *Anal. Chim. Acta.*, 2000, v. 405, p. 205-221.
- [10] TUNALI, S., AKAR, T., OZCAN, S.A., KIRAN, I., OZCAN, A. Equilíbrio e cinética da biossorção de Chumbo (II) a partir de solução aquosa por *Cephalosporium aphidicola*. *Sep. Purif. Technol.*, 2006, v. 47, p. 105-112.
- [11] FERREIRA, J.A., SISINNO, C.L.S., OLIVEIRA R.M.DE. Resíduos sólidos, ambiente e saúde, uma visão multidisciplinar. *Fiocruz*, 2000, v.8, p. 11-14.
- [12] DE SOUZA, R.D. Estratégia sustentável na remediação de cromo presente em efluente industrial utilizando uma matriz magnética. 2016. Qualificação (mestre em química) - Universidade Federal de Sergipe, Sergipe. 2016.
- [13] DHUV, M., MAZUMDAR, S., SINGH, S.K. Adsorventes magnéticos para o tratamento de água/efluentes- A revisão. *J. of Water Proc. Eng.*, 2015, v. 7, p. 244-265.

- [14] SANTANA, A.S., VIEIRA, A.P., BEZERRA, W.B., SILVA, H.A.S., CHAVES, J.A.P., FILHO, E.C.S., MELO, J.C.P., ARIOLDE, C. *Remoção do corante têxtil verde oliva indrathen em mesocarpo do coco babaçu (orbignyaspeciosa)*. 31ª reunião anual da Sociedade Brasileira de Química– SBQ, 2008.
- [15] REN, X., RUI, D., XIAO, X.M., NIKITA, V., MARTIN, S., YIANNIS, A. L. Emissões de carbono, enxofre e óxido de nitrogênio resultantes da combustão de biomassa bruta e torrefada pulverizada. *Fuel*. 2017, v. 188, p. 310-323.
- [16] MONTANHER, E.A., OLIVEIRA, M.C., ROLLEMBERG, A.A.L. Utilization of agro-residues in the metal ions removal from aqueous solutions hazardous materials and wastewater: treatment, removal and analysis. *Nova Sci. publishers.*, 2007, v. 3, p. 51–78.
- [17] SOBRINHO, L.P.O., SILVA, B.F.L., PEREIRA S.I.A., CANTANHEDE, P.K.E., SILVA, R.J., SIQUEIRAC, S.F.L. Uma proposta de aula experimental usando mesocarpo de babaçu (*orbignya speciosa*) na remoção de azul de metileno de soluções aquosas. *Educação Química*, 2015, v. 26, p.8.
- [18] TÉLLEZ, R.T., DE RODRIGUES, L.E.M., GRANADO, G.L., PÉREZ, E.A., LÓPEZ, R.M., GUZMÁN, J.M.S. The water hyacinth, *eichhornia crassipes*: an invasive plant in the guadiana river basin (spain). *Aquat. Inv.*, 2012, v. 3, p. 42–53.
- [19] BERGIER, I., SALIS, M. M., MIRANDA, C. H. B., ORTEGA, E., LUENGO, C. A. Biofuel production from water hyacinth in the pantanal wetland. *Ecohydrol. Hydrobiol.*, 2012, v. 12, p. 77-84.
- [20] ZHOU, W., GE, X., ZHU, D., LANGDON, A., DENG, L., HUA, Y., ZHAO, J. Metal adsorption by quasi cellulose xanthogenates derived from aquatic and terrestrial plant materials. *Bioresour. Technol.*, 2011, v. 102, p. 3629-3631.
- [21] VILLAMAGNA, A., MURPHY, B. Ecological and socio-economic impacts of invasive water hyacinth (*Eichhornia Crassipes*): a review. *Freshwater Biol.*, 2010, v. 55, p. 282–298.
- [22] SHU, X., DENG, Q.F.A., ZHANG, Q., WANG, W. Comparative responses of two water hyacinth (*Eichhornia Crassipes*) cultivars to different planting densities. *Aquat. Bot.*, 2015, v. 121, p. 1–8.
- [23] PIMENTEL, D., MCNAIRM, S., JANECKA, J., WIGHTMAN, J., SIMMONDS, C., CONNELL, C.O., WONG, E., RUSSEL, L., ZERN, J., AQUINO, T.,

TSOMONDO, T. Economic and environmental threats of alien plant, animal, and microbe invasions. *Agric. Ecosyst. Environ.*, 2001, v. 84, p. 1–20.

[24] Ministério Do Meio Ambiente. Estratégia Nacional sobre espécies exóticas invasoras. Resolução CONABIO, 2009, n. 05.

[25] MARTINS, D., VELINI, E.D., COSTA, N.V., CARDOSO, L.A., SOUZA, G.S.F. Manejo químico de *Eichhornia crassipes* e *brachiaria subquadripara* com diquat em condições de reservatório. *Planta Daninha*, 2011, v. 29 (1), p. 51-57.

[26] RAM, S., MOOLANI, M.K. Herbicidal weed control of water hyacinth under semi-arid conditions. *Pet.*, 2000, v. 24 (2), p. 69-71.

[27] HARLEY, K.L.S. The role of biological control in the management of water hyacinth, *Eichhornia crassipes*. *Biomed. Environ. Mass Spectrom.*, 1990, v. 11(1), p. 11-22.

[28] TANG, J., ZHU, W., KOOKANA, R., KATAMAYA, A. Characteristic of biochar and its application in remediation of contaminated soil. *J. Biosci. Bioeng.*, 2013, v. 116, p. 653-659.

[29] LEHMANN, J., JOSEPH, S. Biochar for environmental management: an introduction. *Biochar for environmental management: Science and Technology. USA*, 2009, 1 ed., p. 6.

[30] IBI – INTERNATIONAL BIOCHAR INITIATIVE. [HTTP://WWW.BIOCHAR-INTERNATIONAL.ORG/](http://www.biochar-international.org/) - ACESSO EM 04/05/2015

[31] AHMAD, M., RAJAPAKSHA, A.U., LIM, J.E., ZHANG, M., BOLAN, N., MOHAN, D., VITHANAGE, M., LEE, S.S.Y.S. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. *Chemosphere*, 2014, v. 99, p. 19–33.

[32] REDDY, D.H.K., YUN, Y.S. Spinel ferrite magnetic adsorbents: alternative future materials for water purification?. *Coord. Chem. Rev.*, 2016, v. 315, p. 90-111.

[33] ZHANG, L., LIN, Q.Y.C., CHENC, X., GAOA, Y.N. A method for preparing ferric activated carbon composites adsorbents to remove arsenic from drinking water. *J. Hazard. Mater.*, 2007, v.148, p. 671–678.

- [34] YANG, N.A, ZHU, S., DI, Z., XU, S. , Synthesis and properties of magnetic Fe₃O₄-activated carbon nanocomposite particles for dye removal. *Mater. Lett.*, 2008, v. 62, p. 645-647.
- [35] CONCEIÇÃO, L., PERGHER, S.B.C. Compósitos magnéticos baseados em hidrotacitas para a remoção de contaminantes aniônicos em água. *Química Nova*, 2007, v.30, p. 1077-1081.
- [36] YAMAURA, M., CAMILO, R.L., FELINTO, M.C.F.C. Synthesis and performance of organic-coated magnetite particles. *J. Alloys Compd.*, 2002, v. 344, p. 152-156.
- [37] NGOMSIK, A., BEE, A., DRAYE, M., COTE, G., CABUIL, V., Magnetic nano- and microparticles for metal removal and environmental applications: a review. *C.R. Chim.*, 2005, v. 8, p. 963-970.
- [38] JIE, D., ZHENGHE, X.A., WANG, F. Engineering and characterization of mesoporous silica-coated magnetic particles for mercury removal from industrial 1 effluents. *Appl. Surf. Sci.*, 2008, v. 254, p. 3522–3530.
- [39] YUWEI, C., JIANLONG, W. Preparation and characterization of magnetic chitosan nanoparticles and its application for Cu (II) removal. *Chem. Eng. J.*, 2011, v. 168, p. 286-292.
- [40] ZHANG, L., SUN, Y., JIA, W., MA, S., SONG, B., LI, Y., JIU, H., LIU, J. Multiple shell hollow coffee spheres: Synthesis, formation mechanism and properties. *Ceram. Int.*, 2014, v. 40, p. 8997-9002.
- [41] KARA, A., DEMIRBEL, E., TEKIN, N., OSMANA, B., BESIRLI, N. Magnetic vinylphenyl boronic acid microparticles for Cr (VI) adsorption: kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *J. Hazard. Mater*, 2015, v. 286, p. 612–623.
- [42] JOSÉ, N.M., PRADO, A.S.A.L. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. *Química Nova*, São Paulo, 2005, v. 28, p. 8-15.
- [43] CULITA, D.C., SIMONESCU, C.M., DRAGNE, M., STANICA, N., MUNTEANU, C., PREDA, S., OPREA, O. Effect Of Surfactant Concentration On Textural, Morphological And Magnetic Properties Of CoFe₂O₄ Nanoparticles And

Evaluation Of Their Adsorptive Capacity for Pb(II) íons. *Ceram. Int.*, 2015, v. 41, p. 13553-13560.

[44] MIRANDA, C.C., CANELLAS, L.P., NASCIMENTO, M.T. Caracterização da matéria orgânica do solo em fragmentos de mata atlântica e em plantios abandonados de eucalipto. *Revista Brasileira Ciências do Solo*, 2007, v. 31, p. 905-916.

[45] MASTO, R.E., KUMAR, S., ROUT, T.K., SARKAR, P., GEORGE, J., RAM, L. C. Biochar from Water Hyacinth (*Eichhornia crassipes*) and its Impact on Soil Biological Activity. *Catena*, 2013, v. 111, p. 64–71.

[46] <http://www.doraci.com.br/downloads/engenharia/espectroscopia-infravermelho.pdf>.

Acessado em 15/12/2016.

[47] AVAZPOUR, L., ZANDI, K.M.A., TOROGHINEJAD, [M.R.](#), SHOKROLLAHI, H. Síntese de nanopartículas monofásicas de ferrita de cobalto através de uma nova via baseada em precursor de EDTA/EG e suas propriedades magnéticas. *J. Alloys Compd.* 2015, v. 637, p. 497-503.

[48] https://centraldeanalise.quimica.ufg.br/up/293/o/ASAP_2010.pdf. Acessado em 30/04/2017.

[49] TANG, J., ZHU, W., KOOKANA, R., KATAMAYA, A. Characteristic of biochar and its application in remediation of contaminated soil. *J. Biosci. Bioeng.* 2013, v. 116, p. 653-659.

[50] AGRAFIOTI, E., BOURAS, G., KALDERIS, D., DIAMADOPOULOS, E. Biochar production by sewage sludge pyrolysis. *J Anal Appl Pyrolysis.* 2013, v. 101, p. 72-78.

[51] LAGHARI, M., HU, Z., MIRJAT, M.S., XIAO, B., TAGAR, A.A., MIAN, H. Fast pyrolysis biochar from sawdust improves the quality of desert soils and enhances plant growth. *J. Sci Food Agric*, 2015, v. 52, p. 1-5.

[52] MA, H., LI, J., LIU, W., MIAO, M., CHENG, B., ZHU, S. Novel synthesis of a versatile magnetic adsorbent derived from corncob for dye removal. *Bioresource Technol.* 2015, v. 90, p. 13–20.

[53] ZHOU, L.; YU, Q.; CUI, Y.; XIE, F.; LI, W.; LI, Y.; CHEN, M. Adsorption properties of activated carbon from reed with a high adsorption capacity. *Ecol. Eng.* 2017, v. 102, p. 443–450.

- [54] ABDULLAH, C.E., THINES, K.R., MUBARAK, N.M., RUTHIRAAN, M. Síntese de biochar magnético de biomassa de resíduos agrícolas para melhorar a rota para águas residuais e aplicação de polímero: Uma revisão. *Revisões Energéticas Renováveis e Sustentáveis*. 2017, v. 67, p. 257-276.
- [55] REDDY, D.H.K., LEE, S.M. Composto de biochar magnético: Síntese de Facile, caracterização e aplicação para remoção de metal pesado. *Colloides Surf A: Physicochem Eng Asp*. 2014, v. 454, p. 96-103.
- [56] ZAHOOR, M.F., KHAN, A. Adsorção da aflatoxina B1 em nanocompósitos de carbono magnético preparados a partir de bagaço. *Arab J Chem*. 2014, v.29, p. 34-39.
- [57] MOHAN, D., KUMAR, H., SARSWAT, A., FRANCO, M., PITTMAN, C.U. Remoção de Cádmio e Chumbo usando bio-chars magnético de madeira carvalho e casca de carvalho de pirólise rápida. *Jornal de Engenharia Química*. 2014, v. 236, p. 513-528.
- [58] ANEJA, R., VAZHAIKKURICHI, M.R., KRISHNAN, S., SATISH, K. SINGH, A. captação de folato em colonócitos superficiais ocorre através de vias duplas que modulam pH. *Gastroenterology*, 2000, v. 118, p. 69.
- [59] TINGSONG, Y., LUO X., XIAOYAN, L., JIAYI, Y. Propriedades de preparação, caracterização e adsorção de Chumbo (II) de partículas de couro poroso ativadas por álcali. *Colloids Surf., A*, 2017, v. 512, p. 7-16.
- [60] LARGITTE, L., BRUDEY, T., TANT ET AL, T. Comparação da adsorção de Chumbo por carvão ativado de três precursores lignocelulósicos. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2015, v. 219, p. 265-275.
- [61] FEI, J., CUI, Y., ZHAO ET AL, J. Preparação em grande escala de nanoestruturas hierárquicas de hidróxido de ferro e óxido auto-montadas 3D e suas aplicações para tratamento de água. *J. Mater. Chem.*, 2011, v. 21, p. 11742-11746.
- [62] YANG, Y., SONG, W., WANG ET AL, A. As nanopartículas de sílica mesoporosa revestidas com lipídios como veículos fotossensíveis. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, v. 12, p. 4418-4422.

- [63] ONG-ON, I., EMBLEY, B., CHISTI, Y., HANSUPALAK, N. Predição de propriedades de poros de sílica porosa hierárquica modelada em borracha natural. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2016, v. 233, p. 1-9.
- [64] YANG, R., GAO, D., HUANG, H., HUANG, B., CAI, H. Sílicas mesoporosas preparadas por oxidação de perclorato de amônio e sua aplicação na adsorção seletiva de explosivos. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2013, v. 168, p. 46-50.
- [65] BORTUN, A., BORTUN, M., PARDINI ET AL, J. Efeito de íons competitivos sobre a remoção de arsênio por óxido de zircônio hidratado mesoporoso da água potável. *Mater. Res. Bull.*, 2010, v. 45, p. 1628-1634
- [66] TAN, I.A.W., CHANA, J.C., HAMEEDB, B.H., LIMC, L.L.P. Comportamento de adsorção de íons de Cádmio sobre o carbono ativado mesoporoso impregnado com ácido fosfórico. *J. of Water Proc. Eng.*, 2016, v. 14, p. 60-70.
- [67] ONUNDI, Y.B, MAMUN, A.A, AL KHATIB, M.F, AHMED, Y.M. Adsorção de íons de cobre, níquel e Chumbo a partir de efluentes industriais semicondutores sintéticos por carvão ativado de casca de palma. *Int. J. Environ. Sei. Technol.*, 2010, v. 7, p. 751-758.
- [68] XIONG, C. Adsorção de Cádmio (II) pela quitina. *J. Chem. Soe. Pak.*, 2010, v.32, p. 429-435.
- [69] ÖZER, A., TANYILDIZI, M.S., TÜMEN, F. Estudo da adsorção de Cádmio a partir de solução aquosa sobre carvão ativado da polpa de beterraba. *Environ. Technol.*, 1998, v. 19, p. 1119-1125.
- [70] KEDE, C.M., ETOH, M.A., NDIBEWU, P.P., NGOMO, H.M. Cinética de sorção para a remoção de Cádmio e zinco em carvão ativado à base de palmiste. *J. Appl. Sei. Technol.*, 2013, v. 2, p. 1050-1098.
- [71] BELMEDANI, M., HADOUN, H., SADAOUI Z. Remoção de Cádmio de soluções aquosas por adsorção em carvão ativado preparado a partir de hastes de data. *J. Chem.*, 2013, v. 7, p. 979-984.
- [72] KUMAR, S. VINUTH, T.N., ARCHANA, S., BENAKA, S.B., OLIVERAC, S. Nanopartículas adsorventes de SnO₂ coo eficazes para a remoção de Cádmio e Chumbo

em solução aquosa: mecanismo de adsorção e estudos cinéticos. *J. of Water Proc. Eng.*, 2012, v. 6, p. 44-52.

[73] OTHMAN, Z.A, HASHEM, A., HABILA, M.A. Estudos cinéticos, de equilíbrio e termodinâmicos da adsorção de Cádmio (II) por resíduos agrícolas modificados., 2011, *Molecules*, v.16, p. 10443-10456.

[74] KRISHNAN, R., NOSEUNG, M., SUNYOUNG, H., BYUNGHYUN C. Eletrossíntese de sulfeto de Cádmio em elétrodos de ouro policristalino modificados com enxofre ou tiol. *J. chem. Elet.*2003, v. 362, p. 367-373.

[75] ARAÚJO, C.S.T., CARVALHO, D.C., REZENDE, H.C., ALMEIDA, I.L.S., COELHO, L.M., COELHO, N.M.M. Biorremediação de águas contaminadas com metais pesados utilizando sementes de Moringa oleífera como biossorvente. *Intech*, 2013, v. 12, p. 225-254.

[76] GUPTA, S.S, BHATTACHARYYA, K.G. Cinética de adsorção de íons metálicos em materiais inorgânicos: revisão. *Adv. Colloid Interface Sei.*, 2011, v.162, p. 39-58.

[77] DE LA ROSA, G., REYNEL-ÁVILA, A.S. BONILLA, P., CANO-RODRÍGUEZ, I., VELASCO-SANTOS, C., MARTÍNEZ-HERNANDEZ, A.L. Reciclagem de penas de aves de capoeira para remoção de Pb de águas residuais: estudos cinéticos e de equilíbrio. *Int. J. Chem. Biol. Eng.*, 2008, v. 1, p. 185-193.

[78] KAR, P., MISRA, M.. Uso de fibra de queratina para uma separação de metais pesados da água. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2004, v. 79, p. 1313-1319.

[79] AL-ASHEH, S., BANAT, B., AL-ROUSAN, D. Reutilização benéfica de penas de frango na remoção de metais pesados de águas residuais. *J. Cleaner Prod.*, 2003, v. 11, p. 321-326.

[80] AGUAYO-VILLARREAL, I.A, BONILLA-PETRICIOLET, A., HERNÁNDEZ-MONTOYA, V., MONTES-MORAN, S.E. Lote e Coluna Estudos de Zn²⁺ remoção de Solução aquosa usando penas de galinha Como adsorventes. *Chem. Eng. J.*, 2011, v. 167 (1), p. 67-76.

- [81] ÁVILA, R., DE LA ROSA, G., ROJAS-MAYORGA, C.K., CANO-AGUILERA, I., BONILLA- PETRICIOLET, A. Cinética e Modelagem termodinâmica do Cd^{+2} e Ni^{+2} biosorption por penas de galinha. *Int. J. Chem. Reagir. Eng.*, 2011, v. 9, p. 1-26.
- [82] JEYAKUMAR, C., CHANDRASEKARAN, V. Adsorção de íons de Chumbo (II) por carvões ativados preparados a partir de algas verdes marinhas: Estudos de equilíbrio e cinética. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2014, v. 93, p. 78-92.
- [83] KHOIRIAH, F.F., RAHMIANA, Z., EDISON, M. Biossorção de Pb (II) e Zn (II) a partir da solução aquosa usando langsat (*Lansium domesticum* Corr) casca de fruta. *J. Chem. Pharm. Res.*, 2015, v.7, p. 546-555.
- [84] REDDY, D.H.K., YUN, Y.S. Spinel ferrite magnetic adsorbents: alternative future materials for water purification?. *Coord. Chem.*, 2016, v. 315, p. 90-111.
- [85] NGOMSIK, A., BEE, A., DRAYE, M., COTE, G., CABUIL, V. Magnetic nano- and microparticles for metal removal and environmental applications: a review. *Comp. Ren. Chim.*, 2005, v. 8, p. 963-970,.
- [86] SAEED, A., IQBAL, M., HÖLL, W.H. Cinética, equilíbrio e mecanismo de Cd^{2+} remoção da solução aquosa pela casca de mungbean. *J. Hazard. Mater.*, 2009, v. 168, p. 1467-1475.
- [87] DAWODU, F.A., AKPOMIE, G.K., OGBU, I.C. Modelagem isotérmica na sorção de equilíbrio do Cádmiio (II) a partir da solução por argila de Agbani. *Int. J. Multidiscip. Sei. Eng.*, 2012, v. 3, p. 9-14.
- [88] QIU, H., PAN, B., ZHANG, Q., ZHANG, W. Revisão crítica em modelos cinéticos de adsorção. *J. Zhejiang Univ. Sei. A.*, 2009, v.10, p. 716-724.
- [89] BALLAV, N., CHOI, H. J., MISHRA, S. B., MAITY, A. Synthesis, characterization of Fe_3O_4 glycine doped polypyrrole magnetic nanocomposites and their potential performance to remove toxic Cr(VI). *J. Ind. Eng. Chem.*, 2014, v. 20, 4085-4093.
- [90] DING, Y., JING, D., GONG, H., ZHOU, L., YANG, X. Biossorção de Cádmiio aquático (II) por palha de arroz não modificada. *Bioresour. Technol.*, 2012, v. 114, p. 20-25.

- [91] LIU, H., WANG, C., LIU, J., WANG, B., SUN, H. A adsorção competitiva de Cd (II), Zn (II) e Ni (II) de seus sistemas ácido e binário ternário usando turmalina. *J. Environ. Manage.*, 2013, v. 128, p. 727-734.
- [92] BIAN, Y., BIAN, Z., ZHANG, J., DING, A., LIU, S., ZHENG, L., H. WANG. Adsorção de íons de Cádmio a partir de soluções aquosas por carvão ativado com grupos funcionais contendo oxigênio Queixo. *J. Chem. Eng.*, 2015, v. 23, p. 1705-1711.
- [93] DABROWSKI, A. Formação de austenita de carbono e aços ligados por pulsos de argônio e nitrogênio intenso: Papel do carbono, cromo e nitrogênio. *Colloid Interf. Sci.* 2007, v. 93, p. 135.
- [94] TAN, I.A.W., AHMAD, A.L., HAMEED, B.H. Isotermas de adsorção, cinética, termodinâmica e estudos de dessorção de 2,4,6-triclorofenol em palma de óleo. *J. Hazard. Mater.*, 2009, v. 164, p. 473-482.
- [95] GOLIN, D.M. Remoção de Chumbo de meios líquidos através de adsorção utilizando carvão ativado de origem vegetal e resíduos vegetais. UFPR, 2007. DISSERTAÇÃO.
- [96] SARDELLA, F., GIMENEZ, M., NAVAS, C., MORANDI, C., DEIANA, C., SAPAG, K. Conversão de resíduos da indústria vitivinícola em carvão ativado para remoção de Chumbo e Cádmio. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2014, v. 3, p. 253-260.
- [97] CORREIA, P.R.M, OLIVEIRA, E., OLIVEIRA, P.V. Determinação simultânea de Cd e Pb nos géneros alimentícios por espectrometria de absorção atômica eletrotérmica. *Anal. Chim. Acta*, 2000, v. 405, p. 205-221.
- [98] RATNA, K.A., SOBHA, K. Remoção de Chumbo por adsorção com o compósito biopolímero renovável de pena (*Dromaius novaehollandiae*) e quitosana (*Agaricus bisporus*). *Environ. Technol. Innovation*. 2016, v. 6, p. 11–26.
- [99] ROMERO-GONZALEZ, J., PERALTA-VIDEA, J.R., RODRIGUEZ, E., RAMIREZ, S.L., GARDEA-TORRESDEY, J.L. Determination of thermodynamic parameters of Cr (VI) adsorption from aqueous solution onto *Agave lechuguilla* biomass, *J. Chem. Thermodyn.*, 2005, v. 37, p. 343–347.

- [100] EFTEKHARI, S., HABIBI-YANGJEH, A., SOHRABNEZHAD, S.H. Application of AIMCM-41 for competitive adsorption of methylene blue and rhodamine B: Thermodynamic and kinetic studies, *J. Hazard. Mater.*, 2010, v. 178, p. 349–355.
- [101] ONUNDI, Y.B, MAMUN, A.A, AL KHATIB, M.F, AHMED, Y.M. Adsorção de íons de cobre, níquel e Chumbo de efluentes industriais semicondutores sintéticos por carvão ativado de casca de palma. *Int. J. Environ. Sei. Technol.*, 2010, v. 7, p. 751-758.
- [102] SEMERJIAN, L. Equilíbrio e cinética da adsorção de Cádmio a partir de soluções aquosas utilizando serragem de *Pinus halepensis* não tratada. *J. Hazard. Mater.*, 2010, v. 173, p. 236-242.
- [103] KUMAR, P.S, GAYATHRI, R. SENTHAMARAI, C., PRIYADHARSHINI, M., FERNANDO, P.S.A, SRINATH, R. Cinética, mecanismo, isoterma e análise termodinâmica da adsorção de íons de Cádmio por sementes de *Strychnos potatorum* modificadas em superfície. *J. Chem. Eng.*, 2012, v. 29, p. 1752-1760.
- [104] KEDE, C.M., ETOH, M.A., NDIBEWU, P.P., NGOMO, H.M., GHOGOMU, P.M. Equilíbrio e estudos cinéticos sobre a adsorção de Cádmio em argilas de zonas húmidas de Camarões. *J. Appl. Sei. Technol.*, 2014, v. 4, p. 1071-1088.
- [105] KRISHNAN, K.A, ANIRUDHAN, T.S. Remoção de Cádmio (II) de soluções aquosas por carbono sulfurado ativado a vapor preparado a partir de pílora de bagaço de cana-de-açúcar: estudos cinéticos e de equilíbrio. *Water SA*, 2003, v. 29, p. 147-156.
- [106] HAJATI, A., GHAEDI, M., YAGHOUBI, S. Carvão ativado local, barato e não-tóxico como adsorvente eficiente para a remoção simultânea de íons de Cádmio e verde de malaquita: otimização pela metodologia de resposta superficial. *J. Ind. Eng. Chem.*, 2015, v. 21, p. 760-767.
- [107] GUPTA, V.K, NAYAK, A. Remoção de Cádmio e recuperação de soluções aquosas por novos adsorventes preparados a partir de cascas de laranja e nanopartículas de Fe₂O₃. *Chem. Eng. J.*, 2012, v. 180, p. 81-90.
- [108] TINGTING, G., JINGANG, Y., YING, Z., XINYU, J. A síntese de óxido de grafeno funcionalizado com grupo ditiocarbamato e seu desempenho proeminente na adsorção de íons de Chumbo. *J. Taiwan Inst Chem. Eng.*, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2016.11.033>.

- [109] GOMEZ-GONZALEZ, R., FELIPE, J., CERINO-CÓRDOVA, A.M., GARCIA-LEÓN, J., SOTO-REGALADO, E., NANCY, E., DAVILA-GUZMAN, J., SALAZAR-RABAGO, J. Biossorção de Chumbo em grãos de café: Análise comparativa de várias técnicas de otimização utilizando modelos de adsorção de equilíbrio e ANN. *J Taiwan Inst Chem.*, 2016, v. 68, p. 201-210.
- [110] YOGESH, K., KUMAR, T.N., VINUTH, R., ARCHANA, S., BENAKA, S.B., PRASAD, S., OLIVERA, H.B., MURALIDHARA, B. SnO₂ como adsorventes eficazes para a remoção de Cádmio e Chumbo da solução aquosa: Mecanismo de adsorção e estudos cinéticos. *Jornal de Engenharia de Processo de Água.*, 2016. V.13, p. 44-52.
- [111] CHEN, K., HE, J., LI, Y., CAI, X., ZHANG, K., LIU, T. Removal of cadmium and lead ions from water by sulfonated magnetic nanoparticle adsorbents. *J Colloid Interface Sci.*, 2017, V. 494, p. 307-316.
- [112] MEDELLIN-CASTILLO, N.A., PADILLA-ORTEGA, E., REGULES-MARTÍNEZ, M.C, LEYVA-RAMOSD, R., OCAMPO-PÉREZD, R., CARRANZA-ALVAREZE, C. Single and competitive adsorption of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions onto industrial chili seeds (*Capsicum annuum*) waste. *Sustainable Environment Research.*, 2017, v.27, p. 61-69.
- [113] AHMAD, K.F., MCKAY, G., CHAMOUN, R., RHADFI, T., HUGUES P., Muataz, A. Remoção de bário de água sintética natural e produzida usando MXene como adsorvente bidimensional (2-D) de nanosheet. *Chem. Eng. Sci.*, 2017, v. 317, p. 331-342.
- [114] LAUS, R. Adsorção de Cu(II), Cd(II) e Pb(II) em soluções individuais, binárias e ternárias pela quitosana modificada com epiclorigrina/trifosfato. Dissertação (mestrado em química) Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, 2011.