

THAÍS APARECIDA CANDIDA BALBINO

**REMOÇÃO DE METAIS PESADOS DE ÁGUAS EMPREGANDO
ORGANOCOMPÓSITO MAGNÉTICO DE HIDROTALCITA MODIFICADA
COM ÁCIDO HÚMICO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2017

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

B172r
2017

Balbino, Thaís Aparecida Candida, 1993-

Remoção de metais pesados de águas empregando organocompósito magnético de hidrotalcita modificada com ácido húmico / Thaís Aparecida Candida Balbino. – Viçosa, MG, 2017.

xvi, 79f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Carlos Roberto Bellato.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f.65-79.

1. Metais pesados. 2. Ácido húmico. 3. Adsorção.
I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Química.
Programa de Pós-graduação em Agroquímica. II. Título.

CDD 22 ed. 363.7384

THAÍS APARECIDA CANDIDA BALBINO

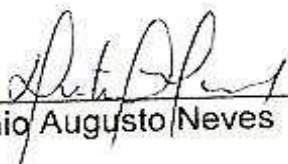
REMOÇÃO DE METAIS PESADOS EM ÁGUAS EMPREGANDO
ORGANOCOMPOSITO MAGNÉTICO DE HIDROTALCITA MODIFICADA
COM ÁCIDO HÚMICO

Dissertação apresentada à Universidade
Federal de Viçosa, como parte das
exigências do Programa de Pós-
Graduação em Agroquímica, para
obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 21 de fevereiro de 2017.


Sukarno Olavo Ferreira


Willian Toito Suarez


Antônio Augusto Neves


Efraim Lázaro Reis


Carlos Roberto Bellato
(Orientador)

Dedico este trabalho a todos os que sempre acreditaram em mim, especialmente à minha família e amigos.

“Entender a vontade de Deus nem sempre é fácil, mas crer que ele está no comando e tem um plano pra nossa vida, faz a caminhada valer a pena!”

Autor Desconhecido

AGRADECIMENTOS

Hoje vivo uma realidade que parece um sonho, mas foi preciso muito esforço, determinação, perseverança e ousadia para chegar até aqui, e nada disso eu conseguiria sozinha. Gostaria de agradecer primeiramente à Deus por me amparar nos momentos difíceis, me dar força para superar as dificuldades, mostrar o caminho nas horas incertas e me suprir em todas as minhas necessidades.

Aos meus pais Ernane e Solange e meu irmão Marlon pelo incentivo.

Ao Cristiano por me apoiar e ter me dado forças para chegar até aqui.

Ao meu orientador professor Carlos Roberto Bellato por acreditar em mim, pela ajuda e apoio concedidos, sendo sua participação fundamental para a realização deste trabalho.

Ao professor César Reis por aceitar o convite para ser meu coorientador.

Aos professores Willian Toito Suarez, Antônio Augusto Neves e Efraim Lázaro Reis por aceitarem o convite para participar da banca examinadora e ao professor Sukarno Olavo Ferreira, pelas análises de Raios-X realizadas em seu laboratório e também por aceitar o convite para participar da banca.

Ao professor Éber Medeiros, do Departamento de Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal de Viçosa, pela atenção e disposição para a realização das análises de Microscopia Eletrônica de Varredura e Potencial Zeta.

Ao Márcio, técnico do Departamento de Química, pelas análises de Infravermelho.

Ao José Neto, que além da parceria no laboratório, realizou as milhões de leituras de absorção atômica, sempre disposto a ajudar dando sugestões para o trabalho.

Ao Jaderson, pelas discussões e ideias para a realização deste trabalho, estando sempre disposto a ajudar.

Aos demais colegas e amigos do Laboratório de Instrumentação e Química Ambiental – LIQUAM: Danilo, Fernanda e Carlos Henrique pela agradável convivência. E aos estagiários Alexsandra, Adriel, Ana Luíza, Igor, Rogério, Raquel e outros pela colaboração durante o desenvolvimento experimental deste trabalho.

Às colegas e amigas do Grupo de Pesquisa em Equilíbrio Químico Aplicado - GPEQA pela convivência, em especial à Lorryne, Stefania e Cris.

Aos meus amigos Lorena, Wagner, Glasiane e Mariana pelo apoio e conselhos nos momentos difíceis.

Ao professor Reinaldo Teófilo e Jussara pela amizade, confiança e incentivo de sempre.

Aos professores da UEMG e do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, pela contribuição em minha formação científica.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de pesquisa.

À Universidade Federal de Viçosa, em especial ao Departamento de Química, pelos serviços prestados para realização deste trabalho.

Aos servidores da Prefeitura Municipal de Ubá pela licença para estudo concedida e amizades conquistadas.

Uma coisa é certa: “Aqueles que passam por nós não vão sós, não nos deixam sós. Deixam um pouco de si, levam um pouco de nós.” (Antoine de Saint-Exupéry).

A todos vocês dedico esse trabalho e minha imensa gratidão!

Mais uma etapa foi vencida e tenho certeza de que tudo valeu a pena, mas sei que ainda é apenas o começo de uma vida cheia de realizações.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	viii
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS.....	xii
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xv
CAPÍTULO 1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	1
1. INTRODUÇÃO GERAL	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. Metais e toxicidade	4
2.2. Indústria de galvanoplastia.....	5
2.3. Indústrias cloroalcalinas e de lâmpadas fluorescentes	6
2.4. Remoção de metais pesados de efluentes industriais	8
2.5. Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs)	8
2.5.1. Síntese e caracterização de HDLs.....	12
2.5.2. Modificações na hidrotalcita (HT).....	13
2.6. Matéria orgânica natural (ácidos húmicos)	14
2.7. Adsorção.....	15
2.7.1. Isoterma de Langmuir	17
2.7.2. Isoterma de Freundlich	18
2.7.3. Cinética de adsorção	18
CAPÍTULO 2 - REMOÇÃO DE METAIS PESADOS DE ÁGUAS EMPREGANDO ORGANOCOMPÓSITO MAGNÉTICO DE HIDROTALCITA MODIFICADA COM ÁCIDO HÚMICO.....	20
1. INTRODUÇÃO.....	20
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	22

2.1. Materiais	22
2.2. Síntese e modificação da HT por ácido húmico (HT-AH)	22
2.3. Preparo do óxido de ferro	22
2.4. Síntese da hidrotalcita-humato/óxido de ferro (HT-AH/Fe)	23
2.5. Caracterização dos materiais.....	23
2.6. Remoção de Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+}	24
2.7. Reciclagem do adsorvente.....	25
2.8. Aplicação do adsorvente HT-AH/Fe em efluentes de indústrias	26
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	28
3.1. Preparo da HT-AH	28
3.1.1. Remoção de Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} pela HT-AH	30
3.2. Preparo da HT-AH/Fe	31
3.2.1. Remoção de Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} pela HT-AH/Fe	33
3.3. Caracterização da HT-AH/Fe.....	34
3.4. Estudo da remoção de Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} pela HT-AH/Fe	39
3.4.1. Efeito do pH	39
3.4.2. Efeito da dose do adsorvente	40
3.4.3. Efeito do tempo de contato	41
3.4.4. Estudos cinéticos	44
3.4.5. Isotermas de adsorção.....	48
3.4.6. Estudos termodinâmicos.....	55
3.4.7. Efeito da competição entre os cátions metálicos	57
3.5. Reciclagem do adsorvente.....	59
3.6. Aplicação em efluentes.....	61
4. CONCLUSÕES.....	64
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AH – Ácido Húmico

Calc. - calcinado

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

DRX - Difractometria de Raios-X

EAA – Espectroscopia de Absorção Atômica

HC – Hidrocalumita

HDL – Hidróxido duplo lamelar

HT – Hidrotalcita

IV – Espectroscopia de Infravermelho

K_{ps} – Constante do produto de solubilidade

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

PCZ – Ponto de Carga Zero

pH – potencial Hidrogeniônico

UV-Vis – Ultravioleta-Visível

V - Volume

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

- Figura 1.** Representação esquemática da estrutura do HDL e da unidade octaédrica que o compõe (BASU *et al.*, 2014)..... 11
- Figura 2.** Estrutura da ligação entre ácido húmico e um argilomineral através de íons metálicos (STEVENSON, 1994)..... 14
- Figura 3.** Tipos de isothermas (GONÇALVES JUNIOR, 2003)..... 17

CAPÍTULO 2 - REMOÇÃO DE METAIS PESADOS DE ÁGUAS EMPREGANDO ORGANOCOMPÓSITO MAGNÉTICO DE HIDROTALCITA MODIFICADA COM ÁCIDO HÚMICO

- Figura 1.** Difractogramas de Raios-X para as amostras: (A) HT-Cl; e da HT-AH com diferentes proporções de AH (AH:Mg): (B) 0,1:1; (C) 0,5:1; (D)1:1; (E) 3:1; (F) 5:1; (G) 6:1 e (H) 7:1 (m/m).....28
- Figura 2.** Espectro no Infravermelho para as amostras: (A) AH, (B) HT-Cl; e da HT-AH com diferentes proporções de AH (AH:Mg): (C) 0,1:1; (D) 0,5:1; (E) 1:1; (F) 3:1; (G) 5:1; (H) 6:1 e (I) 7:1 (m/m).....30
- Figura 3.** Comparação das proporções de AH:Mg na HT-AH para remoção de Pb^{2+} de solução aquosa. Dosagem: 1,0 g L⁻¹; Concentração: 1,0 mM; Tempo de agitação: 24 horas; Temperatura: 25 °C; pH 5.31
- Figura 4.** Difractogramas de Raios-X para as amostras: (A) óxido de ferro, (B) HT-Cl; e da HT-AH/Fe com diferentes proporções de óxido de ferro: (C) 1%, (D) 2,5%, (E) 5%, (F) 10%, (G) 15% e (H) 20% (m/m) (Mh = Maghemita).32
- Figura 5.** Espectro no Infravermelho para as amostras: (A) AH, (B) óxido de ferro, (C) HT-Cl; e da HT-AH/Fe com diferentes proporções de óxido de ferro: (D) 1%, (E) 2,5%, (F) 5%, (G) 10%, (H) 15% e (I) 20% (m/m).....33

Figura 6. Comparação das proporções de óxido de ferro na HT-AH/Fe para remoção de Pb^{2+} de solução aquosa. Dosagem: $1,0\text{ g L}^{-1}$; Concentração: $1,0\text{ mM}$; Tempo de agitação: 24 horas; Temperatura: $25\text{ }^{\circ}\text{C}$; pH 5.	34
Figura 7. Difrátogramas de Raios-X dos compósitos e organocompósitos: (A) AH, (B) HT-Cl, (C) óxido de ferro, (D) HT-Cl/Fe, (E) HT-AH e (F) HT-AH/Fe (Mh= maghemita).....	35
Figura 8. Espectros de Infravermelho para as amostras: (A) AH, (B) HT-Cl, (C) óxido de ferro, (D) HT-Cl/Fe, (E) HT-AH e (F) HT-AH/Fe.	36
Figura 9. MEV dos adsorventes: (A) HT-Cl, (B) HT-Cl/Fe, (C) HT-AH e (D) HT-AH/Fe.....	38
Figura 10. Medidas de potencial zeta dos adsorventes.	39
Figura 11. Efeito do pH na remoção dos cátions Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} a partir da HT-AH/Fe. Dosagem: $1,0\text{ g L}^{-1}$; Concentração: $1,0\text{ mM}$; Tempo de agitação: 24 horas; Temperatura: $25\text{ }^{\circ}\text{C}$	40
Figura 12. Efeito da dose de HT-AH/Fe na remoção dos cátions Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} . Concentração: $1,0\text{ mM}$; pH inicial: 5,0; Tempo de agitação: 24 horas; Temperatura: $25\text{ }^{\circ}\text{C}$	41
Figura 13. Efeito do tempo de contato entre a HT-AH/Fe e os cátions metálicos na remoção de: (A) Cu^{2+} , (B) Pb^{2+} , (C) Cd^{2+} e (D) Hg^{2+} . Concentração: $1,0\text{ mM}$; Dosagem: $1,0\text{ g L}^{-1}$; pH inicial: 5,0; Temperatura: $25\text{ }^{\circ}\text{C}$	42
Figura 14. Comparação do tempo de contato entre os adsorventes HT, HT/Fe, HT-AH e HT-AH/Fe e os cátions metálicos na remoção de: (A) Cu^{2+} , (B) Pb^{2+} , (C) Cd^{2+} e (D) Hg^{2+} . Concentração: $1,0\text{ mM}$; Dosagem: $1,0\text{ g L}^{-1}$; pH 5,0; Temperatura: $25\text{ }^{\circ}\text{C}$	43
Figura 15. Cinética de adsorção dos cátions Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} por HT-AH/Fe: (A) modelo pseudo-primeira ordem, (B) modelo pseudo-segunda ordem e (C) modelo de difusão intrapartícula.	46

Figura 16. Isotermas de adsorção de Langmuir dos íons metálicos por HT-AH/Fe em diferentes temperaturas: (A) Cu ²⁺ , (B) Pb ²⁺ , (C) Cd ²⁺ e (D) Hg ²⁺ . Dosagem: 1,0 g L ⁻¹ ; pH 5.	49
Figura 17. Aplicação dos modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich para a remoção dos íons metálicos por HT-AH/Fe: (A) Cu ²⁺ , (B) Pb ²⁺ , (C) Cd ²⁺ e (D) Hg ²⁺ . Dosagem: 1,0 g L ⁻¹ ; pH 5; Temperatura: 25 °C.	50
Figura 18. Comparação entre as percentagens de remoção de Pb ²⁺ em solução aquosa pelos HDLs sintetizados. Concentração: 1,0 mM; Dosagem: 1,0 g L ⁻¹ ; pH 5,0; Temperatura: 25 °C.	55
Figura 19. Avaliação da remoção simultânea e do efeito competitivo dos íons Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , Cd ²⁺ e Hg ²⁺ pela HT-AH/Fe de soluções binárias, ternárias e quaternária. Concentração: 1,0 mM; Dosagem: 1,0 g L ⁻¹ ; pH 5,0.....	57
Figura 20. Cinética de competição dos íons em uma solução contendo Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , Cd ²⁺ e Hg ²⁺ e suas remoções pela HT-AH/Fe. Concentração: 1,0 mM; Dosagem: 1,0 g L ⁻¹ ; pH 5,0; Temperatura: 25 °C.	58
Figura 21. Dessorção dos cátions Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , Cd ²⁺ e Hg ²⁺ da HT-AH/Fe. Concentração: 1,0 mM; Dosagem: 1,0 g L ⁻¹ ; pH 5,0; Tempo de agitação: 2 horas; Temperatura: 25 °C.	59
Figura 22. Percentagem de adsorção/dessorção dos cátions metálicos por HT-AH/Fe: (A) Cu ²⁺ , (B) Pb ²⁺ , (C) Cd ²⁺ e (D) Hg ²⁺ em cinco ciclos consecutivos. Concentração: 1,0 mM; Dosagem: 1,0 g L ⁻¹ ; pH 5,0; Temperatura: 25°C.	61
Figura 23. Remoção dos metais pela HT-AH/Fe de amostras de efluente de: (A) Indústria de galvanoplastia, (B) Indústria cloroalcalina e (C) Lâmpada fluorescente. Dosagem: 1,0 g L ⁻¹ ; pH 5,0; Temperatura: 25 °C.	62

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Tabela 1. Combinação de cátions que podem ser utilizados na síntese de HDLs.....	10
---	----

CAPÍTULO 2 - REMOÇÃO DE METAIS PESADOS DE ÁGUAS EMPREGANDO ORGANOCOMPÓSITO MAGNÉTICO DE HIDROTALCITA MODIFICADA COM ÁCIDO HÚMICO

Tabela 1. Concentração de metais nas amostras de efluente de indústria de galvanoplastia, cloroalcalina e lâmpada fluorescente.	27
---	----

Tabela 2. Composição metálica dos adsorventes (mmol) HT-Cl, HT-Cl/Fe, HT-AH e HT-AH/Fe.....	37
--	----

Tabela 3. Parâmetros cinéticos de adsorção dos metais Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , e Hg^{2+} em HT-AH/Fe, concentrações de 1,0 mM, com 1,0 g L ⁻¹ relação sólido/solução e pH 5.	45
--	----

Tabela 4. Parâmetros calculados pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich para adsorção dos metais Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} na HT-AH/Fe, concentrações 0,1-4,0 mM, 1,0 g L ⁻¹ relação sólido/solução e pH 5.....	51
---	----

Tabela 5. Capacidade de adsorção (Q_{max} calculados a partir do modelo de Langmuir) de cátions metálicos adsorvidos por diversos adsorventes.	54
--	----

Tabela 6. Parâmetros termodinâmicos da adsorção dos metais Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} em HT-AH/Fe.	56
---	----

Tabela 7. Concentração de metais nas amostras de efluente de indústria de galvanoplastia, cloroalcalina e lâmpada fluorescente antes e após a remoção utilizando HT-AH/Fe.....	63
---	----

RESUMO

BALBINO, Thaís Aparecida Candida, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2017. **Remoção de metais pesados de águas empregando organocompósito magnético de hidrotalcita modificada com ácido húmico.** Orientador: Carlos Roberto Bellato. Coorientador: César Reis.

A remoção dos íons Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} por organocompósito magnético de hidrotalcita modificada com ácido húmico (HT-AH/Fe) foi avaliada em soluções aquosas. A HT-AH/Fe foi sintetizada pelo método de coprecipitação, sendo que a proporção de 5:1 (AH:Mg) e 2,5% (m/m) de óxido de ferro apresentaram os melhores resultados na remoção de cátions. A eficiência da HT-AH/Fe foi comparada à da HT-Cl, HT-Cl/Fe e HT-AH pelo método de batelada. Os adsorventes magnéticos apresentam a vantagem de serem facilmente removidos da solução aquosa através da aplicação de um campo magnético. Todos os adsorventes foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho (IV), Difractometria de Raios-X (DRX), potencial zeta, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA). A interação eletrostática atua no processo de remoção dos cátions metálicos por HT-AH/Fe, além da substituição isomórfica e da complexação pelo AH. Avaliaram-se os efeitos do pH, da dose de HT-AH/Fe, tempo de contato e das concentrações iniciais dos metais. O modelo de cinética de pseudo-segunda ordem descreveu adequadamente o processo de adsorção. O modelo Langmuir se ajustou aos dados experimentais, indicando que a adsorção ocorre em monocamada. As capacidades de adsorção máximas pelo organocompósito HT-AH/Fe para Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} foram de 170,95; 397,82; 196,70 e 174,52 mg g^{-1} , respectivamente em pH 5 e dosagem 1,0 g L^{-1} . Dados termodinâmicos para HT-AH/Fe sugerem a espontaneidade do processo e valores positivos e altos de ΔH° sugerem que a interação dos metais adsorvidos pelo organocompósito HT-AH/Fe é um processo endotérmico caracterizado por quimiossorção. Os estudos de competição entre os metais foram realizados em soluções binárias, ternárias e quaternária, onde determinou-se que a remoção segue a ordem de preferência: $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Hg}^{2+}$. Este comportamento está relacionado com diversos fatores como as constantes de estabilidade para formação dos complexos e/ou tempo de contato. Embora a capacidade de remoção dos cátions pela HT-AH/Fe

tenha diminuído até o quinto ciclo de reutilização, a quantidade de cátions removidos em mg L^{-1} continua bastante significativa. Estes resultados mostram que a reutilização do adsorvente HT-AH/Fe é viável e apresentou ser estável por pelo menos cinco ciclos, além deste ser eficiente na remoção de cátions metálicos de solução aquosa e de efluentes industriais.

ABSTRACT

BALBINO, Thaís Aparecida Candida, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2017. **Removal of heavy metals of waters employing hydrotalcite magnetic organocomposite modified with humic acid.** Advisor: Carlos Roberto Bellato. Co-advisor: César Reis.

The removal of the Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} and Hg^{2+} ions by hydrotalcite magnetic organocomposite modified with humic acid (HT-HA/Fe) was evaluated in aqueous solutions. The HT-HA/Fe was synthesized by the co-precipitation method, and the ratio of 5:1 (HA:Mg) and 2.5% (w/w) of iron oxide showed a better cations removal results. The efficiency of HT-HA/Fe was compared to HT-Cl, HT-Cl/Fe and HT-HA by the batch method. Magnetic adsorbents have the advantage of being easily removed from the aqueous solution by the application of a magnetic field. All adsorbents were characterized by infrared (IR) spectroscopy, X-Ray Diffractometry (XRD), zeta potential, Scanning Electron Microscopy (SEM) and Atomic Absorption Spectroscopy (AAS). The electrostatic interaction acts on the removal process of metal cations by HT-HA/Fe in addition to isomorphic substitution and complexation by HA. The effects of pH, HT-HA/Fe dosage, contact time and the initial concentrations of the metals were evaluated. The pseudo-second order kinetic model adequately described the adsorption process. The Langmuir model fitted the experimental data, indicating the occurrence of a monolayer adsorption. The maximum adsorption capacities by HT-HA/Fe organocomposite for Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} and Hg^{2+} were 170.95; 397.82; 196.70 and 174.52 mg g^{-1} respectively, at pH 5 and dosage 1.0 g L^{-1} . Thermodynamics data for HT-HA/Fe suggest the spontaneity of the process and the positive and high values of ΔH° suggest that the interaction of the metals adsorbed by the HT-HA/Fe organocomposite is an endothermic process characterized by chemisorption. The competition studies between the metals were carried out in binary, ternary and quaternary solutions, where it was determined that the cations removal follows the order of preference: $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Hg}^{2+}$. This behavior is related to several factors such as stability constants for complex formation and/or contact time. Although the cation removal capacity by HT-HA/Fe has decreased until the fifth cycle of reuse, the amount of cations removed in mg L^{-1} remains quite significant. These results show that the reuse of

the HT-HA/Fe adsorbent is viable. Furthermore, this adsorbent has been stable for at least five cycles and it is efficient for metallic cations removal from aqueous solution and industrial effluents.

CAPÍTULO 1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1. INTRODUÇÃO GERAL

A água potável, além de ser um dos mais importantes fatores da preservação da vida, em vias de se tornar escassa no mundo, está sendo contaminada com o despejo de rejeitos industriais e urbanos e várias outras atividades humanas. A contaminação da água com metais pesados é resultante de diversas atividades industriais que têm gerado maior preocupação aos pesquisadores e órgãos governamentais envolvidos no controle de poluição do meio ambiente (SEKABIRA *et al.*, 2010). Isso tem se tornado um problema crescente à saúde das pessoas e ao meio ambiente devido à alta toxicidade e não biodegradabilidade destas espécies, mesmo em baixas concentrações (ADELI; YAMINI; FARAJI, 2012).

A poluição por metal pesado é persistente no meio aquático. Quando o metal é mobilizado, sua quantidade total permanece a mesma, qualquer que seja sua forma. O grau de complexação do metal na solução é alterado pela variação do pH e do potencial de oxirredução em águas naturais, tornando-o mais biodisponível (COELHO *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2013).

Os metais pesados reagem com macromoléculas, ligantes difusores e ligantes presentes em membranas e por isso são considerados tóxicos para os seres vivos. Possuem propriedades de bioacumulação na cadeia alimentar, persistência no ambiente e interferência nos processos metabólicos dos seres vivos. A persistência garante os efeitos ao longo do tempo, mesmo depois de interrompidas as emissões (PALM-ESPLING; NIEMIEC; WITTUNG-STAFSHEDE, 2012).

Vários acidentes causados por metais pesados foram relatados envolvendo elementos, como mercúrio e cádmio. O primeiro caso de poluição no ambiente aquático foi o acidente na Baía de Minamata no Japão em 1959 que foi a causa da morte de seres humanos pelo consumo de peixes contaminados com metilmercúrio. A fonte de contaminação foi atribuída aos efluentes de fábrica de produção de plásticos, já que este material é formado a partir do acetaldeído, tendo o mercúrio inorgânico como catalisador (FÖRSTNER, U.; WITTMANN, 1981).

As indústrias cloroalcalinas, de galvanoplastia e de lâmpadas fluorescentes são algumas responsáveis pelo lançamento de metais pesados nos cursos d'água. A remoção e monitoramento destes metais se faz necessário em virtude da intensa utilização industrial destes elementos e da sua toxicidade (CUNHA *et al.*, 2016).

De acordo com o Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA (2011) os níveis máximos permissíveis de Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cr(III), Cr(VI), Hg(II), Pb(II) e Cd(II) em água potável e em águas residuárias são 1,0; 2,0; 5,0; 1,0; 0,1; 0,01; 0,5 e 0,2 mg L⁻¹, respectivamente. Assim, para cumprir as exigências ambientais e preservação da qualidade da água é essencial o tratamento de águas contaminadas por estes metais antes de seu descarte.

Dentre os diversos métodos de tratamento de efluentes para a remoção de metais pesados, tais como troca iônica, extração líquido-líquido, ultrafiltração, processo de membrana (osmose reversa e eletrodialise), precipitação química e redução, a adsorção tem sido considerada como um dos mais efetivos e utilizados para remoção de metais pesados (LI *et al.*, 2014). A grande vantagem da adsorção sobre os outros é a baixa geração de resíduos, fácil recuperação dos metais e a possibilidade de reutilização do adsorvente (SPINELLI *et al.*, 2005).

Os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) são hidróxidos metálicos mistos e possuem a fórmula geral expressa por $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^{x+}A_{x/n}^{n-} \cdot mH_2O$, onde M^{2+} e M^{3+} representam, respectivamente, cátions metálicos di e trivalente, A^{n-} um ânion de carga n, x é a razão entre os cátions di e trivalente e m o número de moléculas de água. Estes compostos são constituídos de camadas carregadas positivamente, também chamadas de lamelas, semelhantes à estrutura lamelar da brucita ($Mg(OH)_2$), e uma região interlamelar negativa composta de ânions e moléculas de água (TOLEDO *et al.*, 2013; TOLEDO *et al.*, 2011). A principal classe dos HDLs são as hidrotalcitas (HT), que possuem como cátion divalente o Mg^{2+} e como cátion trivalente o Al^{3+} . Os ânions (A^{n-}) e as moléculas de água interlamelares podem ser trocados por outros ânions, o que faz das hidrotalcitas bons trocadores aniônicos (LAZARIDIS; KARAPANTSIOS; GEORGANTAS, 2003).

Os HDLs têm baixo custo, podem ser preparados facilmente e são adsorventes muito eficientes, o que tornam esses materiais adequados para a

aplicação em tratamento de águas residuárias (EXTREMERA *et al.*, 2012; TOLEDO *et al.*, 2013; TOLEDO *et al.*, 2011). Embora o HDL seja conhecido por ser um bom adsorvente para os poluentes aniônicos através da troca iônica de ânions intercamada, nos últimos anos, estes materiais também foram estudados como possíveis adsorventes e sequestrantes de cátions de metais em águas (GONZÁLEZ *et al.*, 2014; LIANG *et al.*, 2013; ROJAS, 2014).

Uma ampla variedade de ânions inorgânicos ou orgânicos podem ser adsorvidos na superfície e/ou intercalados no espaço interlamelar de HDLs. Assim, os HDLs podem ser funcionalizados com ligantes quelantes tal como ácido etilenodiaminotetracético ou dietilenotriaminopentaacetato meso-(2,3)-dimercaptosucínico, sendo capazes de adsorver cátions de metais pesados (KAMEDA; TAKEUCHI; YOSHIOKA, 2008; PAVLOVIC *et al.*, 2009; PÉREZ *et al.*, 2006).

Os ácidos húmicos (AH) são polímeros naturais formados pela decomposição de organismos biológicos que podem se ligar a cátions metálicos promovendo a sua retenção e mobilidade. Os grupos funcionais dos ácidos húmicos, tais como carboxilato, hidroxil e fenolato podem interagir com cátions metálicos e também com HDLs (GONZÁLEZ *et al.*, 2014; GONZÁLEZ; PAVLOVIC; BARRIGA, 2015).

Após a adsorção, a remoção dos adsorventes da solução aquosa é dificultada até mesmo utilizando alguns métodos tradicionais de separação, como a filtração e a sedimentação (HU *et al.*, 2011). Deste modo, a tecnologia magnética é uma solução eficaz. Compostos poliméricos ou inorgânicos têm sido utilizados como suporte para obter adsorventes magnéticos, que são removidos facilmente da solução aquosa por meio da aplicação de um campo magnético, diminuindo o tempo e o custo na recuperação do material adsorvedor (TOLEDO *et al.*, 2013).

No presente estudo foi sintetizado um organocompósito de hidrotalcita (HT) modificada com ácido húmico (AH) e com propriedades magnéticas. O organocompósito (HT-AH/Fe) teve seu desempenho avaliado na adsorção e dessorção dos metais Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} de solução aquosa e em efluentes de indústria cloroalcalina, galvanoplastia e lâmpadas fluorescentes. A eficiência de remoção dos metais pela HT-AH/Fe foi comparada com a da HT-Cl, HT-Cl/Fe e HT-AH.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Metais e toxicidade

Há um grupo de elementos químicos, chamados de elementos traço ou oligoelementos, que incluem o Fe, Cu, Zn, Co, Mn, F, I, Se, Si, V, Cr(III), etc que são essenciais aos animais e seres humanos quando ingeridos em pequenas quantidades. Os elementos Cd, Pb, Hg, Cr(VI) e As(VI) fazem parte do grupo de metais não essenciais que são altamente tóxicos. Esses metais nas formas iônicas ou combinadas são de origem antropogênica ou geológica, sendo a primeira responsável pela contaminação do meio ambiente, afetando os animais, plantas e o homem (GOYER, 1995).

O cobre pode ser encontrado na natureza na forma de sulfetos, cloretos, arsenitos e carbonatos. Pode ser encontrado também em águas tratadas, pois o uso de tubos de cobre contamina a água durante a sua distribuição (NORDBERG *et al.*, 2007). É constituinte de várias enzimas, sendo considerado um elemento traço fundamental, no entanto seu consumo deve ser controlado, uma vez que em excesso, causa ao ser humano reações como alterações nas membranas celulares e dano dos receptores ou moléculas transportadoras. A intoxicação aguda por cobre causa erosão do epitélio gastrointestinal associado à necrose do fígado e rins (JANEGITZ *et al.*, 2007). O cobre presente em altas concentrações pode ser altamente tóxico para as plantas, podendo interferir em muitos processos fisiológicos nas folhas, diminuindo a absorção de nutrientes e o crescimento de plantas, além de alterar a permeabilidade da membrana, a síntese de proteínas e atividades enzimáticas (CAMBROLLÉ *et al.*, 2015).

O cádmio não é considerado elemento essencial para o sistema biológico, sendo tóxico até mesmo em pequenas concentrações e no organismo vivo atinge todos os sistemas e funções, deposita-se nos rins, fígado e pulmões, provocando problemas respiratórios, bronquites, arteriosclerose e hipertensão. Ele tende a se acumular no organismo, sendo que sua vida média no interior do mesmo é de 10 a 30 anos sob exposição constante. O cádmio apresenta efeitos carcinogênicos e tendência de mutagenicidade. É muito utilizado como pigmento em tintas e plásticos de embalagens, que podem ser atacadas pela

acidez, por exemplo, de produtos alimentícios, solubilizando o metal tóxico (FAGERBERG *et al.*, 2017) .

O chumbo possui efeitos tóxicos conhecidos há muito tempo, como por exemplo, pelos pintores que sofriam com sua toxicidade devido ao pigmento das tintas conterem esse elemento. Possui grande uso em acumuladores, pilhas, ligas, pigmentos, entre outros (LI *et al.*, 2016). O chumbo acumula-se nos rins, no fígado, no cérebro e, principalmente, nos ossos. As intoxicações agudas e subagudas causam náuseas, vômitos, dores abdominais, diarreia, febre, excitação, convulsões, alterações renais, cardíacas e hepáticas, irritações dos olhos e das vias respiratórias, dermatites e sensibilização da pele (TAVARES; CARVALHO, 1992).

O mercúrio possui uma ação altamente tóxica, principalmente na forma orgânica como metilmercúrio. O metilmercúrio apresenta como dano principal efeitos no sistema nervoso central, acumulando-se no cérebro através da chegada da corrente sanguínea e nas células dos rins e fígado de seres humanos e animais (HARIS; ARIS; MOKHTAR, 2017).

O cromo é amplamente utilizado em várias indústrias como de metalurgia, galvanoplastia, curtimento, proteção da madeira e na fabricação de corantes e pigmentos. No ambiente, o cromo existe principalmente nas formas de Cr(III) e Cr(VI). O Cr(III) é um elemento essencial para os seres humanos participando do metabolismo de glicose e lipídios (PAN; JIANG; XU, 2013), porém, a presença do Cr(VI) mesmo em baixas concentrações, torna-se tóxico através da exposição dérmica ou oral, apresenta mobilidade no meio ambiente e tem potencial carcinogênico (GEELHOED *et al.*, 2002).

Existem normas que regulamentam a concentração máxima permitida para descarte de efluentes contendo esses metais, todavia, muitas vezes as normas não são seguidas ou os tratamentos convencionais não são capazes de remover os íons em concentrações muito baixas.

2.2. Indústria de galvanoplastia

A galvanoplastia é um ramo da indústria relacionada à proteção da superfície de peças metálicas, poliméricas ou cerâmicas por meio de processos químicos ou eletrolíticos. Este processo consiste na deposição de uma fina

camada metálica na superfície do material. O objetivo é aumentar a durabilidade, proteger contra corrosão, embelezamento, melhorar as propriedades superficiais quanto à espessura, condutividade, resistência, lubrificação, etc. (PEREIRA, 2008; TOCCHETTO; PEREIRA; TOCCHETTO, 2006).

Geralmente, as indústrias de galvanoplastia utilizam grandes volumes de água em seus processos, pois há uma sequência de tratamentos para cada tipo de acabamento, que necessitam de águas de lavagem após a imersão das peças nos banhos produzindo diversos efluentes (BRESAOLA JÚNIOR; CARRARA, 2000).

Os processos de deposição eletrolítica mais comuns são os que utilizam banhos eletrolíticos contendo o cromo, cobre, estanho, níquel ou zinco, banhos de metais nobres, como ouro, prata, ródio, platina, etc., e banhos do tipo zinco-liga como zinco-ferro, zinco/níquel ou zinco/cobalto (CHOI, 2007; PEREIRA, 2008).

Para a deposição de cobre (cobreadura), a peça é inicialmente cobreada usando soluções ácidas que contêm sulfato, fluorborato, sulfamato de cobre; ou soluções alcalinas que contêm cianeto de cobre ou pirofosfatos. Posteriormente faz-se a deposição de níquel (niquelação) para nivelar as imperfeições da peça e, ao final, recebe ou não uma camada de cromo (cromação), o que confere um acabamento durável e proporciona um visual com brilho duradouro à peça (SESI, 2007).

Em comparação com outras indústrias, a quantidade de água utilizada no processo é menor, o que gera um efluente altamente tóxico devido à alta concentração de metais pesados (SANKARARAMAKRISHNAN; SHARMA; SANGHI, 2007).

2.3. Indústrias cloroalcalinas e de lâmpadas fluorescentes

As indústrias cloroalcalinas são responsáveis pela fabricação de hidróxido de sódio, cloro e carbonato de sódio que são obtidos a partir do cloreto de sódio pelo processo de eletrólise. O NaOH é a base mais utilizada na indústria, e o gás cloro também é um produto químico industrial de grande importância. O carbonato de sódio pode substituir o hidróxido de sódio em várias aplicações

industriais, como na fabricação de papel, detergentes e sabões (ANIRUDHAN; SHAINY, 2015).

Atualmente, 95% da produção mundial de cloro é obtida pelo processo de cloro-álcali. A Europa Ocidental é o segundo maior produtor de cloro e álcalis, depois dos EUA. O Japão domina a produção de células eletrolíticas para este fim, onde desde 1984, o mercúrio passou a ser utilizado em sua fabricação (KRISHNAN; ANIRUDHAN, 2002).

As indústrias de cloro e álcalis europeias não são apenas as maiores consumidoras de mercúrio, são também as principais fontes de descarte de mercúrio proveniente da produção de cloro e álcalis. O mercúrio evapora-se não só durante as operações normais, mas também nos recipientes onde são armazenados, uma vez que ficam abertos para manutenção. Isso ocorre porque o mercúrio é um elemento altamente volátil já que as células operam a altas temperaturas. Também é altamente tóxico para o homem e para os ecossistemas. O mercúrio é persistente no ambiente e pode ser transformado em metilmercúrio, sua forma mais tóxica (SEQUEIRA; SANTOS, 2009). No efluente dessas indústrias também podem ser encontrados metais como cobre, chumbo, cádmio, níquel, zinco, cromo, ferro e manganês.

Nos últimos anos, o uso de lâmpadas fluorescentes vem aumentando consideravelmente devido a decisão da União Europeia de abolir as lâmpadas incandescentes tradicionais por razões econômicas e ambientais. No entanto, atualmente, a tendência é substituir as lâmpadas fluorescentes por LEDs, tendo como consequência o aumento da quantidade de lâmpadas fluorescentes a serem descartadas (INNOCENZI *et al.*, 2016).

O mercúrio é essencial para o funcionamento de lâmpadas fluorescentes. Quando as lâmpadas fluorescentes são indevidamente descartadas, o mercúrio e outros metais como chumbo, cádmio, níquel, zinco, cromo, cobalto, ferro e manganês podem contaminar solos e recursos hídricos e causar danos aos seres humanos e outros organismos. Portanto, a adsorção destes metais reduziria os riscos ambientais (OZGUR *et al.*, 2016).

2.4. Remoção de metais pesados de efluentes industriais

Métodos como extração com flotação, solventes, redução e técnicas mais avançadas como troca iônica, processos com membranas (ultrafiltração, osmose reversa e eletrodialise) são empregados, porém problemas técnicos, custos de operação ou de materiais utilizados inviabilizam economicamente o processo de tratamento de efluentes. Deste modo, têm-se buscado processos e materiais alternativos, eficientes e de baixo custo, que removam metais de solução aquosa como por exemplo a adsorção (PEREIRA, 2008).

Vários estudos têm sido desenvolvidos com o objetivo de remover metais por adsorção em diferentes adsorventes, incluindo carvão ativado, resíduos de processos industriais, minerais como o feldspato, óxidos de ferro, biomateriais e hidróxidos duplos lamelares (ÁLVAREZ-AYUSO; NUGTEREN, 2005).

Nos últimos anos, a busca por tecnologias inovadoras para remover íons metálicos em água por diferentes materiais tem aumentado. Low, Lee e Liew (2000) definiram um adsorvente de baixo custo como abundante na natureza, ou um subproduto ou material residual de outro setor. A adsorção em materiais como os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) é reconhecida como uma técnica promissora no tratamento de águas residuárias que contém metais pesados.

2.5. Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs)

Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) são argilas aniônicas pertencentes à classe dos ecomateriais. São compostos naturais ou sintéticos, contendo dois cátions metálicos compondo a estrutura das lamelas e espécies aniônicas no espaço interlamelar. Nos HDLs, as lamelas carregadas positivamente e com estrutura octaédrica são formadas quando ocorre a substituição do cátion divalente pelo trivalente. As lamelas são estabilizadas pela água e por ânions interlamelares por ligações de hidrogênio e/ou interações eletrostáticas, sendo estes livres para se moverem através de quebra e formação de ligações com as lamelas (CUNHA *et al.*, 2010; THEISS *et al.*, 2014).

Os HDLs possuem a fórmula geral expressa por $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^{x+}A_{x/n}^{n-} \cdot mH_2O$, onde M^{2+} e M^{3+} representam, respectivamente, cátions metálicos di e

trivalente, A^{n-} um ânion de carga n , x é a razão entre os cátions d_i e trivalente e m o número de moléculas de água (TOLEDO *et al.*, 2013).

Desde o século XIX, diversos minerais da família das argilas aniônicas têm sido reportados e a hidrotalcita (HT), hidróxido duplo de magnésio e alumínio com ânions carbonato no espaço interlamelar, é a mais conhecida. Foi relatada por Hochstetter em 1842 e sintetizada 100 anos depois por Feitknecht. As argilas aniônicas do tipo hidrotalcita apresentam propriedades interessantes destacando-se a sua porosidade, estabilidade térmica, área superficial específica e após decomposição térmica são capazes de se regenerarem (efeito de memória) (BRAVO-SUÁREZ *et al.*, 2004).

O carbonato é a espécie aniônica mais comumente encontrada no domínio interlamelar, embora um grande número de ânions inorgânicos ou orgânicos, poderem ocupar esse espaço. Uma alternativa interessante ao CO_3^{2-} é a utilização de materiais contendo Cl^- em seu espaço interlamelar. Esse haleto é mais facilmente trocado que o carbonato, o que pode contribuir para o aumento da capacidade adsortiva dos materiais (BASU *et al.*, 2014; MILLS *et al.*, 2012). Na Tabela 1 são apresentados os cátions que podem ser utilizados na síntese dos materiais e suas possíveis combinações.

Tabela 1. Combinação de cátions que podem ser utilizados na síntese de HDLs.

Cátion	<i>Trivalente</i>															
	<i>Bivalente</i>	Al	Fe	Cr	Co	Mn	Ni	Sc	Ga	La	V	Sb	Y	In	Zr**	Ti**
Mg	X	X	X	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Ni	X	X	X	X	X	X				X						
Zn	X		X													
Cu	X		X													
Co	X	X	X	X						X						X
Mn	X		X		X			X								
Fe	X	X														
Ca	X															
Li*	X															
Cd	X															

*Monovalente, ** Tetavalente

Na Figura 1 está uma representação esquemática do HDL demonstrando a distribuição espacial das lamelas, os íons e moléculas constituintes da estrutura e a forma octaédrica das unidades componentes das camadas (BASU *et al.*, 2014).

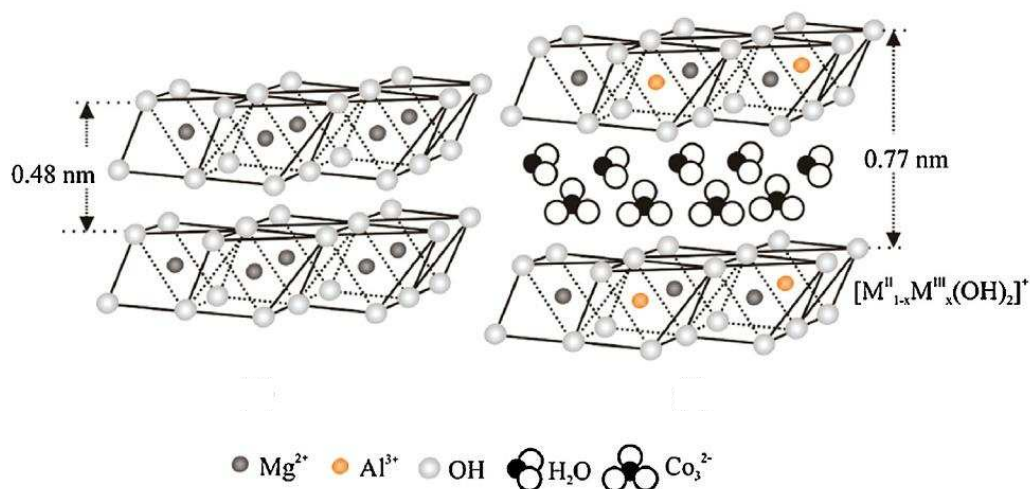


Figura 1. Representação esquemática da estrutura do HDL e da unidade octaédrica que o compõe (BASU *et al.*, 2014).

As características mais importantes dos HDLs são sua porosidade e grande área superficial específica, o que lhe oferece propriedades adsorventes e de catalisadores. Podem ser encontrados valores de área superficial que variam de 50 a 80 m² g⁻¹ e argilas tratadas hidrotermicamente já atingiram-se valores de até 200 m² g⁻¹ de área. Em relação aos poros, os HDLs apresentam diâmetros entre 7,5 e 30,0 nm e, quando calcinados a 450 °C, apresentam um aumento em sua área superficial. Com o aquecimento forma-se um grande número de poros pequenos que chegam a corresponder a 60% da área superficial do material (REICHLE, 1986).

Os HDLs podem ser aplicados na área ambiental para a remoção de cátions, ânions e oxiânions altamente tóxicos como Cd²⁺, Hg²⁺ e Pb²⁺ (LIANG *et al.*, 2013), F⁻, Br⁻, ClO₄⁻ (THEISS *et al.*, 2014), AsO₄³⁻ (TOLEDO *et al.*, 2011) e CrO₄²⁻ (TOLEDO *et al.*, 2013). Os HDLs também são utilizados como agentes de reforço ou adsorventes, como por exemplo, a adição de HDLs nos polímeros para melhorar as propriedades mecânicas da borracha (BASU *et al.*, 2014) e intercalação de dodecilsulfato na hidrotalcita para adsorção do corante azul de metileno (MIRANDA *et al.*, 2014). Também podem ser utilizados para adsorção de compostos orgânicos aniônicos e polares como na remoção de pesticidas (CORNEJO; CELIS; PAVLOVIC, 2008), fenol e nitrofenol (CHEN *et al.*, 2009) e corante alaranjado de metila (EXTREMERA *et al.*, 2012). Outras áreas que têm se destacado são as da catálise onde o HDL pode ser usado como catalisador heterogêneo, assim como na transesterificação, reação de cicloadição de

epóxidos com o CO₂ atmosférico e oxidação de alquilaromáticos com O₂ (KUWAHARA *et al.*, 2012). Na área medicinal as moléculas biologicamente ativas podem ser intercaladas entre as lamelas do HDL e o composto obtido aplicado para liberação controlada do fármaco (RIVES; DEL ARCO; MARTÍN, 2014) ou de vitamina C (GAO *et al.*, 2014).

2.5.1. Síntese e caracterização de HDLs

Das diversas sínteses dos HDLs, pode-se destacar a coprecipitação, por ser um método prático e rápido na obtenção do HDL. O método de coprecipitação ou método sal-base é realizado a pH constante ou variável realizando uma síntese hidrotérmica (CREPALDI; PAVAN; VALIM, 2000; RIVES; DEL ARCO; MARTÍN, 2014). É possível modificar as proporções dos metais constituintes do HDL e quanto aos ânions a serem intercalados, não existem limitações rígidas quanto à sua incorporação na estrutura lamelar.

No método da coprecipitação com pH constante adiciona-se uma solução com os sais bivalente e trivalente a uma solução contendo hidróxido e o ânion a ser intercalado. A concentração das soluções, velocidade de adição de uma solução sobre a outra, grau de agitação (normalmente vigorosa), a temperatura da mistura (geralmente 60 °C) e o pH final da suspensão formada, são variáveis a serem controladas. O precipitado formado é tratado hidrotérmicamente para cristalizar o material (GOH; LIM; DONG, 2008; RIVES; DEL ARCO; MARTÍN, 2014).

No método de coprecipitação a pH variável adiciona-se ao mesmo tempo a solução dos dois sais dos cátions e a solução alcalina. Esta síntese necessita de dois tituladores automáticos para adição simultânea das soluções. Devido aos equipamentos utilizados, seu custo é mais elevado, porém, tem a vantagem de se obter produtos mais homogêneos. As mesmas condições controladas no método de coprecipitação a pH constante devem ser observadas neste método (CREPALDI; PAVAN; VALIM, 2000; RIVES; DEL ARCO; MARTÍN, 2014).

Para a caracterização de HDLs destaca-se as técnicas de Difractometria de Raios-X, a medida da área superficial e a espectroscopia no infravermelho (IV), sendo a análise por Difração de Raios-X a ferramenta mais importante na determinação de estruturas cristalinas.

2.5.2. Modificações na hidrotalcita (HT)

Uma ampla variedade de ânions inorgânicos ou orgânicos podem ser adsorvidos na superfície e/ou intercalados no espaço interlamelar de HDLs. Assim, os HDLs podem ser funcionalizados com ligantes quelantes tal como ácido etilenodiaminotetracético, ou dietilenotriaminopentaacetato meso-(2,3)-dimercaptosucínico, sendo capazes de adsorver cátions de metais pesados (KAMEDA; TAKEUCHI; YOSHIOKA, 2008; PAVLOVIC *et al.*, 2009; PÉREZ *et al.*, 2006). Os ácidos húmicos (AH) que são polímeros naturais formados pela decomposição de organismos biológicos podem se ligar a cátions metálicos promovendo a sua retenção e mobilidade devido a formação do complexo metal-ácido húmico. Os ácidos húmicos não possuem um peso molecular definido e não é possível estabelecer sua estrutura molecular, uma vez que consiste na distribuição não uniforme de grupos funcionais unidos por uma variedade de unidades alifáticas e aromáticas (BAKER; KHALILI, 2005).

Os grupos funcionais dos ácidos húmicos, tais como carboxilato, hidroxil e fenolato podem interagir com cátions metálicos e também com HDLs. A incorporação de ânions orgânicos de ácido húmico (AH) à HT pode ocorrer por adsorção superficial ou por troca iônica de íons cloreto da intercamada (GONZÁLEZ *et al.*, 2014), como mostra a Figura 2. Os mecanismos de interação entre os argilominerais e o ácido húmico não são bem definidos devido à complexa rede estrutural deste último, no entanto, é possível que ocorra interação dos ânions com as bordas do cristal, adsorção nos espaços interlamelares, formação de ligações de hidrogênio na superfície da argila ou ligações fracas do tipo van der Waals entre o hidrogênio e os grupos silanol (PEREIRA *et al.*, 2013).

Os óxidos de ferro são compostos abundantes na crosta terrestre, apresentam baixo custo e toxicidade além de serem facilmente sintetizados em laboratório podendo adquirir diferentes formas como a hematita, goethita, maghemita, ferridrita e magnetita (HUANG *et al.*, 2001). Dessa forma, materiais compósitos baseados em óxido de ferro combinado com carvão ativado, nanotubos de carbono, quitosana e hidróxidos duplos lamelares, por exemplo, são aplicados com sucesso em processos de adsorção (SILVA *et al.*, 2015). A

reutilização destes materiais pode ser facilitada pela aplicação de um campo magnético sendo removidos da solução (TOLEDO *et al.*, 2013).

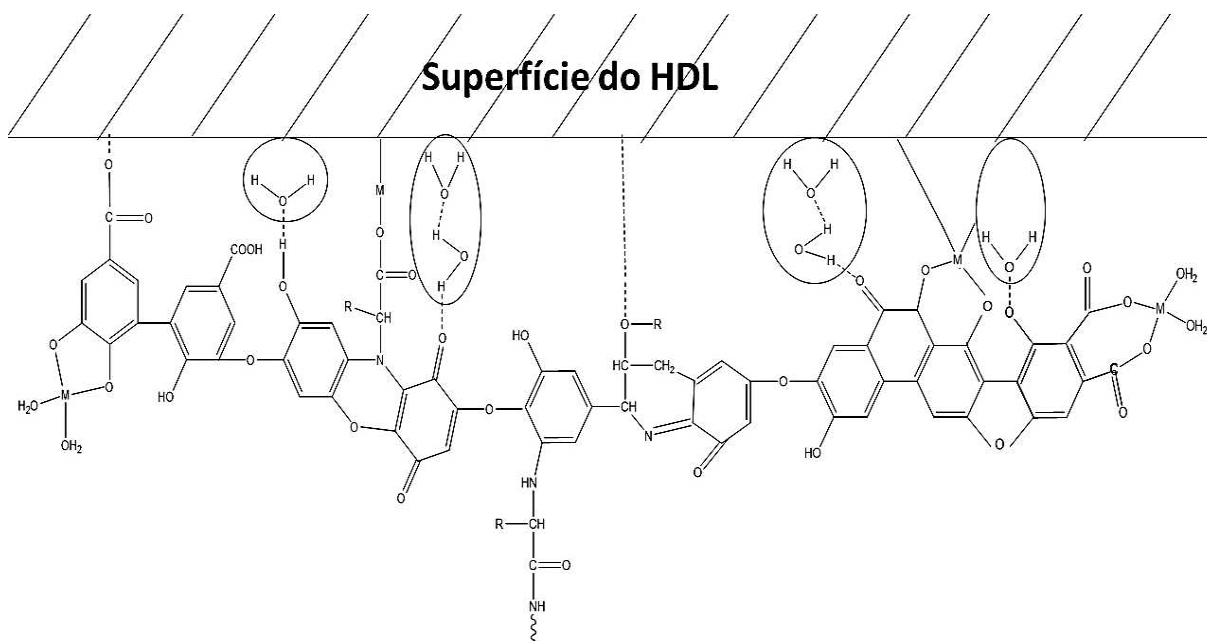


Figura 2. Estrutura da ligação entre ácido húmico e um argilomineral através de íons metálicos (STEVENSON, 1994).

A acessibilidade da região interlamelar dos organo-hidrotalcita (HT-AH) tornam esses materiais promissores para a adsorção de poluentes orgânicos ou inorgânicos como os metais pesados (GONZÁLEZ; PAVLOVIC; BARRIGA, 2015). No entanto, o organocompósito magnético HT-AH/Fe que foi sintetizado neste trabalho para aplicações em remoção de cátions metálicos em águas contaminadas não foi relatado na literatura.

2.6. Matéria orgânica natural (ácidos húmicos)

A principal parte da matéria orgânica natural em águas naturais, solos e sedimentos são as substâncias húmicas que representam cerca de 70-80% da matéria orgânica nos solos minerais (ROCHA; ROSA, 2003; STEVENSON, 1994). A matéria orgânica que compõe os solos pode ser dividida em dois grupos: o primeiro é formado por compostos de fácil decomposição por microorganismos, como carboidratos, aminoácidos, ácidos orgânicos, lignina, resinas, entre outras e o segundo pelas substâncias húmicas que se dividem em

ácidos húmicos, fúlvicos e humina, que apresentam difícil degradação (ZHANG; LUO; ZHANG, 2012). Essa divisão está relacionada com a solubilidade desses compostos. Os ácidos húmicos se solubilizam em meio alcalino e precipitam em meio ácido, os ácidos fúlvicos são solúveis em ambas as condições de pH e as huminas são insolúveis em ambos os meios (COLOMBO *et al.*, 2007; SANTOSA; KUNARTI; KARMANTO, 2008).

Vários sítios ionizáveis são encontrados em substâncias húmicas, principalmente grupos carboxílicos e fenólicos, o que lhes dão boa capacidade de formarem complexos estáveis com cátions de metais pesados. Por isso, as substâncias húmicas exercem um papel importante na mobilidade, no transporte e na atividade de íons metálicos no meio ambiente (ROCHA; ROSA, 2003; STEVENSON, 1994).

2.7. Adsorção

A adsorção envolve o contato de uma fase líquida (adsorbato) com uma fase rígida e permanente (adsorvente), e seu objetivo é reter seletivamente uma ou mais espécies contidas na fase líquida a fim de separar ou purificar o líquido estudado. A dessorção também deve ser favorável para o adsorvente ser reutilizado (SPINELLI *et al.*, 2005).

A adsorção é um fenômeno físico-químico espontâneo e que, por isso, ocorre uma diminuição da energia livre do sistema. Pode ser classificada em adsorção física ou química de acordo com a intensidade da força de ligação adsorbato-adsorvente. A adsorção física (fiossorção) é caracterizada por forças relativamente fracas, do tipo van der Waals, enquanto na adsorção química (quimiossorção) é formada uma ligação química entre o adsorbato e um componente da superfície sólida do adsorvente (YAGUB *et al.*, 2014).

Desta forma, o conhecimento das propriedades de equilíbrio e de cinética em um sistema adsorbato-adsorvente é necessário para a determinação das condições do processo (concentração, temperatura e pH), do melhor adsorvente e do tempo para saturação e regeneração do adsorvente para cada sistema (GOH; LIM; DONG, 2008; VIEIRA, 2004).

A alta capacidade de reutilização do adsorvente, baixo custo e baixa quantidade de resíduo gerado são grandes vantagens da adsorção sobre os

outros processos de remoção de contaminantes químicos das águas (RODRIGUES; SILVA, 2009; VITALI *et al.*, 2008).

Estudos relatam o desenvolvimento de diferentes materiais com propriedades adsorventes tais como: nanotubos de carbono (YU *et al.*, 2014), alginato (HASSAN; ABDEL-MOHSEN; ELHADIDY, 2014), quitosana (MARQUES NETO *et al.*, 2013; TOLEDO *et al.*, 2014), minerais (zeólitas, bentonita, vermiculita) (MALAMIS; KATSOU, 2013), hidróxidos duplos lamelares (MIRANDA *et al.*, 2014; TOLEDO *et al.*, 2013) e alternativos como subprodutos da agricultura (YAGUB *et al.*, 2014).

O mecanismo de adsorção envolve três etapas: 1) transferência de massa externa (ou filme) de moléculas do soluto, do corpo da solução para a superfície da partícula do adsorvente (o transporte do adsorvato para a superfície externa do adsorvente); 2) difusão para o interior da estrutura da partícula para os sítios de adsorção e, 3) etapa imensuravelmente rápida, onde ocorre a adsorção propriamente dita (adsorção do adsorvato na superfície interna do adsorvente). A etapa 3 não oferece nenhuma resistência ao processo, sendo a transferência de massa e a difusão intrapartícula, as etapas determinantes na velocidade de adsorção (JUSTI, 2006).

A relação entre as concentrações da substância que são distribuídas em equilíbrio, entre as duas fases, ou seja, a razão entre a concentração de equilíbrio na fase aquosa e a concentração do adsorvato na fase sólida, numa temperatura constante, é denominada de isoterma de adsorção ou de equilíbrio, indicando a capacidade ou afinidade do adsorvente pelo adsorvato (YAGUB *et al.*, 2014).

Uma isoterma linear passa pela origem e a quantidade adsorvida é proporcional à concentração na solução. Altas concentrações de soluto na fase líquida são necessárias para baixas concentrações de adsorvato no sólido, portanto, isotermas côncavas são desfavoráveis. As isotermas convexas são as mais favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto (MARQUES NETO, 2010). Algumas formas mais comuns de isotermas são apresentadas na Figura 3.

O caso limite de adsorção máxima das isotermas favoráveis se configura como irreversível, onde a quantidade adsorvida é independente da concentração. Na literatura existem relatos de vários modelos de isotermas

convexas que se ajustam aos dados de adsorção em solução aquosa, no entanto as isotermas de Langmuir e Freundlich são as mais empregadas (GONÇALVES JUNIOR, 2003; MARQUES NETO, 2010).

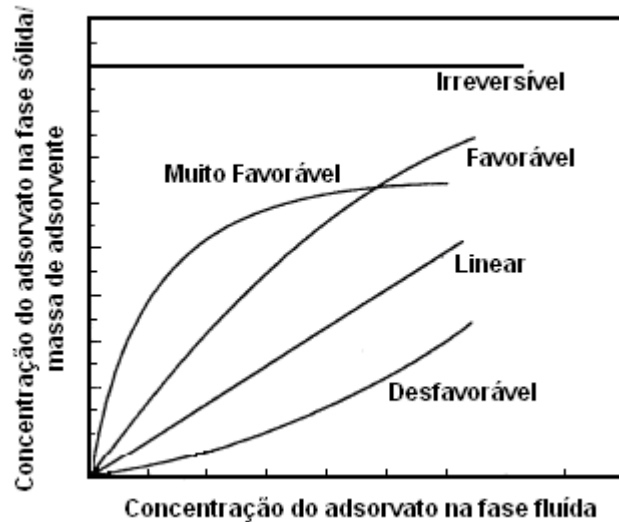


Figura 3. Tipos de isotermas (GONÇALVES JUNIOR, 2003).

2.7.1. Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é o modelo mais conhecido e utilizado para determinar os parâmetros de adsorção em monocamada e foi proposto por Langmuir em 1914, para adsorções homogêneas. Esta isoterma considera a superfície do adsorvente com sítios idênticos de energia e homogênea (SOUZA, 2008). A equação de Langmuir é representada pela Equação 1:

$$q_e = \frac{K_L \cdot C_e \cdot q_{\max}}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (1)$$

Onde, q_e é a quantidade adsorvida (mg g^{-1}), q_{\max} é a quantidade máxima de adsorção (mg g^{-1}), K_L é a constante de equilíbrio de adsorção e C_e é a concentração de equilíbrio (mg L^{-1}). Quando $K_L C_e > 1$, a isoterma é muito favorável e se $K_L C_e < 1$ esta é quase linear.

2.7.2. Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich também é bastante aplicada à adsorção em multicamadas em solução aquosa e está relacionada às superfícies heterogêneas cujos sítios de energia não são específicos, portanto, não existe um fator limitante estequiométrico (saturação) (YAGUB *et al.*, 2014). A isoterma de Freundlich é representada na Equação 2:

$$q_e = K_f \cdot C_e^n \quad (2)$$

Onde, K_f é a constante de Freundlich que é um parâmetro de afinidade e n é um indicativo da adsorção que depende do grau de heterogeneidade do sistema. A magnitude do expoente n indica se a isoterma é favorável e informa a capacidade do adsorvente (BARROS, 2001).

2.7.3. Cinética de adsorção

De modo geral são utilizados três modelos nos estudos de cinética de adsorção: difusão intrapartícula de Weber e Morris, pseudo-primeira ordem de Lagergren e pseudo-segunda ordem de Ho e McKay. O modelo de pseudo-primeira ordem (DAHIYA; TRIPATHI; HEGDE, 2008; KALAVATHY *et al.*, 2005) é apresentado na Equação 3:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2,303} t \quad (3)$$

Onde, K_1 (min^{-1}) é a constante da velocidade de adsorção pseudo-primeira ordem, q_e é a quantidade de íons metálicos adsorvidos por unidade de massa no equilíbrio (mg g^{-1}), e q_t a quantidade de íons metálicos adsorvidos (mg g^{-1}), no tempo t .

O modelo de pseudo-segunda ordem pode ser representado pela Equação 4, este modelo, como o anterior, determina a cinética controlada por difusão externa.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e} t + \frac{1}{K_2 q_e} \quad (4)$$

Onde, K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}$) é a constante da velocidade de adsorção pseudo-segunda ordem e q_e a capacidade de adsorção no equilíbrio.

O processo de adsorção envolve também a difusão do adsorvato pelos poros do adsorvente caracterizado como difusão intrapartícula. Este fenômeno é melhor caracterizado nos instantes iniciais da adsorção, onde observa-se um comportamento linear da curva de equilíbrio sendo que em alguns casos de adsorção, pode apresentar duas regiões lineares distintas.

Dessa forma Weber e Morris (1962) desenvolveram um modelo matemático descrito pela Equação 5 para explicar tal fenômeno, onde K_i ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{1/2}$) é a constante determinada no início da adsorção e C (mg g^{-1}) é uma constante relacionada com a resistência à difusão.

$$q_t = K_i t^{1/2} + C \quad (5)$$

Os valores de C dão uma ideia da espessura da camada limite, isto é, quanto maior for o valor de C , maior será o efeito da camada limite (DIZGE *et al.*, 2008).

CAPÍTULO 2 - REMOÇÃO DE METAIS PESADOS DE ÁGUAS EMPREGANDO ORGANOCOMPÓSITO MAGNÉTICO DE HIDROTALCITA MODIFICADA COM ÁCIDO HÚMICO

1. INTRODUÇÃO

A contaminação da água com metais pesados é resultante de diversas atividades industriais que têm gerado preocupação aos pesquisadores e órgãos governamentais envolvidos no controle de poluição do meio ambiente (SEKABIRA *et al.*, 2010). Isso tem se tornado um problema crescente à saúde das pessoas e ao meio ambiente devido à alta toxicidade, bioacumulação e não biodegradabilidade destas espécies, mesmo em baixas concentrações (ADELI; YAMINI; FARAJI, 2012).

De acordo com o CONAMA (2011) os níveis máximos permissíveis de Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cr(III), Cr(VI), Hg(II), Pb(II) e Cd(II) em água potável e em águas residuárias são 1,0; 2,0; 5,0; 1,0; 0,1; 0,01; 0,5 e 0,2 mg L⁻¹, respectivamente. Assim, para cumprir as exigências ambientais e preservação da qualidade da água é fundamental o tratamento de águas contaminadas por estes metais antes de seu descarte.

Os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) são hidróxidos metálicos mistos e possuem a fórmula geral expressa por $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}A_x/n^{-} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, onde M^{2+} e M^{3+} representam, respectivamente, cátions metálicos di e trivalente, A^{n-} um ânion de carga n , x é a razão entre os cátions di e trivalente e m o número de moléculas de água (TOLEDO *et al.*, 2013; TOLEDO *et al.*, 2011). A principal classe dos HDLs são as hidrotalcitas (HT), que possuem como cátion divalente o Mg^{2+} e como cátion trivalente o Al^{3+} . Os ânions (A^{n-}) e as moléculas de água interlamelares podem ser trocados por outros ânions, o que faz das hidrotalcitas bons trocadores aniônicos (LAZARIDIS; KARAPANTSIOS; GEORGANTAS, 2003).

Os HDLs têm baixo custo, podem ser preparados facilmente e são adsorventes muito eficientes, o que tornam esses materiais adequados para a aplicação em tratamento de águas residuárias (EXTREMERA *et al.*, 2012; TOLEDO *et al.*, 2013; TOLEDO *et al.*, 2011). Embora o HDL seja conhecido por ser um bom adsorvente para os poluentes aniônicos através da troca iônica de ânions intercamada, nos últimos anos, estes materiais também foram estudados

como possíveis adsorventes e sequestrantes de cátions de metais em águas (GONZÁLEZ *et al.*, 2014; LIANG *et al.*, 2013; ROJAS, 2014).

Os ácidos húmicos (AH) são polímeros naturais formados pela decomposição de organismos biológicos que podem se ligar a cátions metálicos promovendo a sua retenção e mobilidade devido a formação do complexo metal-ácido húmico (PEREIRA *et al.*, 2013). Os grupos funcionais dos ácidos húmicos, tais como carboxilato, hidroxil e fenolato podem interagir com cátions metálicos e também com HDLs. A incorporação de ânions orgânicos de ácido húmico (AH) à hidrotalcita (HT) pode ocorrer por adsorção superficial ou por troca iônica de íons cloreto da intercamada (GONZÁLEZ *et al.*, 2014). A acessibilidade da região interlamelar dos organo-hidrotalcita (HT-AH) tornam esses materiais promissores para a adsorção de poluentes inorgânicos como os metais pesados (GONZÁLEZ; PAVLOVIC; BARRIGA, 2015).

Após a adsorção, a remoção dos adsorventes da solução aquosa é dificultada até mesmo utilizando alguns métodos tradicionais de separação, como a filtração e a sedimentação (HU *et al.*, 2011). Deste modo, os adsorventes magnéticos podem ser removidos facilmente da solução aquosa por meio da aplicação de um campo magnético, diminuindo o tempo e o custo na recuperação do material adsorvedor (TOLEDO *et al.*, 2013).

No presente estudo foi sintetizado um organocompósito de hidrotalcita (HT) modificada com ácido húmico (AH) e com propriedades magnéticas. O organocompósito (HT-AH/Fe), ainda não relatado na literatura, teve seu desempenho avaliado na adsorção e dessorção dos metais Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} de solução aquosa. A eficiência de remoção dos metais pela HT-AH/Fe foi comparada com a da HT-Cl, HT-Cl/Fe e HT-AH. Estudos foram realizados para avaliar a proporção ótima de AH e óxido de ferro no material sintetizado, o efeito do pH, dosagem, parâmetros cinéticos e termodinâmicos, capacidade de adsorção e a competição entre os cátions metálicos pelos sítios de adsorção do HT-AH/Fe. Além disso, o HT-AH/Fe foi avaliado na remoção dos metais Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cr(III) e Cr(VI) em efluente de galvanoplastia coletados no município de Ubá e Tocantins – MG e Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Hg(II), Pb(II) e Cd(II) em amostras sintéticas representando resíduos de lâmpadas fluorescentes e de indústria cloroalcalina responsáveis pelo lançamento destes metais nos cursos d'água.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

Os sais $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, $ZnCl_2$, $Pb(NO_3)_2$, $HgCl_2$, cádmio metálico e o NaOH foram obtidos da Vetec (Rio de Janeiro - Brasil). O $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, o $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ e o humato de sódio utilizados foram obtidos da Sigma-Aldrich. Todas as soluções foram preparadas com os reagentes de grau analítico e de elevada pureza preparadas com água deionizada de um sistema Milli-Q® (Millipore, Bedford, MA, EUA).

2.2. Síntese e modificação da HT por ácido húmico (HT-AH)

O organocompósito HT-AH foi obtido pelo método de coprecipitação em atmosfera de N_2 . Uma solução aquosa (100 mL) contendo 0,06 mol de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ e 0,02 mol de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ (razão Mg/Al= 3) foi adicionada gota a gota utilizando uma bomba peristáltica marca Masterflex modelo 7518-00 a uma solução alcalina (500 mL) contendo 0,16 mol de NaOH e razões mássicas de AH:Mg iguais a 0,1:1; 0,5:1; 1:1; 3:1; 5:1; 6:1 e 7:1 (m/m). As suspensões assim obtidas foram tratadas hidrotermicamente a 80 °C durante 24 h, e o precipitado lavado com água destilada isenta de CO_2 e seco a 60 °C (BRUNA *et al.*, 2012; MIRANDA *et al.*, 2014).

Para comparação, preparou-se a hidrotalcita, HT-CI, pelo método de coprecipitação em pH variável, conforme descrito na literatura por Bruna *et al.* (2012).

2.3. Preparo do óxido de ferro

O preparo do óxido de ferro foi feito conforme descrito por Toledo *et al.* (2013). Uma solução contendo 1,6 litros de água, 2,0 g de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ e 4,8 g de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ foi aquecida a 70 °C. Posteriormente, foi adicionado 120 mL de uma solução de NaOH 5 mol L^{-1} para ocorrer a precipitação do hidróxido de ferro. Foram realizados vários ciclos de filtração e lavagem do sólido com água deionizada até pH igual a 7,0 e, em seguida, o material foi seco em estufa a 70 °C por 18 h formando o óxido de ferro .

2.4. Síntese da hidrotalcita-humato/óxido de ferro (HT-AH/Fe)

Os produtos, HT-Cl e HT-AH foram combinados com propriedades do óxido de ferro para produzir os adsorventes magnéticos HT-Cl/Fe e HT-AH/Fe, respectivamente. Na síntese do organocompósito magnético HT-AH/Fe avaliou-se as quantidades de óxido de ferro iguais a 1%; 2,5%; 5%; 10%; 15% e 20% (m/m) em relação à massa de HT-AH. Após 120 minutos de agitação com água Milli Q, o material obtido foi lavado com água deionizada, filtrado e seco em estufa a 70 °C por 18 h. Após a preparação, a HT-AH/Fe, inédita na literatura, apresentou propriedades magnéticas quando testado com um ímã de 0,3 T, sendo que todo o material foi atraído pelo ímã. Analogamente preparou-se o compósito HT-Cl/Fe para comparação (TOLEDO *et al.*, 2013).

2.5. Caracterização dos materiais

As análises de difração de Raios-X foram realizadas em difratômetro de Raios-X modelo D8 DISCOVER (BRUKER) utilizando radiação Cu- α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) e variação angular de 5-70° (2 θ). As análises por espectroscopia no infravermelho foram realizadas diretamente sobre a amostra em um espectrofotômetro Infravermelho VARIAN 660-IR com acessório de reflectância atenuada PIKE GladiATR na região de 400 a 4000 cm^{-1} . Para a determinação da quantidade de magnésio, alumínio e ferro nos adsorventes foram adicionados 12 mL de água régia, (1V) HNO_3 : (3V) HCl, em amostras de 0,100 g de cada um dos materiais HT-Cl, HT-Cl/Fe, HT-AH e HT-AH/Fe. Em seguida, as amostras foram digeridas em forno de microondas industrial (Milestone) em duas etapas de aquecimento: a primeira com uma rampa de aquecimento de 10 minutos até 220 °C e a segunda etapa à mesma temperatura durante 20 minutos. A potência foi de 1200 watts em ambas as etapas. Posteriormente, as amostras digeridas foram diluídas e a concentração dos metais determinadas por Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA) marca Agilent, modelo SpectrAA-240FS. Nas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizado o equipamento da marca HITACHI modelo TM3000 Tabletop Microscope que opera com tensão de aceleração de até 20 kV. O potencial zeta dos adsorventes foi medido com o instrumento Zetasizer Nano ZS em valores de pH entre 3 e 10.

2.6. Remoção de Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+}

Os experimentos para avaliar a melhor proporção de AH na HT foram realizados pelo método em batelada com as razões mássicas de AH:Mg de 0,1:1; 0,5:1; 1:1; 3:1; 5:1; 6:1 e 7:1 (m/m). Utilizou-se uma massa de 10 mg do HDL em contato com 10 mL de solução aquosa em pH 5,0, contendo 1,0 mM de Pb^{2+} . Os experimentos também foram realizados para a remoção de Cu^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} na mesma concentração. A concentração do cátion metálico e o valor do pH utilizados nos experimentos foram realizados conforme descrito na literatura (GONZÁLEZ *et al.*, 2014; GONZÁLEZ; PAVLOVIC; BARRIGA, 2015). Os frascos foram mantidos sob agitação durante 48 horas à temperatura de 25°C. O mesmo procedimento foi realizado para avaliar a proporção ótima de óxido de ferro, sendo as quantidades utilizadas de 1%; 2,5%; 5%; 10%; 15% e 20% (m/m) em relação à massa de HT-AH.

Para estudar o efeito do pH inicial na remoção de Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} utilizou-se a dosagem de 1,0 g L⁻¹ da HT-AH/Fe e o pH das soluções foi ajustado para valores entre 3 e 7, com soluções de HNO_3 e/ou NaOH. Os frascos contendo os adsorventes e as soluções dos cátions permaneceram em agitação por 48 horas. Avaliou-se o efeito da dose do adsorvente HT-AH/Fe sobre a capacidade de adsorção dos cátions ao variar a quantidade de massa do adsorvente de 2,5 a 20 mg em uma solução de 10 mL dos cátions utilizando o pH ótimo. Investigou-se também o efeito do tempo de contato no processo de remoção utilizando pH e dosagem ótimos com os adsorventes HT-CI, HT-CI/Fe, HT-AH e HT-AH/Fe. Foram retiradas alíquotas do sobrenadante em diferentes períodos de tempo (15-720 minutos), determinando a concentração dos cátions metálicos e o pH a 25 °C. Assim, os resultados das concentrações dos metais em função do tempo permitiram avaliar as características cinéticas do processo de adsorção. Nos estudos das isotermas de equilíbrio, o adsorvente HT-AH/Fe foi mantido em contato com soluções dos cátions em diferentes concentrações (0,1-4,0 mM) em banho termostaticado por 24 h. A avaliação do efeito da temperatura no processo de adsorção foi feita por meio de isotermas realizadas em 25, 30, 35 e 40°C. A competição entre os metais foi feita por meio de soluções binárias, ternárias e quaternária dos cátions metálicos na concentração de 1,0 mM. O efeito do tempo de contato na remoção dos metais com a HT-AH/Fe

também foi avaliado em períodos de tempo, conforme já descrito, para a solução quaternária dos cátions.

Todos os ensaios foram realizados em duplicatas e as alíquotas retiradas foram devidamente diluídas em balões volumétricos. As concentrações dos cátions Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} foram determinadas por EAA.

A quantidade removida dos cátions foi calculada através da diferença entre a concentração inicial da solução e a concentração da solução de equilíbrio obtida após os testes de adsorção pela Equação 1:

$$S (\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

Onde, S é a remoção dos cátions em percentagem; C_i é a concentração inicial do cátion na solução (mmol L^{-1}) e C_f é a concentração final ou de equilíbrio do cátion (mmol L^{-1}).

2.7. Reciclagem do adsorvente

O processo de reutilização do adsorvente HT-AH/Fe para a adsorção dos cátions Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} foi estudado durante cinco ciclos consecutivos. Em cada ciclo foram adicionados $1,0 \text{ g L}^{-1}$ do adsorvente a uma solução de $1,0 \text{ mM}$ de cada metal com o pH ajustado para o valor ótimo e agitou-se em banho termostatizado durante 24 h. Posteriormente, o adsorvente foi separado da solução por magnetização, em seguida adicionou-se 5 mL de $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e deixou-se em agitação durante 2 h, obtendo-se o metal precipitado na forma de hidróxido. Os hidróxidos dos metais foram solubilizados ajustando o pH da solução para 5,0. Também foram testadas outras soluções dessorvedoras como ácido cítrico, NaCl , e $\text{NaOH} + \text{NaCl}$ com concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Os cátions dessorvidos foram quantificados por EAA. O adsorvente HT-AH/Fe foi lavado com água deionizada a cada ciclo de dessorção e reutilizado no ciclo posterior.

2.8. Aplicação do adsorvente HT-AH/Fe em efluentes de indústrias

A aplicabilidade do método foi avaliada em amostras de águas residuárias de indústrias de galvanoplastia coletadas em empresas de Ubá e Tocantins – MG, Brasil (região considerada pólo moveleiro do estado de Minas Gerais). A principal fonte antrópica de metais pesados nesta região está relacionada às indústrias de galvanoplastia, fornecedoras de peças de alumínio com acabamento metálico para as empresas de móveis da região. Foram utilizados frascos de polietileno de 10 L de capacidade para a realização da coleta que foram descontaminados com solução de ácido nítrico 10% (v/v), posteriormente água da torneira e por fim, água deionizada.

O método também foi avaliado em amostras sintéticas de água de indústrias cloroalcalinas e de lâmpadas fluorescentes que foram simuladas e preparadas em laboratório com as respectivas concentrações de cada metal constituinte e ajustadas para pH 5,0. A composição das amostras dos resíduos de galvanoplastia, de lâmpada fluorescente (RAPOSO; CARVALHINHO WINDMÖLLER; DURÃO JÚNIOR, 2003) e de indústria cloroalcalina (BUSTO *et al.*, 2011) contendo os metais pesados está apresentada na Tabela 1. As amostras de lâmpada fluorescente e de indústria cloroalcalina foram utilizadas no processo de remoção pela HT-AH/Fe com concentrações de metais conforme mostrado na Tabela 1 (CUNHA *et al.*, 2016). A amostra de galvanoplastia foi diluída cerca de 210 vezes para se obter uma concentração final do Cu^{2+} próxima de 1,0 mM ($63,5 \text{ mg L}^{-1}$) que foi utilizada nos estudos.

As concentrações dos metais presentes nas amostras foram aferidas antes e após o tratamento por EAA. Para promover a especiação do cromo, foram realizadas medidas no EAA (Cr total) e no espectrofotômetro UV-Vis (Cr(VI)), sendo a quantidade de Cr(III) calculada pela diferença entre os valores de cromo total e Cr(VI).

Tabela 1. Concentração de metais nas amostras de efluente de indústria de galvanoplastia, cloroalcalina e lâmpada fluorescente.

Metais	Indústria de Galvanoplastia		Indústria Cloroalcalina	Lâmpada fluorescente
	Concentração de metais (mg L ⁻¹)			
	Efluente Bruto	Diluído ^a		
Cu(II)	13453,92	63,5	63,0	---
Ni(II)	1962,46	9,30	10,4	90,00
Zn(II)	1798,63	8,52	159,0	7,00
Hg(II)	---	---	505,0	5,15
Pb(II)	---	---	15,1	38,00
Cd(II)	---	---	1,06	0,18
Cr(III)	2960,99	14,03	15,0	10,00
Cr(VI)	20482,70	97,07	---	---
Co(II)	---	---	---	4,00
Fe(III)	---	---	4,97x10 ³	0,19
Mn(II)	---	---	132,0	0,86

^a Efluente de indústria de galvanoplastia diluído cerca de 210 vezes e utilizado no processo de remoção dos metais pela HT-AH/Fe.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Preparo da HT-AH

Na Figura 1 são apresentados os difratogramas de Raios-X dos materiais obtidos após a síntese da HT-AH com proporções de ácido húmico (AH:Mg) de 0,1:1; 0,3:1; 0,5:1; 1:1; 3:1; 5:1; 6:1 e 7:1 (m/m). Os difratogramas da HT-AH mostraram que até a proporção de 5:1 foram encontrados picos referentes à formação da estrutura lamelar. A HT-AH apresentou padrões cristalográficos semelhantes aos da HT com picos com distância interplanar (d) e índices de Miller correspondentes (hkl) a 7,82 Å d(003); 3,93 Å d(006); 2,59 Å d(009); 2,33 Å d(015); 1,52 Å d(110) e 1,50 Å d(113), conforme descritos na literatura por González *et al.* (2014) e Toledo *et al.* (2013). Em proporções maiores que 5:1 a estrutura lamelar não é formada, indicando que somente uma certa quantidade de AH pode ser estabilizada na estrutura da HT. Assim, pode-se verificar pelos difratogramas que ao aumentar a quantidade de AH, a HT vai se tornando cada vez mais amorfa.

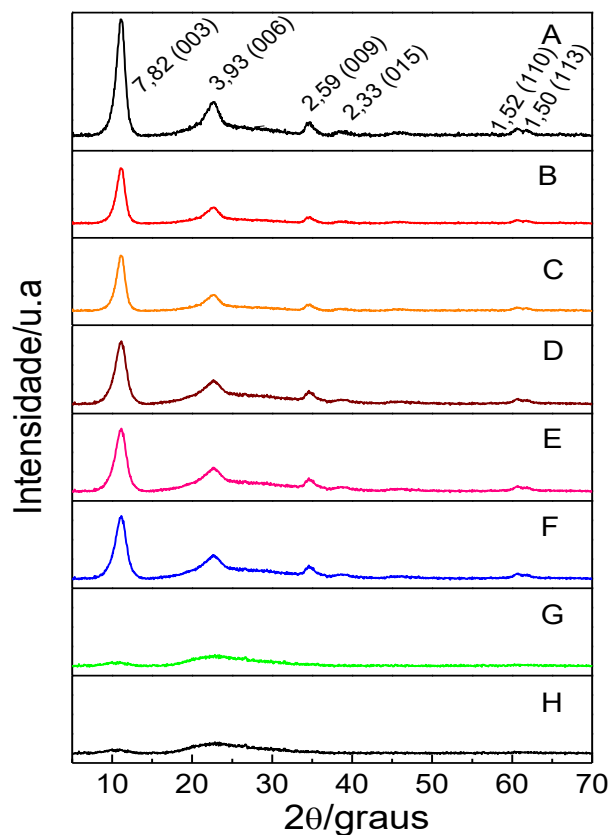


Figura 1. Difratogramas de Raios-X para as amostras: (A) HT-Cl; e da HT-AH com diferentes proporções de AH (AH:Mg): (B) 0,1:1; (C) 0,5:1; (D) 1:1; (E) 3:1; (F) 5:1; (G) 6:1 e (H) 7:1 (m/m).

Na Figura 2 encontram-se os espectros no infravermelho obtidos após a síntese dos materiais contendo as diferentes quantidades de AH. Pode-se observar que nestes espectros são apresentadas bandas em 3395 cm^{-1} , atribuídas às vibrações de estiramento da ligação O-H dos grupos da camada lamelar e em 3347 cm^{-1} grupos fenólicos provenientes do AH, podendo haver contribuição de OH alifático de água e amina (STEVENSON, 1994). Em 1636 cm^{-1} é apresentada uma banda referente à deformação angular da água. As bandas em 774 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento Mg-O e em 569 cm^{-1} ao estiramento Al-O da estrutura lamelar (MIRANDA *et al.*, 2014; TOLEDO *et al.*, 2013).

Pode-se observar que em todas as proporções foram encontradas bandas em 1371 cm^{-1} e 1363 cm^{-1} , representando o estiramento O-C de grupos carboxílicos e fenólicos do AH e de carbonato possivelmente intercalado na região interlamelar da HT. A presença deste carbonato pode ter ocorrido durante a síntese da hidrotalcita, que embora tenha sido sintetizada em atmosfera de N_2 e com íons Cl^- para ocupar a região interlamelar, houve a intercalação de uma pequena parte do carbonato que veio da solubilização do CO_2 do ar (KUWAHARA *et al.*, 2013). Verifica-se também a partir da proporção 5:1 (AH:Mg) a presença de bandas ao redor de 1572 cm^{-1} , 1092 cm^{-1} e 1018 cm^{-1} referentes à deformação angular N-H de grupos amins, estiramento C-O de álcoois secundários e deformação angular C-H de hidrocarbonetos, respectivamente, provenientes da estrutura do AH (BENITES; SCHAEFER; NETO, 1999; STEVENSON, 1994). Essas bandas não foram encontradas nas HT-AH preparadas com as menores quantidades de AH.

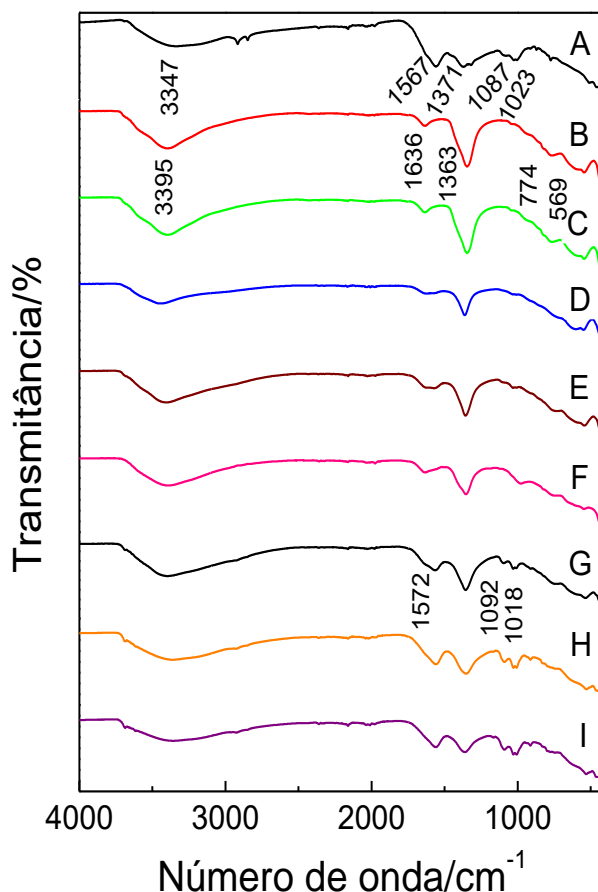


Figura 2. Espectro no Infravermelho para as amostras: (A) AH, (B) HT-Cl; e da HT-AH com diferentes proporções de AH (AH:Mg): (C) 0,1:1; (D) 0,5:1; (E) 1:1; (F) 3:1; (G) 5:1; (H) 6:1 e (I) 7:1 (m/m).

3.1.1. Remoção de Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} pela HT-AH

Na Figura 3 se encontram os resultados de remoção de Pb^{2+} pela HT-AH. As quantidades de magnésio liberadas pela HT-AH foram detectadas após a remoção do metal. Foi observada uma pequena quantidade de magnésio livre em solução em todos os valores de pH estudados, devido à uma pequena instabilidade na HT causada pela presença do AH em sua estrutura. Não foram encontrados íons Al^{3+} em solução, o que consiste com a baixa solubilidade do $\text{Al}(\text{OH})_3$ ($K_{ps}(\text{Al}(\text{OH})_3) = 5 \times 10^{-33}$). O aumento da proporção de AH na HT tornou mais eficiente a remoção do metal. Este processo originou pequenas variações de pH, o que não ocasionou a formação de $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ($K_{ps}(\text{Pb}(\text{OH})_2) = 2,5 \times 10^{-16}$), devido à maior solubilidade dos hidróxidos correspondentes e ao efeito estabilizador dos ânions humatos (GONZÁLEZ *et al.*, 2014; PANDEY; PANDEY; MISRA, 2000).

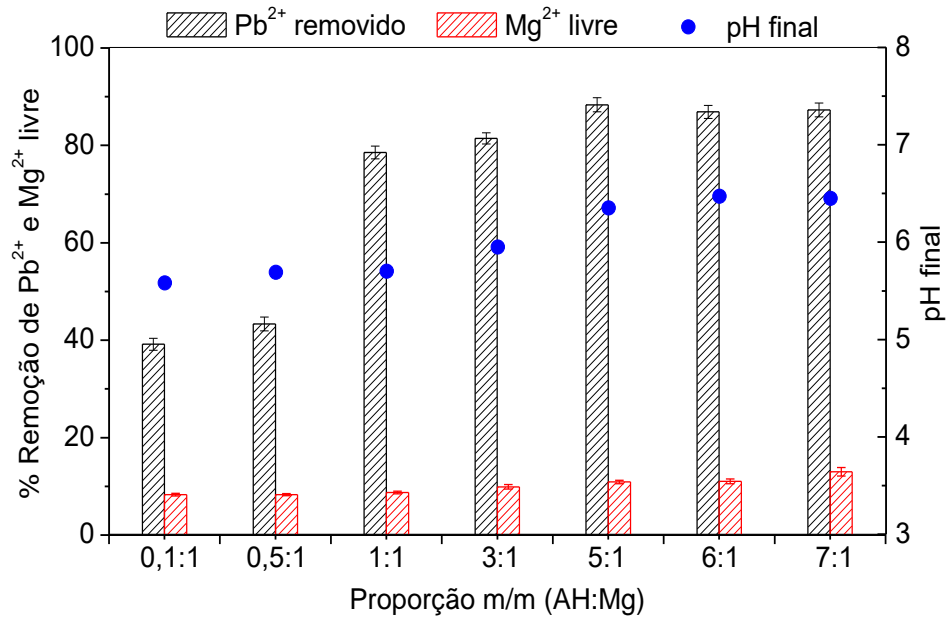


Figura 3. Comparação das proporções de AH:Mg na HT-AH para remoção de Pb^{2+} de solução aquosa. Dosagem: $1,0 \text{ g L}^{-1}$; Concentração: $1,0 \text{ mM}$; Tempo de agitação: 24 horas; Temperatura: $25 \text{ }^\circ\text{C}$; pH 5.

A Figura 3 mostra que a proporção 5:1 (m/m) de AH:Mg apresentou melhor resultado na remoção de Pb^{2+} de solução aquosa e que ao utilizar maiores quantidades de AH essa remoção foi praticamente constante ($\sim 90\%$). O pH inicial da solução de 5,0 foi alterado para 5,7 até a razão de 1:1 e a partir da razão 5:1 (AH:Mg) se manteve em 6,4. Neste pH não se observou a formação de precipitados referentes aos cátions metálicos. Resultados similares foram obtidos para a remoção de Cu^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} , onde a HT-AH 5:1 (AH:Mg) teve maior eficiência.

3.2. Preparo da HT-AH/Fe

Na Figura 4 são apresentados os difratogramas de Raios-X dos materiais obtidos com a HT preparada na proporção de 5:1 (AH:Mg) e contendo diferentes quantidades de óxido de ferro (1%; 2,5%; 5%; 10%; 15% e 20% (m/m)). Nos difratogramas da HT-AH/Fe em proporções até 2,5% (m/m) de óxido de ferro foram encontrados picos referentes à formação da estrutura lamelar, o que indica que esta proporção é o máximo de óxido de ferro que pode ser utilizado para se obter a estrutura lamelar da HT. Além disso, ao empregar 1% (m/m) de óxido de ferro, a HT-AH/Fe não apresentou características magnéticas. O óxido de ferro,

que se apresenta na forma de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), em excesso na superfície do HDL pode bloquear parte dos sítios de adsorção (PERGHER *et al.*, 2005; TOLEDO *et al.*, 2011).

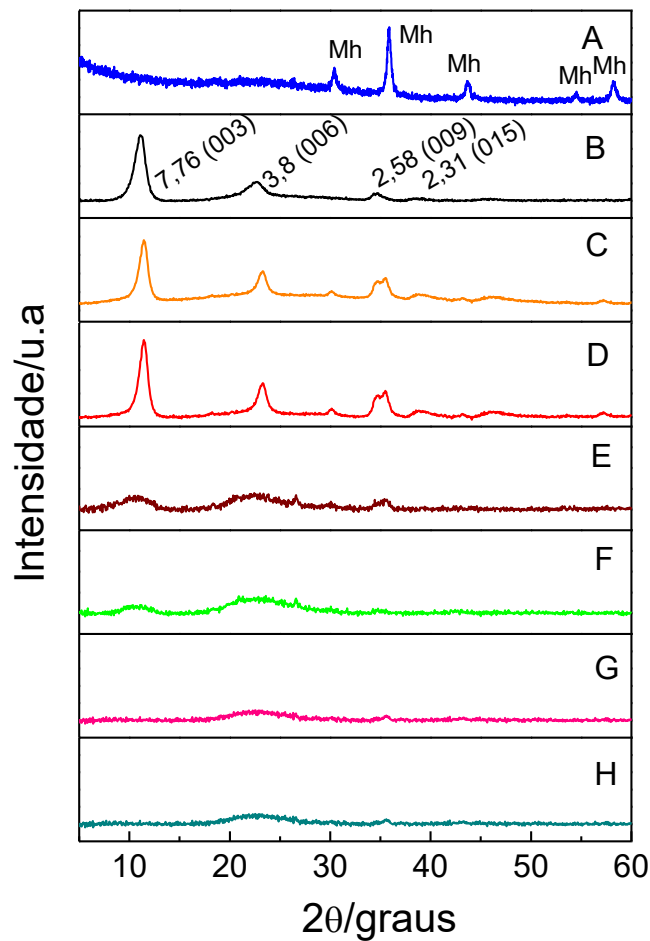


Figura 4. Difratogramas de Raios-X para as amostras: (A) óxido de ferro, (B) HT-Cl; e da HT-AH/Fe com diferentes proporções de óxido de ferro: (C) 1%, (D) 2,5%, (E) 5%, (F) 10%, (G) 15% e (H) 20% (m/m) (Mh = Maghemita).

Na Figura 5 encontram-se os espectros no infravermelho obtidos após a síntese da HT-AH com as determinadas quantidades de óxido de ferro. Pode-se observar que nestes espectros são apresentadas bandas em 602 cm^{-1} , atribuídas às vibrações de estiramento da ligação Fe-O (MIRANDA *et al.*, 2014; TOLEDO *et al.*, 2013), além das bandas referentes aos grupos funcionais do AH e da estrutura lamelar da HT.

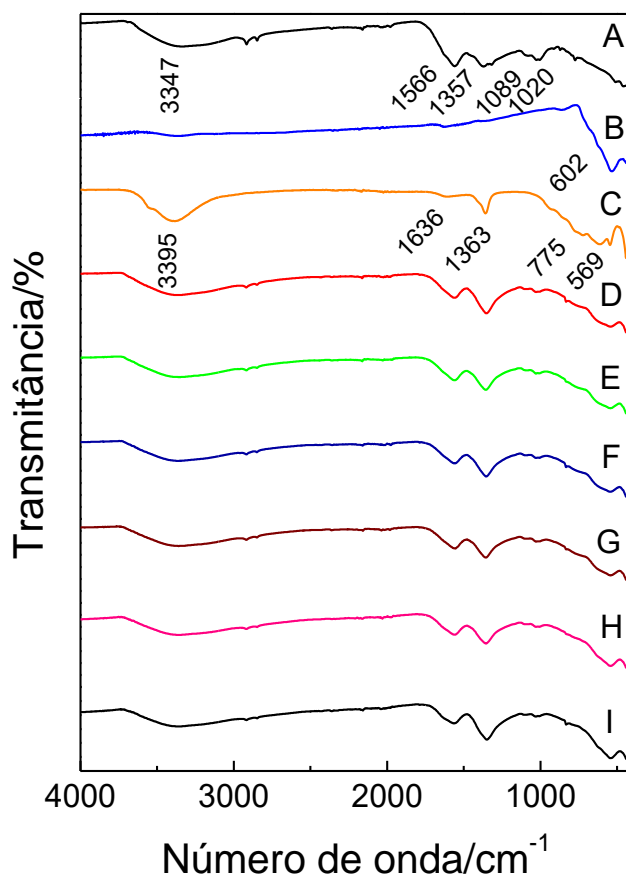


Figura 5. Espectro no Infravermelho para as amostras: (A) AH, (B) óxido de ferro, (C) HT-Cl; e da HT-AH/Fe com diferentes proporções de óxido de ferro: (D) 1%, (E) 2,5%, (F) 5%, (G) 10%, (H) 15% e (I) 20% (m/m).

3.2.1. Remoção de Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} pela HT-AH/Fe

A Figura 6 mostra o efeito da proporção de óxido de ferro na HT-AH na remoção de Pb^{2+} . Uma quantidade de magnésio foi liberada pela HT-AH/Fe após a remoção do metal, devido à uma pequena instabilidade na HT causada pela presença do AH em sua estrutura. A proporção de 2,5% (m/m) de óxido de ferro na HT-AH/Fe apresentou melhor resultado na remoção de Pb^{2+} da solução aquosa e ao utilizar maiores quantidades de óxido de ferro essa remoção decresce. Resultados similares foram obtidos para a remoção de Cu^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} .

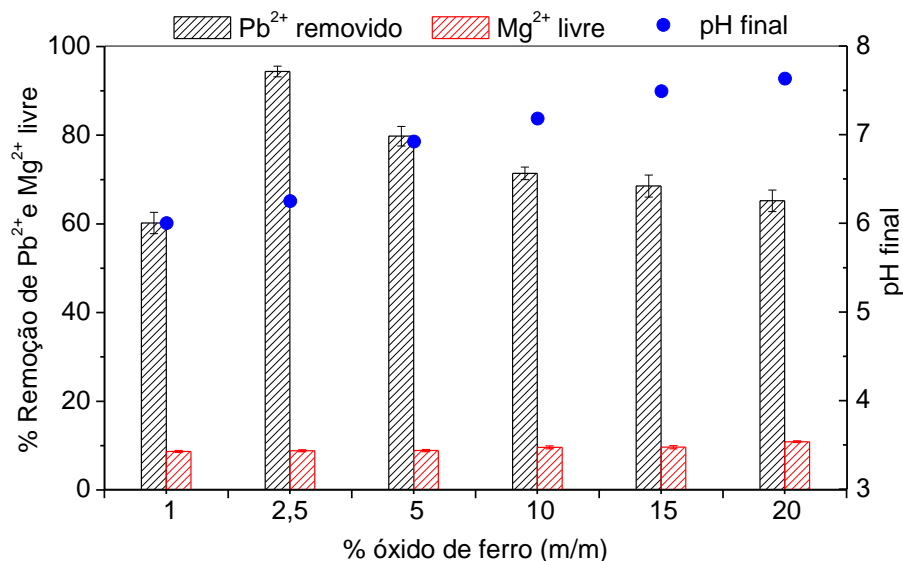


Figura 6. Comparação das proporções de óxido de ferro na HT-AH/Fe para remoção de Pb²⁺ de solução aquosa. Dosagem: 1,0 g L⁻¹; Concentração: 1,0 mM; Tempo de agitação: 24 horas; Temperatura: 25 °C; pH 5.

3.3. Caracterização da HT-AH/Fe

Ao comparar os difratogramas de Raios-X da HT e da HT-Cl/Fe (Figura 7(B) e 7(D)), observa-se que não houve alteração estrutural da hidrotalcita (HT-Cl) devido à incorporação do óxido de ferro, pois os picos se apresentam como independentes e não sofreram modificações. Isto indica que ocorreu apenas a deposição do óxido de ferro na superfície da HT-Cl, conforme já relatado por Miranda *et al.* (2014) e Toledo *et al.* (2013). Na Figura 7(C) são apresentadas as distâncias interplanares e os índices de Miller (hkl) correspondentes ao óxido de ferro em 2,93 (220); 2,50 (311); 2,07 (400), 1,68 (422) e 1,58 (511) Å, os quais são característicos da maghemita (γ -Fe₂O₃), conforme banco de dados JCPDS (1974). A maghemita presente na superfície do adsorvente confere a ele as propriedades magnéticas, o que faz com que o adsorvente seja facilmente removido da solução aquosa após a adsorção (MIRANDA *et al.*, 2014; TOLEDO *et al.*, 2013). Assim, ocorreu uma deposição do óxido de ferro na superfície da HT-AH originando o organocompósito magnético HT-AH/Fe, conforme mostrado na Figura 7(F).

Nas Figuras 7(B) e 7(E) observou-se pelos valores obtidos para os padrões de difração para a HT-Cl e HT-AH, que não ocorreu deslocamento do pico d(003) sendo o valor de 2 θ e distância interplanar igual a 11,57 e 7,64 Å

para HT-Cl e de 11,43 e 7,74 Å para HT-AH, respectivamente. Isto indica que ocorreu apenas a deposição do AH na superfície da HT, devido ao alargamento dos picos causado pela amorficidade do AH, conforme mostrada na Figura 7(A). Portanto, pode-se concluir que apenas uma pequena parte do AH é ligada por troca iônica entre as lamelas da hidrotalcita (GONZÁLEZ *et al.*, 2014).

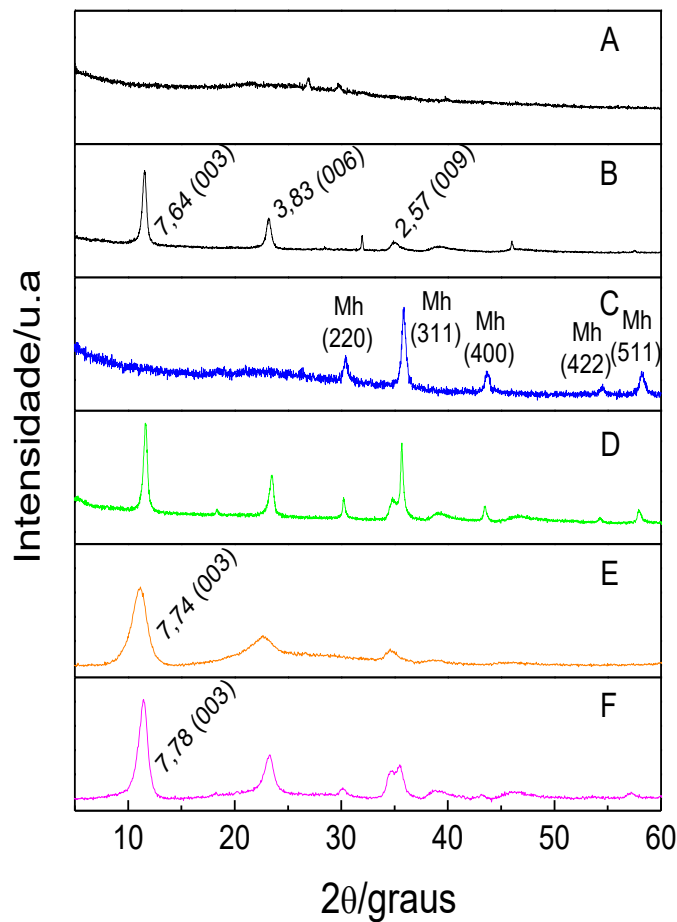


Figura 7. Difrátogramas de Raios-X dos compósitos e organocompósitos: (A) AH, (B) HT-Cl, (C) óxido de ferro, (D) HT-Cl/Fe, (E) HT-AH e (F) HT-AH/Fe (Mh= maghemita).

As Figuras 8(B), 8(E) e 8(F) mostram os espectros de infravermelho obtidos para a HT-Cl, HT-AH e HT-AH/Fe, respectivamente. A modificação da superfície da HT-Cl pelo AH também pode ser confirmada pelas bandas em 2918 e 2844 cm^{-1} , características de estiramento das ligações C-H (ν C-H) de CH_3 e CH_2 (BENITES; SCHAEFER; NETO, 1999; STEVENSON, 1994).

Para os compósitos HT-Cl/Fe e HT-AH/Fe, observou-se a presença da ligação Fe-O pela banda evidenciada em torno de 601 cm^{-1} (MIRANDA *et al.*,

2014; TOLEDO *et al.*, 2013). Isso mostra que a incorporação do óxido de ferro não alterou significativamente a estrutura inicial da hidrotalcita.

Os espectros de infravermelho mostrados na Figura 8 são semelhantes aos relatados na literatura para o AH (BENITES; SCHAEFER; NETO, 1999; STEVENSON, 1994), óxido de ferro (MIRANDA *et al.*, 2014), HT-Cl e HT-Cl/Fe (TOLEDO *et al.*, 2013; TOLEDO *et al.*, 2011) e HT-AH (GONZÁLEZ *et al.*, 2014).

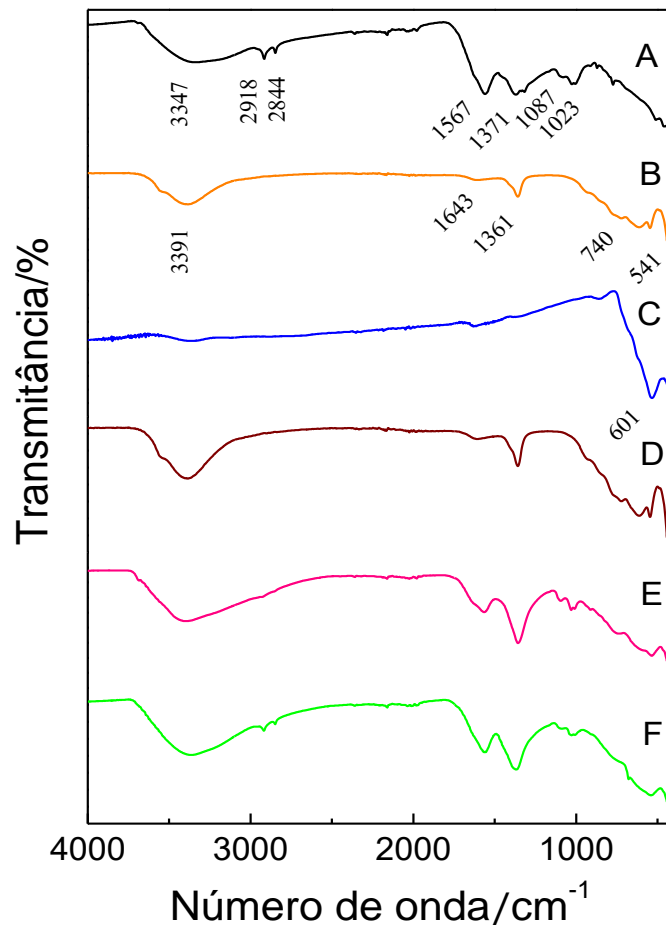


Figura 8. Espectros de Infravermelho para as amostras: (A) AH, (B) HT-Cl, (C) óxido de ferro, (D) HT-Cl/Fe, (E) HT-AH e (F) HT-AH/Fe.

A integridade da estrutura lamelar da HT-AH/Fe foi mantida mesmo após a remoção dos metais, sendo que os espectros de infravermelho e difratogramas de Raios-X foram semelhantes aos mostrados nas Figuras 7(F) e 8(F), ou seja, sem a adsorção do metal.

A Tabela 2 contém informações elementares dos adsorventes, HT-Cl, HT-Cl/Fe, HT-AH e HT-AH/Fe preparados na proporção 5:1 (m/m) de AH:Mg e 2,5% (m/m) de óxido de ferro. As quantidades de magnésio, alumínio e ferro após o preparo dos adsorventes são próximas aos valores iniciais, comprovando o

sucesso no preparo dos materiais. A razão molar de Mg:Al de 2,83:1; 2,97:1; 3,06:1 e 3,05:1, respectivamente, se aproxima da proporção das soluções precursoras de 3:1.

Tabela 2. Composição metálica dos adsorventes (mmol) HT-Cl, HT-Cl/Fe, HT-AH e HT-AH/Fe.

Adsorventes	Metal (mmol)						Razão (mmol)	
	Mg		Al		Fe		Mg:Al	
	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
HT-Cl	7,58	7,19	2,56	2,54	-	-	2,96:1	2,83:1
HT-Cl/Fe	7,27	6,92	2,40	2,33	0,83	0,64	3,03:1	2,97:1
HT-AH	6,84	6,58	2,20	2,15	-	-	3,11:1	3,06:1
HT-AH/Fe	6,80	6,40	2,20	2,10	0,72	0,59	3,09:1	3,05:1

A partir da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi possível visualizar na Figura 9(A) que a HT-Cl é composta por lâminas bem definidas e empilhadas, que se referem à sobreposição das camadas dos octaedros da estrutura lamelar. Na Figura 9(B) e 9(D) observam-se aglomerados de aparência esponjosa e com cristais de pequeno tamanho indicando a deposição de óxido de ferro na superfície da HT e da HT-AH. Este fato é responsável pelo aumento da heterogeneidade da superfície destes adsorventes (GONÇALVES; OLIVEIRA; GUERREIRO, 2008; MIRANDA *et al.*, 2014; TOLEDO *et al.*, 2013). No entanto, para a hidrotalcita modificada com o AH (Figura 9(C)), as lâminas parecem ser mais irregulares em comparação com a HT não modificada. O aumento do tamanho das partículas da HT-AH foi atribuído a uma maior aglomeração devido à hidrofobicidade dos ânions orgânicos (GONZÁLEZ *et al.*, 2014; ROJAS *et al.*, 2011).

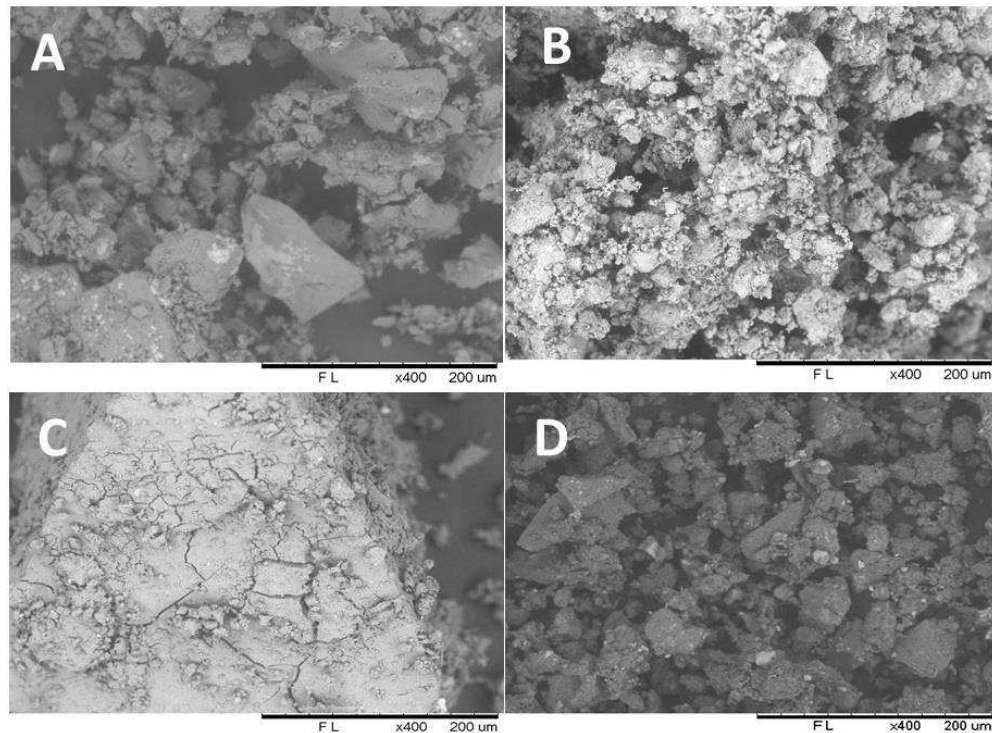


Figura 9. MEV dos adsorventes: (A) HT-Cl, (B) HT-Cl/Fe, (C) HT-AH e (D) HT-AH/Fe.

As principais forças de interações entre o AH e a superfície da HT são as forças eletrostáticas entre cargas positivas da superfície da HT e cargas negativas de grupos aniônicos do AH; a interação do tipo ligação de hidrogênio entre o oxigênio de grupos fenólicos, álcoois e de ácidos carboxílicos do AH e o hidrogênio da hidroxila da superfície da HT, o que é combinado com interações hidrofóbicas entre os grupos CH_2 do AH (LI *et al.*, 2011; MIRANDA *et al.*, 2014).

A carga superficial do material pode ser medida pela mobilidade eletroforética das partículas em suspensão, o que pode ser representado pelo potencial zeta. O comportamento dos adsorventes foi estudado variando-se o pH. Esta análise é feita a fim de evidenciar o tipo de interação que atua no processo de adsorção dos metais pelos adsorventes. O valor do potencial zeta é alterado ao aumentar o valor do pH da suspensão dos adsorventes, devido a neutralização de suas cargas superficiais, conforme mostrado na Figura 10. As partículas tendem a adquirir mais cargas negativas com aumento do pH, pois o meio se torna mais básico, e portanto, os valores de potenciais zeta são mais negativos (XU *et al.*, 2008).

A maghemita é responsável pelas características magnéticas dos adsorventes e possui ponto de carga zero (PCZ) em torno de 5,7. Para valores de $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$ a superfície da maghemita é carregada positivamente e para $\text{pH} >$

pH_{pcz} carregada negativamente (TUUTIJÄRVI *et al.*, 2009). Esse comportamento está em conformidade com o efeito do pH para os adsorventes, isto é, há uma redução do potencial zeta com o aumento do valor do pH. A adição do AH na superfície da HT ocasionou a diminuição do PCZ do material ($pH_{pcz} = 4,3$), já que o AH apresenta vários grupos aniônicos que estão em maior quantidade em relação à maghemita.

Na Figura 10 observa-se que com a variação do pH houve alteração das cargas superficiais, ou seja, em $pH > pH_{pcz}$ o adsorvente encontra-se carregado negativamente. Portanto, pode-se afirmar que no $pH > pH_{pcz}$ ocorre interações eletrostáticas entre a estrutura da HT-AH/Fe e a espécie predominante dos cátions metálicos em solução. Assim, em $pH > 4,3$ a carga do adsorvente é negativa, o que explica as elevadas percentagens de remoção dos cátions metálicos de solução aquosa (WANG *et al.*, 2005).

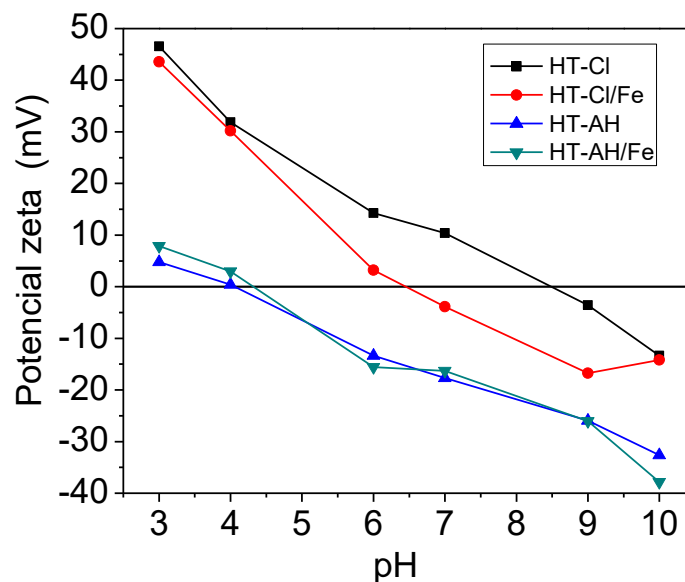


Figura 10. Medidas de potencial zeta dos adsorventes.

3.4. Estudo da remoção de Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} pela HT-AH/Fe

3.4.1. Efeito do pH

O efeito do pH na remoção dos cátions foi estudado utilizando concentrações de 1,0 mM dos metais, à 25 °C e valores de pH entre 3 e 7, conforme mostrado na Figura 11. As adsorções máximas foram obtidas em valores de pH próximos de 7, porém ocorre a precipitação do Cu^{2+} sob a forma de $Cu(OH)_2$ (ROJAS, 2014). Portanto, foi escolhido o pH 5 para os estudos

posteriores com os metais (GONZÁLEZ *et al.*, 2014; GONZÁLEZ; PAVLOVIC; BARRIGA, 2015). O valor de pH 5,0 também está próximo ao encontrado em amostras reais e obteve-se uma boa porcentagem de remoção de 90,73%, 89,81%, 88,30% e 59,62% para Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} , respectivamente. O processo de remoção dos metais proporcionou um aumento no pH final da solução. Nos experimentos realizados com pH inicial da solução igual a 5,0 obteve-se um pH final de 5,7; 6,5; 6,6 e 6,8 para o Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} , respectivamente. Esses valores de pH não foram suficientes para precipitar os íons Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cd^{2+} . O Cu^{2+} começa a precipitar em $\text{pH} > 7,0$ ($K_{ps}(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 1,0 \times 10^{-20}$), o Pb^{2+} em $\text{pH} > 8,6$ ($K_{ps}(\text{Pb}(\text{OH})_2) = 2,5 \times 10^{-16}$) e o Cd^{2+} em $\text{pH} > 9,0$ ($K_{ps}(\text{Cd}(\text{OH})_2) = 3,2 \times 10^{-14}$). O Hg^{2+} começa a precipitar em $\text{pH} > 5,3$ ($K_{ps}(\text{HgO}) = 3,6 \times 10^{-26}$) e sua precipitação completa se dá em $\text{pH} > 8,0$ (LÓPEZ-MUÑOZ *et al.*, 2016).

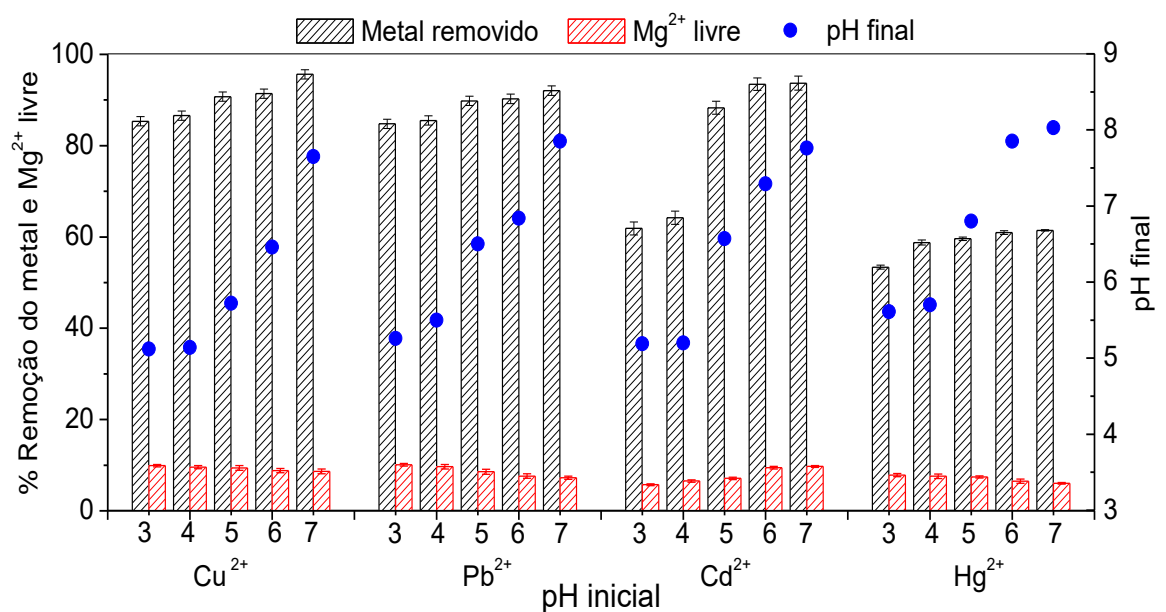


Figura 11. Efeito do pH na remoção dos cátions Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} a partir da HT-AH/Fe. Dosagem: $1,0 \text{ g L}^{-1}$; Concentração: $1,0 \text{ mM}$; Tempo de agitação: 24 horas; Temperatura: $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.4.2. Efeito da dose do adsorvente

O efeito da dosagem do adsorvente HT-AH/Fe sobre a porcentagem de remoção dos cátions Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} a $1,0 \text{ mM}$ em pH 5 é mostrado na Figura 12. O aumento da dose da HT-AH/Fe eleva a porcentagem de remoção dos metais, devido à maior disponibilidade de sítios de adsorção do adsorvente. Entretanto, para valores de dosagem acima de $1,0 \text{ g L}^{-1}$, ocorrem pequenas

alterações nas percentagens de remoção. Assim, esta dosagem foi mantida para os demais estudos.

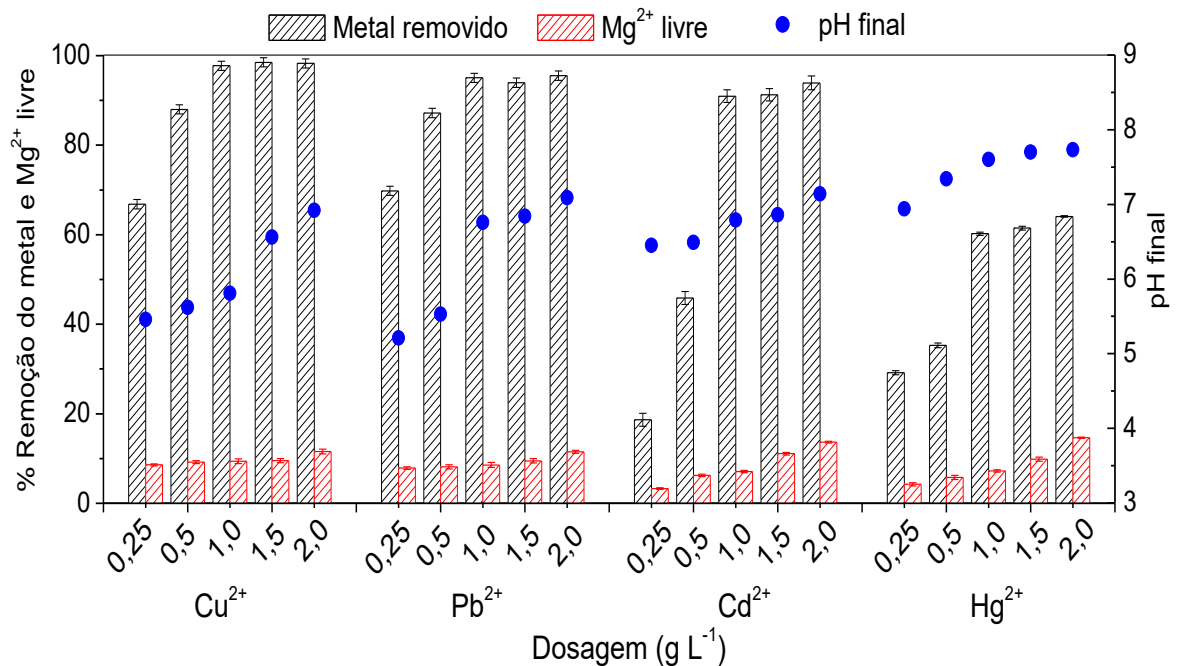


Figura 12. Efeito da dose de HT-AH/Fe na remoção dos cátions Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺ e Hg²⁺. Concentração: 1,0 mM; pH inicial: 5,0; Tempo de agitação: 24 horas; Temperatura: 25 °C.

3.4.3. Efeito do tempo de contato

A Figura 13 mostra o efeito do tempo de contato na remoção dos cátions Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺ e Hg²⁺ pela HT-AH/Fe. O equilíbrio de adsorção foi alcançado pela HT-AH/Fe em aproximadamente 300 minutos (5 horas) para os cátions Cu²⁺, Cd²⁺ e Hg²⁺ e em 60 minutos (1 hora) para o Pb²⁺. González *et al.* (2014) utilizou a HT-AH na remoção de Cu²⁺, Pb²⁺ e Cd²⁺ e obteve um tempo de equilíbrio de 48 horas. As percentagens de remoção dos cátions Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺ e Hg²⁺ pela HT-AH/Fe foram cerca de 98%, 94%, 90% e 60%, respectivamente, para a concentração de 1,0 mM dos metais. Pode-se observar que o pH da solução durante 12 horas atingiu valores de 6,6; 7,8; 7,7 e 7,6 para o Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺ e Hg²⁺, respectivamente. Esses valores de pH não foram suficientes para precipitar o Cu²⁺, Pb²⁺ e Cd²⁺. O Hg²⁺ começa a precipitar em pH > 5,3 e sua precipitação completa se dá em pH > 8,0 (LÓPEZ-MUÑOZ *et al.*, 2016). Assim, pode-se concluir que os íons Cu²⁺, Pb²⁺ e Cd²⁺ foram removidos da solução por adsorção e o Hg²⁺ pode ter sido removido pelo processo de adsorção e/ou precipitação.

O Cu^{2+} é removido em maior quantidade em comparação aos outros metais, como mostra a Figura 13(A), por poder realizar substituição isomórfica com o magnésio na estrutura da HT, já que ambos os cátions possuem raio iônico com tamanhos semelhantes ($R_{\text{Mg}^{2+}} = 0,86 \text{ \AA}$ e $R_{\text{Cu}^{2+}} = 0,87 \text{ \AA}$). Além disso, a remoção de Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} pode se dar por interações eletrostáticas e por complexação com o AH (GONZÁLEZ; PAVLOVIC; BARRIGA, 2015).

A cinética de remoção do Pb^{2+} foi mais rápida do que a dos outros cátions (Figura 13(B)) devido ao menor tamanho de seu raio iônico hidratado ($\text{Pb}^{2+} 4,01 \text{ \AA} < \text{Hg}^{2+} 4,11 \text{ \AA} < \text{Cu}^{2+} 4,19 \text{ \AA} < \text{Cd}^{2+} 4,26 \text{ \AA}$). Quanto menor o raio iônico hidratado, maior a mobilidade do íon, o que aumenta a velocidade de remoção (RIBEIRO; RODRIGUES, 2010; SHINZATO, 2007).

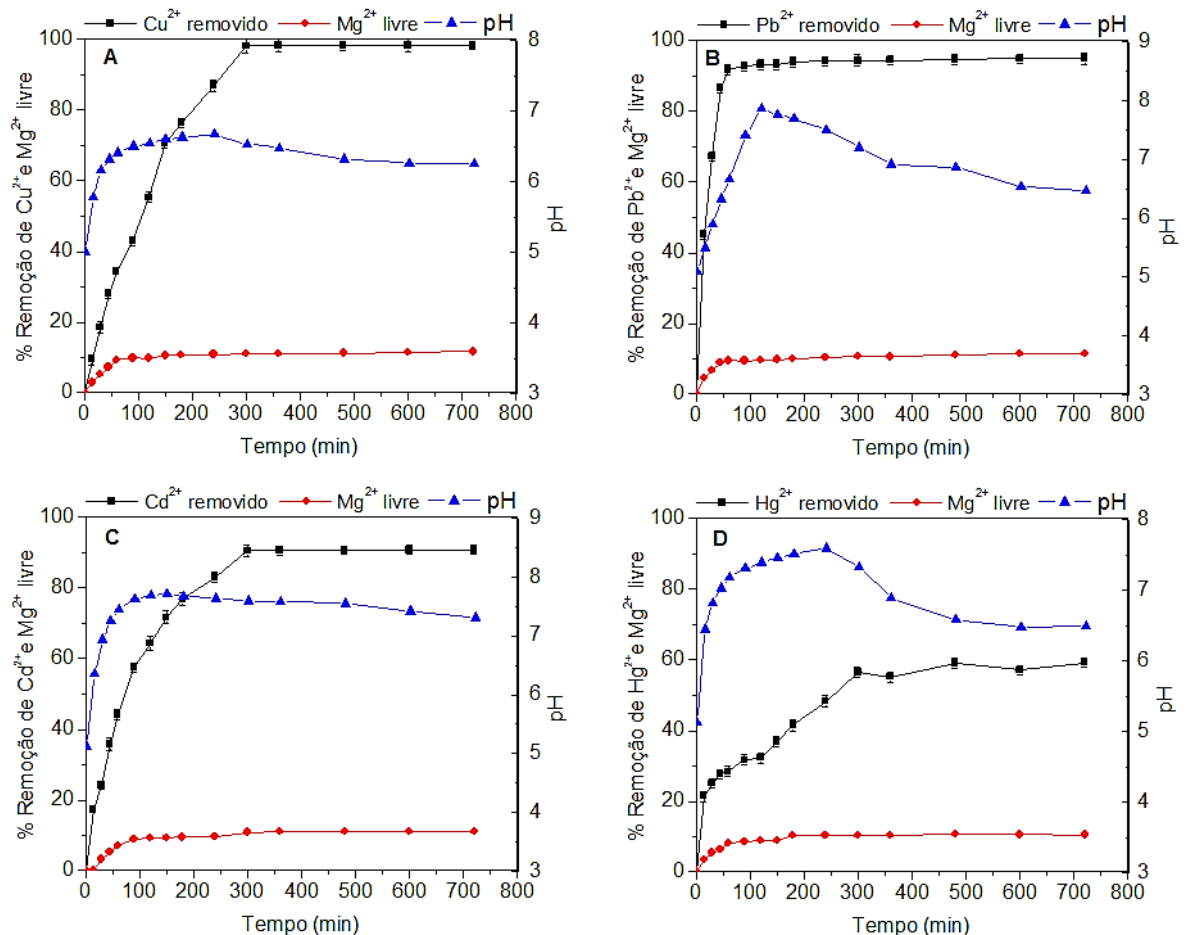


Figura 13. Efeito do tempo de contato entre a HT-AH/Fe e os cátions metálicos na remoção de: (A) Cu^{2+} , (B) Pb^{2+} , (C) Cd^{2+} e (D) Hg^{2+} . Concentração: 1,0 mM; Dosagem: 1,0 g L⁻¹; pH inicial: 5,0; Temperatura: 25 °C.

A Figura 14 mostra o estudo comparativo do tempo de contato dos adsorventes HT, HT/Fe, HT-AH e HT-AH/Fe na remoção dos cátions Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} de solução aquosa. A presença de AH na HT proporcionou um aumento na porcentagem de remoção dos cátions e diminuiu o tempo necessário para atingir o equilíbrio de adsorção quando comparado com a HT e a HT/Fe.

A deposição do óxido de ferro na superfície da HT-AH proporcionou um aumento na porcentagem de remoção dos cátions. Isto se deve ao fato do pH final da solução atingir valores maiores (Figura 13) que o pH_{pcz} do óxido de ferro ($\text{pH}_{\text{pcz}} = 5,7$). Em $\text{pH} > 5,7$ o óxido de ferro está carregado negativamente, o que auxiliará na remoção dos cátions da solução (TUUTIJÄRVI *et al.*, 2009; MIRANDA *et al.*, 2014). Além disso, a HT-AH/Fe magnética possui a vantagem de ser facilmente removida da solução aquosa através da aplicação de um simples campo magnético, reduzindo o tempo gasto e os custos na extração do material adsorvedor (MIRANDA *et al.*, 2014; TOLEDO *et al.*, 2013).

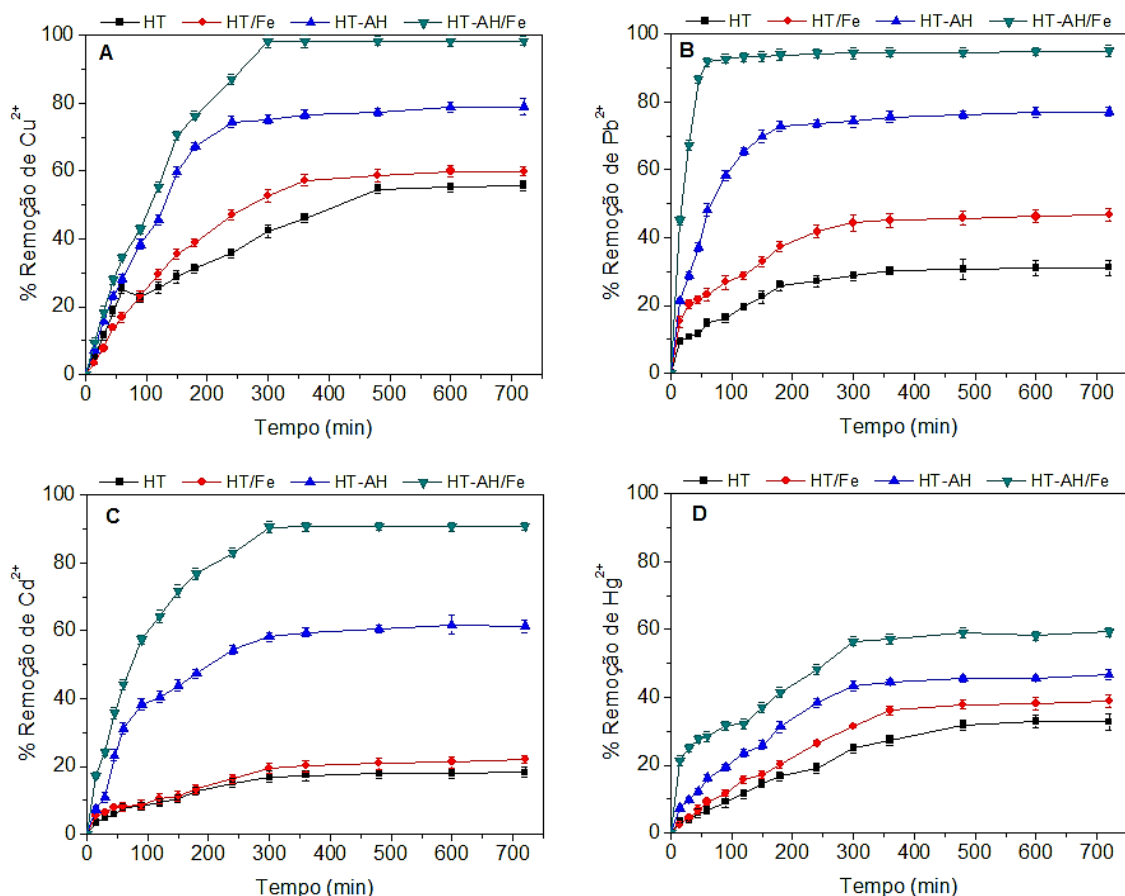


Figura 14. Comparação do tempo de contato entre os adsorventes HT, HT/Fe, HT-AH e HT-AH/Fe e os cátions metálicos na remoção de: (A) Cu^{2+} , (B) Pb^{2+} , (C) Cd^{2+} e (D) Hg^{2+} . Concentração: 1,0 mM; Dosagem: 1,0 g L⁻¹; pH 5,0; Temperatura: 25 °C.

3.4.4. Estudos cinéticos

Os modelos cinéticos explorados neste trabalho foram o pseudo-primeira ordem de Lagergren, pseudo-segunda ordem de Ho e McKay e difusão intrapartícula de Weber e Morris. O modelo de pseudo-primeira ordem de Lagergren têm sido muito utilizado e é representado pela Equação 2 para a sorção de sólido-líquido de sistemas (TSENG; WU; JUANG, 2010):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2,303} t \quad (2)$$

Onde q_t e q_e (mg g^{-1}) são as quantidades dos cátions adsorvidos por unidade de massa em um tempo t e no equilíbrio, respectivamente e K_1 (min^{-1}) é a constante de velocidade de adsorção de primeira ordem.

A Equação 2 apresenta uma relação linear entre $\log(q_e - q_t)$ e t . Através dos cálculos de regressão linear e a representação gráfica na Figura 15(A) são obtidos os valores de q_e e K_1 , intercessão e declividade, respectivamente.

Os valores calculados pelo modelo cinético pseudo-primeira ordem resultaram em valores de coeficiente de determinação $R^2 > 0,750$ para a HT-AH/Fe. Na Tabela 3 pode-se observar diferenças significativas entre os valores obtidos experimentalmente e os calculados para as capacidades de equilíbrio de adsorção. Assim, o modelo cinético de pseudo-primeira ordem não descreve adequadamente os processos de adsorção dos cátions metálicos para a HT-AH/Fe.

Tabela 3. Parâmetros cinéticos de adsorção dos metais Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , e Hg^{2+} em HT-AH/Fe, concentrações de 1,0 mM, com 1,0 g L^{-1} relação sólido/solução e pH 5.

Metais	C_i (mg L^{-1})	Pseudo-primeira ordem				Pseudo-segunda ordem			Difusão intrapartícula		
		q_e (exp) (mg g^{-1})	q_e (cal) (mg g^{-1})	K_1 (min^{-1}) ($\times 10^3$)	R^2	q_e (cal) (mg g^{-1})	K_2 (g mg^{-1} min) ($\times 10^3$)	R^2	K_i (g mg^{-1} $\text{min}^{1/2}$)	C	R^2
Cu^{2+}	63,55	62,45	69,97	9,0	0,982	63,33	0,13	0,994	4,34	-11,53	0,992
Pb^{2+}	207,20	196,75	47,03	17,0	0,750	200,00	0,74	0,999	26,04	-4,49	0,961
Cd^{2+}	112,41	119,82	114,26	10,1	0,999	116,99	0,13	0,999	7,46	-2,03	0,981
Hg^{2+}	200,60	154,00	109,29	5,1	0,935	169,49	0,08	0,984	6,31	26,17	0,980

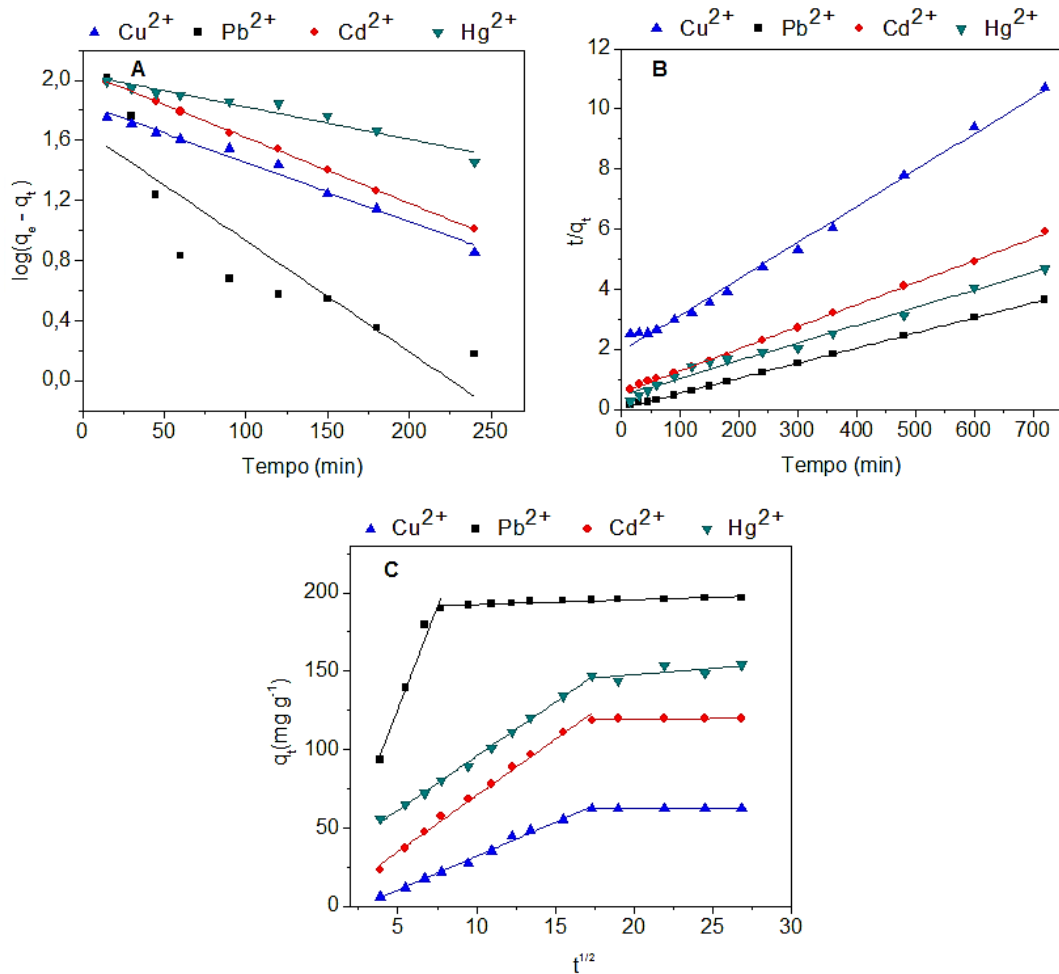


Figura 15. Cinética de adsorção dos cátions Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺ e Hg²⁺ por HT-AH/Fe: (A) modelo pseudo-primeira ordem, (B) modelo pseudo-segunda ordem e (C) modelo de difusão intrapartícula.

O modelo de pseudo-segunda ordem linearizado (HU *et al.*, 2011) é representado pela Equação 3 onde, K_2 é a constante de velocidade de adsorção de segunda ordem (g mg⁻¹ min):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e} t + \frac{1}{K_2 q_e^2} \quad (3)$$

Ao plotar t/q_t versus t , os coeficientes angular e linear permitem obter a constante de pseudo-segunda ordem (K_2) e a capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e), respectivamente (BOURAADA; OUALI; DE MÉNORVAL, 2012; MIRANDA *et al.*, 2014; TOLEDO *et al.*, 2013).

Na Figura 15(B) e na Tabela 3 observa-se uma boa correlação entre os dados experimentais e o modelo cinético pseudo-segunda ordem, com valores de coeficientes de determinação superiores a 0,984 para o adsorvente HT-AH/Fe. Observa-se na Tabela 3 que o Pb^{2+} apresentou maior valor de K_2 , seguido pelo Cu^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} ($Pb^{2+} > Cu^{2+} \approx Cd^{2+} > Hg^{2+}$). González, Pavlovic e Barriga (2015) também obtiveram valores similares de Cu^{2+} ($K_2 = 0,20$) e Cd^{2+} ($K_2 = 0,22$) para o adsorvente hidrotalcita híbrida-ácido húmico. As diferenças entre os valores experimentais ($q_e(\text{exp})$) e calculados ($q_e(\text{cal})$) para a capacidade de adsorção de equilíbrio foram inferiores a 10%, mostrando que o modelo de pseudo-segunda ordem se ajusta bem aos dados experimentais (Tabela 3). Devido às diversas possibilidades de interação entre o soluto e o sorvente (interação eletrostática, substituição isomórfica, precipitação ou complexação) é difícil afirmar pelos resultados obtidos qual delas tem maior influência no processo. Assim, pode-se concluir que o modelo de pseudo-segunda ordem é o mais satisfatório para descrever os dados cinéticos para adsorção dos cátions Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} na HT-AH/Fe. O modelo pseudo-segunda ordem também é apresentado como o melhor modelo para descrever a adsorção de cátions metálicos por outros adsorventes, como algas (HE; CHEN, 2014), casca de maracujá e bagaço de cana (CHAO; CHANG; NIEVA, 2014), casca de laranja modificada (FENG *et al.*, 2011), casca de amendoim (WITEK-KROWIAK; SZAFRAN; MODELSKI, 2011) e zeólitas (VISA, 2016).

A Equação 4 é utilizada para estudar o modelo de difusão intrapartícula (BOURAADA; OUALI; DE MÉNORVAL, 2012; MIRANDA *et al.*, 2014; TOLEDO *et al.*, 2013):

$$q_t = K_i t^{1/2} + C \quad (4)$$

Onde K_i é a constante de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{1/2}$) e C é a constante de adsorção que representa o coeficiente linear quando se plota o gráfico q_t versus $t^{1/2}$.

A Figura 15(C) mostra que o gráfico de q_t em função de $t^{1/2}$ tem uma característica multilinear, indicando que o processo de adsorção ocorre em duas fases. A primeira fase de maior declive é a adsorção de superfície externa ou

fase instantânea de adsorção e a segunda fase é a fase de adsorção gradual, onde a difusão é intrapartícula. Entretanto, para afirmar que a difusão intrapartícula controla a velocidade, o gráfico de q_t contra $t^{1/2}$ deve passar pela origem e ser linear. Como pode ser observado na Figura 15(C), as retas não passam pela origem, o que pode ser devido à diferença na taxa de transferência de massa nas fases inicial e final da adsorção. Assim, a difusão intrapartícula não é o mecanismo dominante para a adsorção dos cátions metálicos em solução aquosa pela HT-AH/Fe (MARQUES NETO *et al.*, 2013; MIRANDA *et al.*, 2014; THEYDAN; AHMED, 2012).

3.4.5. Isotermas de adsorção

Os dados obtidos para a adsorção de Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} foram estudados usando os modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich. A adsorção segundo a isoterma de Langmuir é dada pela Equação 5 (TOLEDO *et al.*, 2013):

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

Onde q_{\max} (mmol g^{-1}) e K_L (L mmol^{-1}) são as constantes de Langmuir associadas à capacidade e à energia de adsorção, q_e é a quantidade do íon metálico adsorvido (mmol g^{-1}) e C_e a concentração de equilíbrio, em mmol L^{-1} .

O gráfico experimental foi obtido plotando q_e versus C_e (Figura 16) e os valores das constantes de Langmuir (q_{\max} e K_L) foram obtidos por regressão linear e mostrados na Tabela 4.

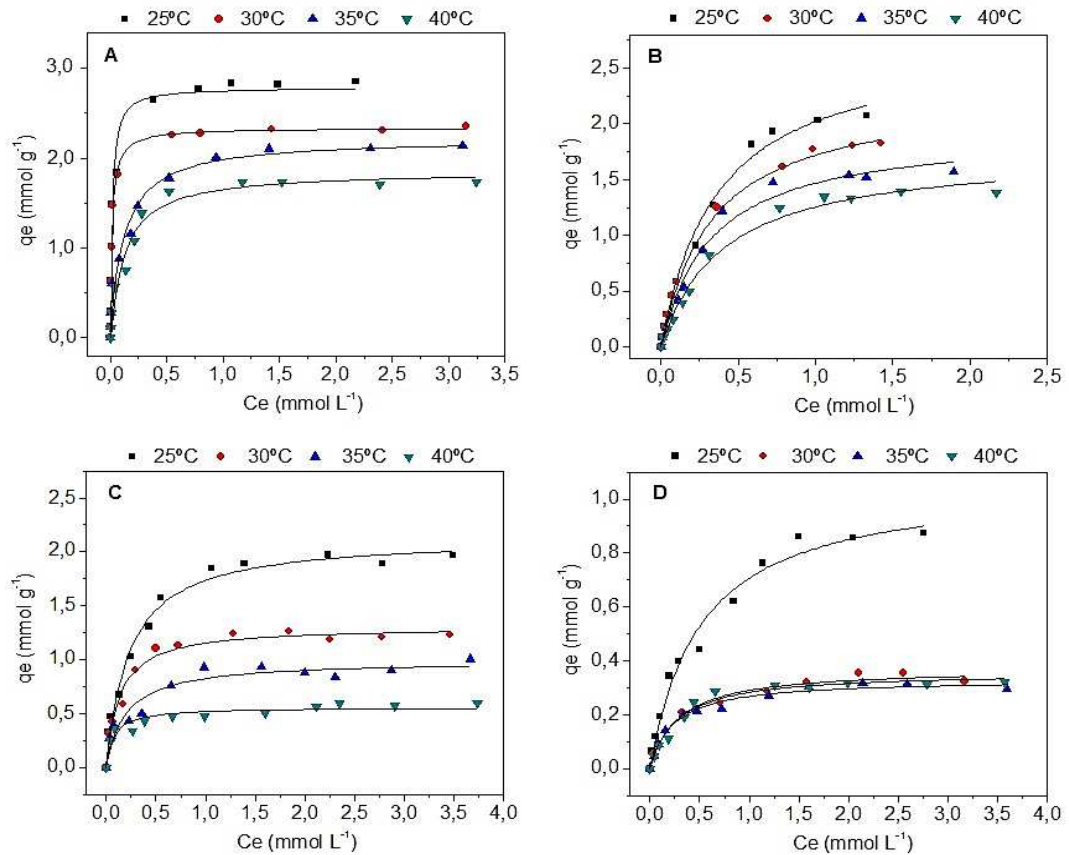


Figura 16. Isotermas de adsorção de Langmuir dos íons metálicos por HT-AH/Fe em diferentes temperaturas: (A) Cu²⁺, (B) Pb²⁺, (C) Cd²⁺ e (D) Hg²⁺. Dosagem: 1,0 g L⁻¹; pH 5.

A adsorção segundo a isoterma de Freundlich é dada pela Equação 6 (TOLEDO *et al.*, 2013):

$$q_e = K_F C_e^n \quad (6)$$

Onde q_e e C_e são, respectivamente, a quantidade adsorvida (mmol g⁻¹) e a concentração do adsorvato no equilíbrio (mmol L⁻¹); K_F e n , são as constantes de Freundlich relacionadas à capacidade e intensidade de adsorção, respectivamente.

O gráfico experimental foi obtido plotando q_e versus C_e e os valores das constantes de Freundlich (K_F e n) foram obtidas pelo método da regressão linear (Tabela 4).

O modelo de três parâmetros Langmuir-Freundlich (Equação 7) tem sido aplicado em estudos de adsorção em superfícies heterogêneas. O limite $n=1$

corresponde a um sistema homogêneo, enquanto $n < 1$ refere-se ao aumento da heterogeneidade (TOLEDO *et al.*, 2013).

$$q_e = Q \frac{(bC_e)^{1/n}}{1 + (bC_e)^{1/n}} \quad (7)$$

Onde, Q (mmol g^{-1}) é a quantidade máxima de adsorção que reflete a área ocupada por uma monocamada de adsorvente, C_e é a concentração de equilíbrio na fase líquida (mmol L^{-1}), q_e é a quantidade do íon metálico adsorvido (mmol g^{-1}), b é a constante relacionada à média da afinidade do adsorvato pela superfície do adsorvente (L mmol^{-1}) e n é o índice de heterogeneidade, que varia de 0 até 1.

A Figura 17 mostra a comparação dos três modelos de isoterma aplicados para a remoção dos íons metálicos pela HT-AH/Fe a 25 °C.

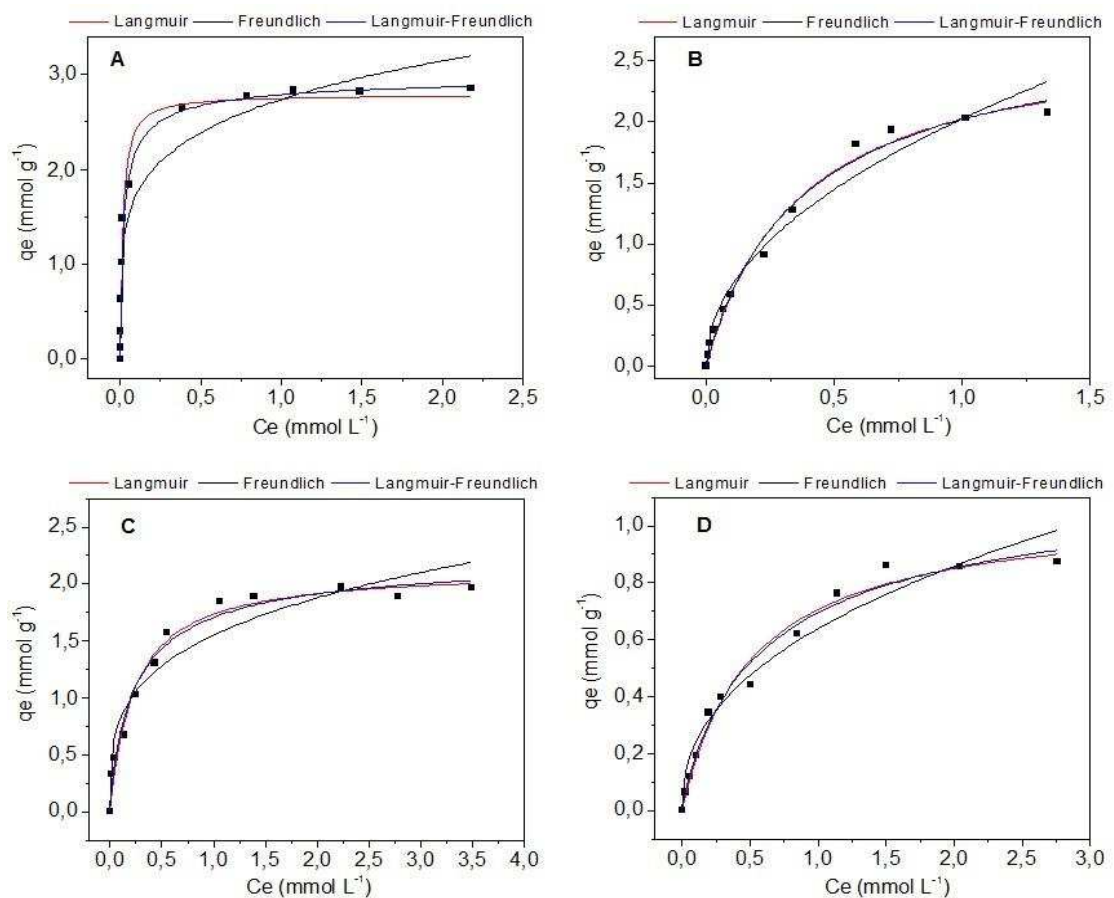


Figura 17. Aplicação dos modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich para a remoção dos íons metálicos por HT-AH/Fe: (A) Cu^{2+} , (B) Pb^{2+} , (C) Cd^{2+} e (D) Hg^{2+} . Dosagem: $1,0 \text{ g L}^{-1}$; pH 5; Temperatura: 25 °C.

Tabela 4. Parâmetros calculados pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich para adsorção dos metais Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} na HT-AH/Fe, concentrações 0,1-4,0 mM, 1,0 g L⁻¹ relação sólido/solução e pH 5.

Metais	Temp. (°C)	Constantes de Langmuir			Constantes de Freundlich			Constantes de Langmuir-Freundlich			
		Q _{max} (mmol g ⁻¹)	K _L (L mmol ⁻¹)	R ²	K _F	n	R ²	Q _{max} (mmol g ⁻¹)	b (L mmol ⁻¹)	n	R ²
Cu^{2+}	25	2,69	7,8817	0,994	1,3691	0,198	0,940	2,58	4,5951	0,866	0,994
	30	2,17	8,3520	0,995	1,0791	0,176	0,877	2,38	1,0149	0,801	0,903
	35	1,91	59,7377	0,987	0,9096	0,242	0,954	1,95	4,8681	0,856	0,986
	40	1,73	67,2374	0,983	0,7459	0,250	0,889	1,85	7,6348	0,902	0,970
Pb^{2+}	25	1,92	2,7409	0,989	2,0250	0,487	0,935	1,98	2,5202	0,956	0,988
	30	1,75	3,0205	0,992	1,6812	0,473	0,967	1,83	2,4430	0,901	0,991
	35	1,44	3,1198	0,991	1,3750	0,425	0,974	1,58	4,2967	1,441	0,983
	40	1,25	3,5226	0,995	1,1550	0,442	0,922	1,31	3,6054	1,407	0,985
Cd^{2+}	25	1,75	4,311	0,989	0,6200	0,276	0,931	1,70	3,8348	0,842	0,978
	30	1,12	7,523	0,980	0,4190	0,217	0,970	1,22	7,2289	0,875	0,967
	35	0,75	9,020	0,988	0,2980	0,248	0,922	0,70	2,5703	0,858	0,934
	40	0,42	12,88	0,989	0,1930	0,179	0,903	0,38	0,0087	0,823	0,967

Tabela 4 (Continua)

Metais	Temp. (°C)	Constantes de Langmuir			Constantes de Freundlich			Constantes de Langmuir-Freundlich			
		Q _{max} (mmol g ⁻¹)	K _L (L mmol ⁻¹)	R ²	K _F	N	R ²	Q _{max} (mmol g ⁻¹)	b (L mmol ⁻¹)	n	R ²
Hg ²⁺	25	0,87	1,9597	0,983	0,6390	0,427	0,958	0,77	1,5383	0,875	0,982
	30	0,37	3,5351	0,984	0,2610	0,315	0,953	0,41	2,6541	0,796	0,981
	35	0,33	4,2184	0,983	0,2402	0,286	0,932	0,35	3,7373	0,880	0,982
	40	0,36	5,7094	0,980	0,2519	0,293	0,877	0,33	4,1850	1,358	0,974

Na Tabela 4 são representados os parâmetros obtidos para cada isoterma de adsorção dos íons metálicos Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} com a HT-AH/Fe. Os resultados mostram que o modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais para a adsorção dos cátions estudados, pois apresentou coeficiente de determinação próximo de 1,0 ($R^2 > 0,980$). Segundo o modelo de Langmuir, quando uma molécula é adsorvida em um determinado local do adsorvente, este local torna-se indisponível para outras moléculas. Assim, ocorre a saturação dos sítios e é formada uma monocamada com os cátions (GUSMÃO *et al.*, 2013; MIRANDA *et al.*, 2014). Os valores de monocamada, ou seja, da capacidade máxima de adsorção ($Q_{\text{máx}}$) de Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} pela HT-AH/Fe em pH 5,0 foram 2,69; 1,92; 1,75 e 0,87 mmol g^{-1} que equivalem a 170,95; 397,82; 196,70 e 174,52 mg g^{-1} , respectivamente. A HT-AH/Fe apresentou capacidade máxima de adsorção com um desempenho muito superior para remoção de Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} quando comparado com outros adsorventes (Tabela 5).

Tabela 5. Capacidade de adsorção (Q_{\max} calculados a partir do modelo de Langmuir) de cátions metálicos adsorvidos por diversos adsorventes.

Adsorventes	Condições experimentais				
	M ²⁺ removido	Dosagem (g L ⁻¹)	pH	Q _{max} (mg g ⁻¹)	Ref.
Membrana + zeólitas	Pb ²⁺ ; Cu ²⁺ ; Ni ²⁺ ; Zn ²⁺	10,0	6,0	50,0; 50,0; 20,0; 27,5	KATSOU <i>et al.</i> (2011)
Magnetita + dodecil sulfato	Cu ²⁺ ; Ni ²⁺ ; Zn ²⁺	2,6	4,0 - 6,0	24,3; 41,2; 59,2	ADELI <i>et al.</i> (2012)
Sementes de moringa	Cu ²⁺ ; Cr ³⁺ ; Ni ²⁺	1,0	-	6,07; 5,50; 5,53	MATOUQ <i>et al.</i> (2015)
Nanotubos de carbono + quitosana (fluxo contínuo)	Cd ²⁺ ; Cu ²⁺ ; Ni ²⁺ ; Zn ²⁺	8,0	7,0	0,125 para cada	SALAM, MAKKI & ABDELAAL (2011)
Sílica gel multi-carboxil funcionalizada	Cu ²⁺ ; Cd ²⁺ ; Ni ²⁺ ; Zn ²⁺	2,0	6,0 - 7,0	47,07; 41,48; 30,80; 39,96	LI <i>et al.</i> (2014)
Carvão ativado	Cd ²⁺ ; Pb ²⁺ ; Cr ³⁺ ; Cu ²⁺	0,8	5,0	84,6; 83,3; 81,9; 84,7	IBRAHIM <i>et al.</i> (2016)
Quitosana magnética modificada com xantato	Cd ²⁺ ; Pb ²⁺ ; Zn ²⁺	1,33	5,0	76,9; 34,5; 20,8	ZHU, HU & WANG (2012)
Casca de arroz	Hg ²⁺	0,25	6,0	11,8	ROCHA & LOPES(2013)
Microalga	Hg ²⁺ ; Cd ²⁺ ; Pb ²⁺	0,8	5,0 – 6,0	72,2; 42,6; 0,54	TÜZÜN <i>et al.</i> (2005)
Palha de mostarda	Cd ²⁺ ; Pb ²⁺	10,0	4,0 – 6,0	42,85; 30,48	MEENA <i>et al.</i> (2008)
Biosurfactante produzido por bactéria	Cd ²⁺ ; Pb ²⁺	1,0	6,0	27,5; 77,8	HUANG & LIU (2013)
HT-AH	Cu ²⁺ ; Pb ²⁺ ; Cd ²⁺	1,7	5,0	47,59; 99,46; 39,34	GONZÁLEZ <i>et al.</i> (2014)
HT-AH/Fe	Cu ²⁺ ; Pb ²⁺ ; Cd ²⁺ ; Hg ²⁺	1,0	5,0	170,95; 397,82; 196,70; 174,52	Este estudo

Também foram sintetizados outros HDLs (diversos tipos de HT, hidrocalumita (HC) e HDL de NiFe) a fim de comparar suas eficiências com a do material obtido neste trabalho através da percentagem de remoção de Pb^{2+} em solução aquosa, como mostra a Figura 18. Pode-se observar que a HT-AH/Fe remove maior quantidade de Pb^{2+} em relação aos demais (~ 91%), sendo que a HC remove os cátions por precipitação química. A HT-Cl apresenta comportamento semelhante à HT- CO_3 . Resultados similares foram obtidos para a remoção dos íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} .

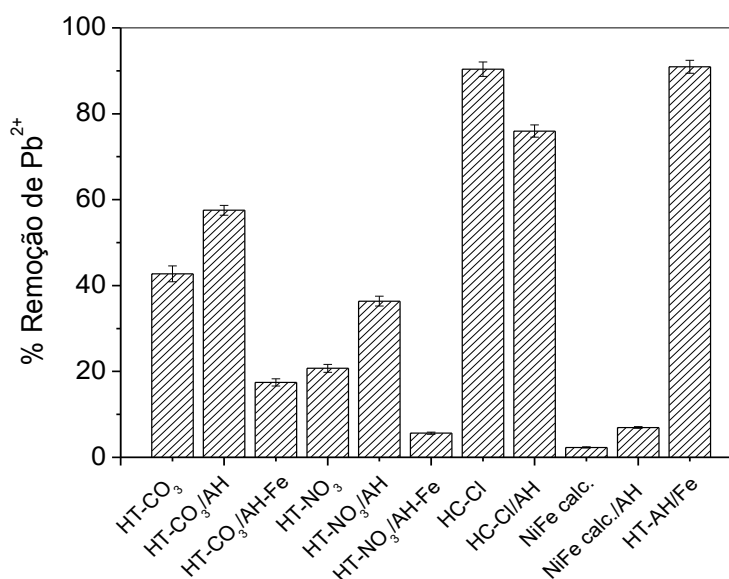


Figura 18. Comparação entre as percentagens de remoção de Pb^{2+} em solução aquosa pelos HDLs sintetizados. Concentração: 1,0 mM; Dosagem: 1,0 g L^{-1} ; pH 5,0; Temperatura: 25 °C.

3.4.6. Estudos termodinâmicos

Para calcular os parâmetros termodinâmicos, como energia livre de Gibbs (ΔG°), variação de entalpia (ΔH°) e variação de entropia (ΔS°) foram utilizados os dados experimentais obtidos para a adsorção dos íons Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} pelo adsorvente HT-AH/Fe em diferentes temperaturas.

Considerando-se a constante de Langmuir, K_L , e a equação de Van Hoff, a determinação de ΔH° e ΔS° foi feita através da Equação 8 (MIRANDA *et al.*, 2014; TOLEDO *et al.*, 2013):

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (8)$$

Onde, K_L é a constante de Langmuir, R é a constante dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}$), T a temperatura (K), ΔS° ($\text{KJ mol}^{-1} \text{ K}$) variação de entropia e ΔH° (KJ mol^{-1}) variação de entalpia do sistema.

A relação entre ΔG° , ΔH° e ΔS° é expressa pela Equação 9:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (9)$$

Onde ΔG° (KJ mol^{-1}) é a energia livre de Gibbs. Ao plotar $\ln K_L$ versus $1/T$, os valores de ΔH° e ΔS° foram determinados a partir dos coeficientes angular e linear, respectivamente, e mostrados na Tabela 6.

Tabela 6. Parâmetros termodinâmicos da adsorção dos metais Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} em HT-AH/Fe.

Metais	ΔS ($\text{KJ mol}^{-1} \text{ K}$)	ΔH (KJ mol^{-1})	ΔG (KJ mol^{-1})			
			Temperatura (K)			
			298,15	303,15	308,15	313,15
Cu^{2+}	0,48	136,69	-4,93	-7,30	-9,68	-12,05
Pb^{2+}	0,10	27,61	-1,86	-2,35	-2,85	-3,34
Cd^{2+}	0,20	55,38	-3,70	-4,69	-5,68	-6,67
Hg^{2+}	0,16	44,77	-2,15	-2,94	-3,72	-4,51

A diminuição dos valores de variação de energia livre (ΔG°) com o aumento da temperatura e o fato destes valores serem negativos para a remoção dos íons metálicos indica a possibilidade do processo de adsorção ser espontâneo e termodinamicamente favorável para a HT-AH/Fe. Valores de ΔH° superiores a 20 kJ mol^{-1} indicam que ocorre o processo de quimiossorção (GONZÁLEZ; PAVLOVIC; BARRIGA, 2015). Os valores positivos de ΔH° sugerem que a interação dos metais adsorvidos pelo organocompósito HT-AH/Fe é um processo endotérmico. Os valores positivos de ΔS° demonstram o aumento da aleatoriedade na interface sólido-soluto e da afinidade do organocompósito pelos íons metálicos (MIRANDA *et al.*, 2014).

3.4.7. Efeito da competição entre os cátions metálicos

A Figura 19 mostra o efeito competitivo entre os íons Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} pela adsorção na HT-AH/Fe utilizando soluções binárias, ternárias e quaternária dos cátions. Pode-se observar que, na maioria das vezes, a remoção de cada íon metálico foi afetada pela presença dos demais íons em solução. Os íons Cu^{2+} quase não interferem na remoção de Pb^{2+} em solução binária dos cátions e vice-versa, pois ambos foram removidos próximos a 100%. González, Pavlovic & Barriga (2015) realizaram estudos com o adsorvente de hidrotalcita híbrida-ácido húmico e na avaliação da competição entre os cátions Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cd^{2+} obtiveram também cerca de 100% de remoção de Cu^{2+} e Pb^{2+} . Observe-se na Figura 19 que os íons Cd^{2+} têm uma influência significativa na remoção de Cu^{2+} e Pb^{2+} e sua adsorção também foi reduzida na presença dos outros cátions. O Hg^{2+} teve uma maior influência reduzindo a adsorção dos outros cátions em solução. Pode-se concluir que a percentagem de remoção pela HT-AH/Fe de cada cátion individualmente diminuiu quando presente em uma solução constituída da mistura de cátions. A redução da adsorção de cada cátion em uma mistura se deve à menor disponibilidade de sítios de ligação da HT-AH/Fe que foram ocupados inicialmente pelas espécies com maior afinidade.

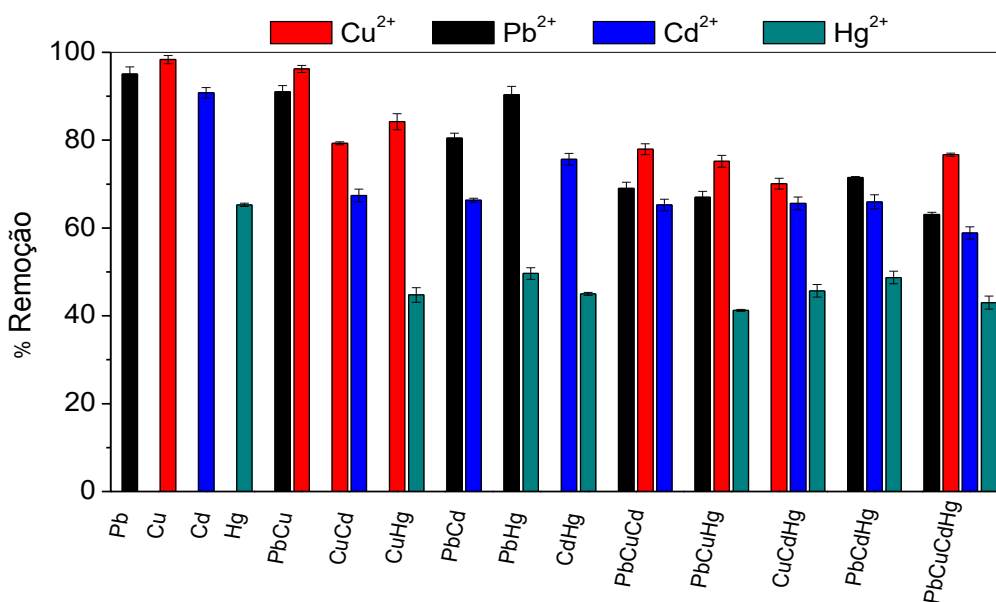


Figura 19. Avaliação da remoção simultânea e do efeito competitivo dos íons Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} pela HT-AH/Fe de soluções binárias, ternárias e quaternária. Concentração: 1,0 mM; Dosagem: 1,0 g L⁻¹; pH 5,0.

A Figura 20 mostra a cinética da competição entre os íons metálicos Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} pela adsorção na HT-AH/Fe. As percentagens de remoção no tempo de equilíbrio para a solução contendo os quatro cátions foram de 72,88%; 59,60%; 54,21% e 39,55% de Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} , e para a solução contendo um único cátion foram de 98,19%; 94,44%; 90,55% e 59,54%, respectivamente. Observa-se na Figura 20 que o tempo necessário para que todos os cátions atinjam o equilíbrio de remoção foi de 300 minutos. Assim, pode-se concluir que os cátions foram adsorvidos ao mesmo tempo e nos sítios de adsorção da HT-AH/Fe que se encontram mais próximos, ocorrendo uma distribuição dos íons adsorvidos.

Nos estudos de competição entre os cátions metálicos pode-se observar que a remoção seguiu a seguinte ordem de preferência pela HT-AH/Fe: $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Hg}^{2+}$, indicando uma afinidade mais forte do adsorvente pelo Cu^{2+} , o que concorda com a possibilidade de troca isomórfica deste íon com o magnésio da HT-AH/Fe. Além disso, pode estar relacionada com as constantes de estabilidade dos complexos de humato (PANDEY; PANDEY; MISRA, 2000) que seguem a ordem $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Hg}^{2+}$ (BISINOTI; JARDIM, 2004). Isto indica que tanto os mecanismos de troca isomórfica, interação eletrostática, complexação e precipitação podem ocorrer simultaneamente.

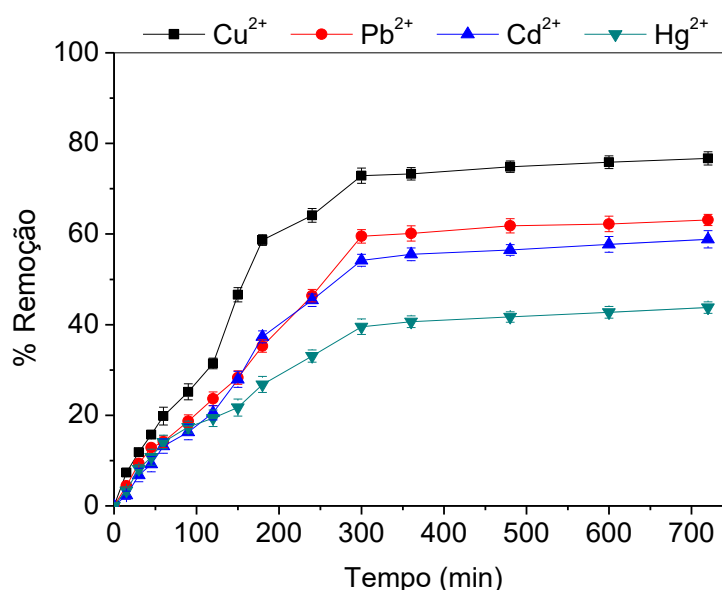


Figura 20. Cinética de competição dos íons em uma solução contendo Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} e suas remoções pela HT-AH/Fe. Concentração: 1,0 mM; Dosagem: 1,0 g L⁻¹; pH 5,0; Temperatura: 25 °C.

3.5. Reciclagem do adsorvente

A Figura 21 mostra a comparação entre diferentes soluções dessorvedoras utilizadas na dessorção de Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} da HT-AH/Fe. Observa-se que a maior percentagem de dessorção foi obtida com o NaOH 0,1 mol L⁻¹, sendo igual a 75,35%; 70,16%; 68,13% e 50,41% para o Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} , respectivamente. A dessorção dos metais possivelmente não deve ter sido completa devido ao processo de adsorção dos cátions pela HT-AH/Fe ocorrer por quimiossorção. Na quimiossorção ocorre ligação química entre o cátion e o adsorvente que é difícil de ser rompida (COELHO *et al.*, 2014).

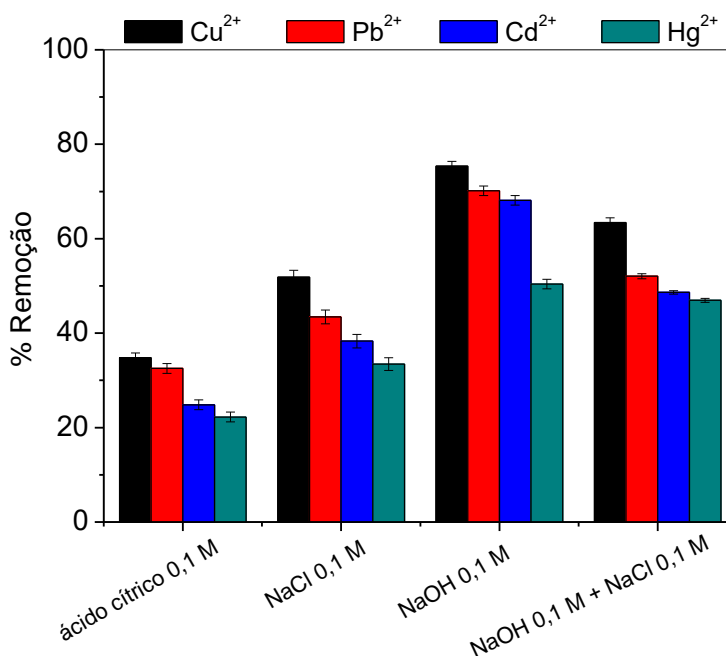


Figura 21. Dessorção dos cátions Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} da HT-AH/Fe. Concentração: 1,0 mM; Dosagem: 1,0 g L⁻¹; pH 5,0; Tempo de agitação: 2 horas; Temperatura: 25 °C.

Os experimentos de dessorção dos íons Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} foram realizados para avaliar a reciclagem da HT-AH/Fe. Após o processo de remoção dos cátions metálicos da HT-AH/Fe com solução dessorvedora de NaOH 0,1 mol L⁻¹, o adsorvente foi separado por magnetização e a solução sobrenadante foi ajustada para pH 5,0. Observa-se pela Figura 22 que do primeiro ao quinto ciclo de reutilização ocorreu decaimento da capacidade de remoção dos cátions pela HT-AH/Fe. Os resultados mostram que a remoção de Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} no

primeiro ciclo foi de 97,83% (62,13 mg L⁻¹), 95,71% (198,31 mg L⁻¹), 90,42% (101,62 mg L⁻¹) e 58,66% (117,55 mg L⁻¹); no terceiro ciclo 83,0% (52,71 mg L⁻¹), 75,31% (156,02 mg L⁻¹), 62,8% (70,62 mg L⁻¹) e 37,60% (75,40 mg L⁻¹) e no quinto ciclo 59,51% (38,0 mg L⁻¹), 58,12% (120,41 mg L⁻¹), 29,82% (33,52 mg L⁻¹) e 10,96% (21,90 mg L⁻¹), respectivamente. Do primeiro ao terceiro ciclo ocorre um menor decaimento na eficiência de remoção dos cátions pela HT-AH/Fe. Embora diminua a remoção até o quinto ciclo, pode-se concluir que a quantidade de cátions removidos em mg L⁻¹ continua bastante significativa. Os resultados encontrados na literatura mostraram percentagem de remoção em apenas um ciclo de reutilização de cerca de 92,0% (55,2 mg L⁻¹) para Cu²⁺ utilizando como adsorvente o carvão ativado (IBRAHIM *et al.*, 2016); 88,0% (88,0 mg L⁻¹) e 70,0% (63,0 mg L⁻¹) para Pb²⁺ e Cd²⁺ respectivamente com casca de castanha de caju (COELHO *et al.*, 2014) e 81,4% (24,4 mg L⁻¹) para Hg²⁺ com substâncias poliméricas extracelulares (ZHANG; LEE; PAN, 2013).

A integridade do material recuperado após cinco ciclos de reutilização foi verificada por espectroscopia no infravermelho e difração de Raios-X e não houve alteração, mantendo as mesmas características mostradas nas Figuras 7(F) e 8(F). Portanto, a HT-AH/Fe pode ser reutilizada como um adsorvente eficiente para o tratamento de águas residuais.

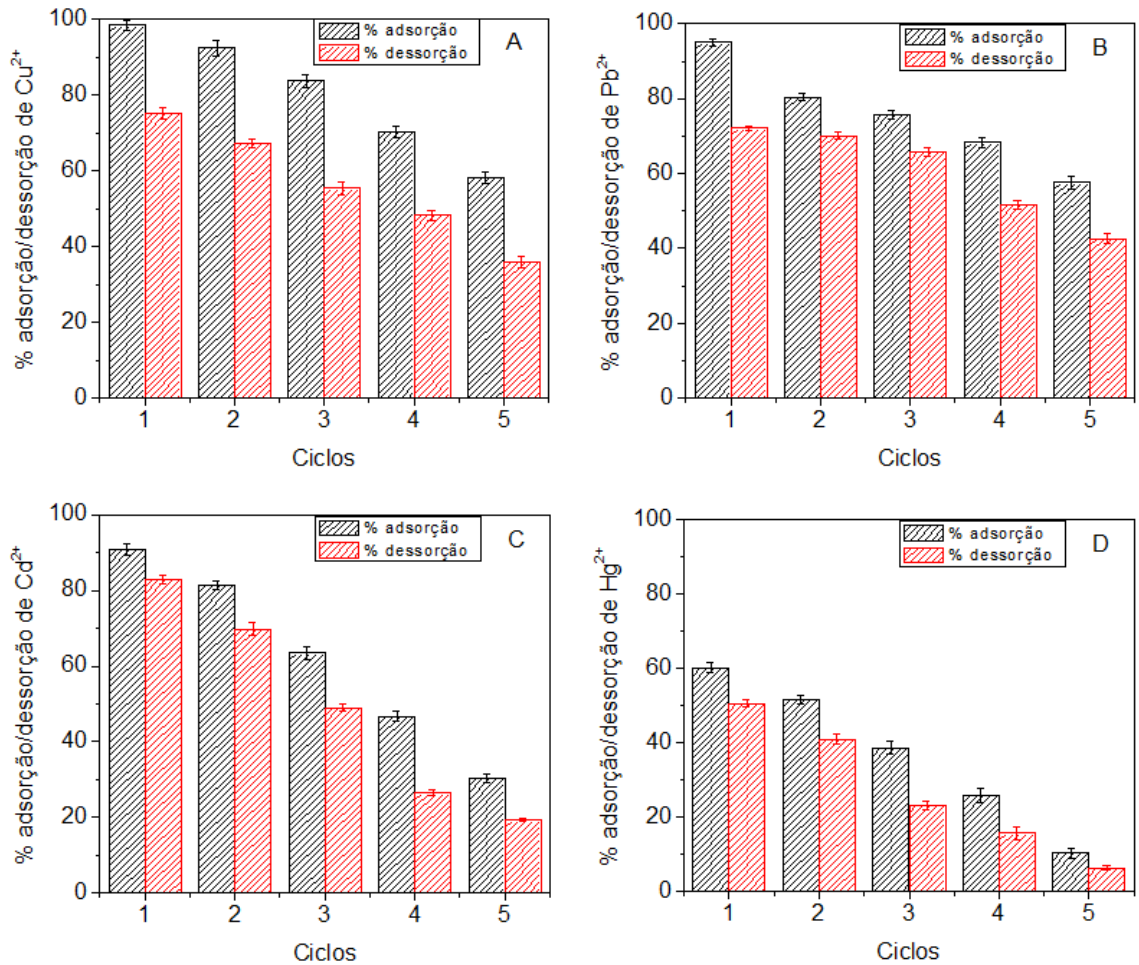


Figura 22. Percentagem de adsorção/dessorção dos cátions metálicos por HT-AH/Fe: (A) Cu^{2+} , (B) Pb^{2+} , (C) Cd^{2+} e (D) Hg^{2+} em cinco ciclos consecutivos. Concentração: 1,0 mM; Dosagem: 1,0 g L⁻¹; pH 5,0; Temperatura: 25°C.

3.6. Aplicação em efluentes

A Figura 23 mostra o tratamento de amostras reais (efluente de galvanoplastia) e sintéticas (indústria cloroalcalina e lâmpadas fluorescentes) com a HT-AH/Fe para a remoção dos metais. As amostras apresentam valores de concentrações de metais muito menores do que as utilizadas nos estudos (1,0 mM). Assim, verifica-se que as percentagens de remoção dos cátions das amostras foram similares as obtidas nos experimentos realizados com os cátions individuais. Pode-se concluir que o adsorvente apresenta uma boa eficiência para remover cátions metálicos e praticamente não remove espécies aniônicas como o Cr(VI) presente no efluente de galvanoplastia. Os íons Fe(III) das amostras de indústria cloroalcalina e de lâmpadas fluorescentes (Figura 23(B) e

23(C)) foram totalmente removidos por precipitação na forma de hidróxido, devido ao ajuste do pH das amostras para 5,0. O ferro precipita em valores de pH próximos de 4,0 ($K_{ps}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 2,6 \times 10^{-39}$), o que justifica a sua remoção próxima de 100% nas amostras.

A Tabela 7 apresenta os valores das concentrações iniciais e finais (após a remoção) de cada metal presente nas amostras de indústria de galvanoplastia, cloroalcalina e de lâmpada fluorescente. Pode-se observar que as concentrações iniciais de cobre nas amostras de galvanoplastia e cloroalcalina são praticamente a mesma, porém no efluente da indústria cloroalcalina a sua remoção não foi completa devido ao efeito competitivo dos diversos íons presentes. Os cátions metálicos que mesmo após o processo de remoção pela HT-AH/Fe permaneceram com níveis acima dos valores máximos permitidos pelo CONAMA (2011) para águas residuárias (Tabela 7) podem ser removidos por mais ciclos de adsorção. As características magnéticas da HT-AH/Fe facilita a realização de ciclos de adsorção/dessorção, pois pode ser removida da água por um simples processo de imantação.

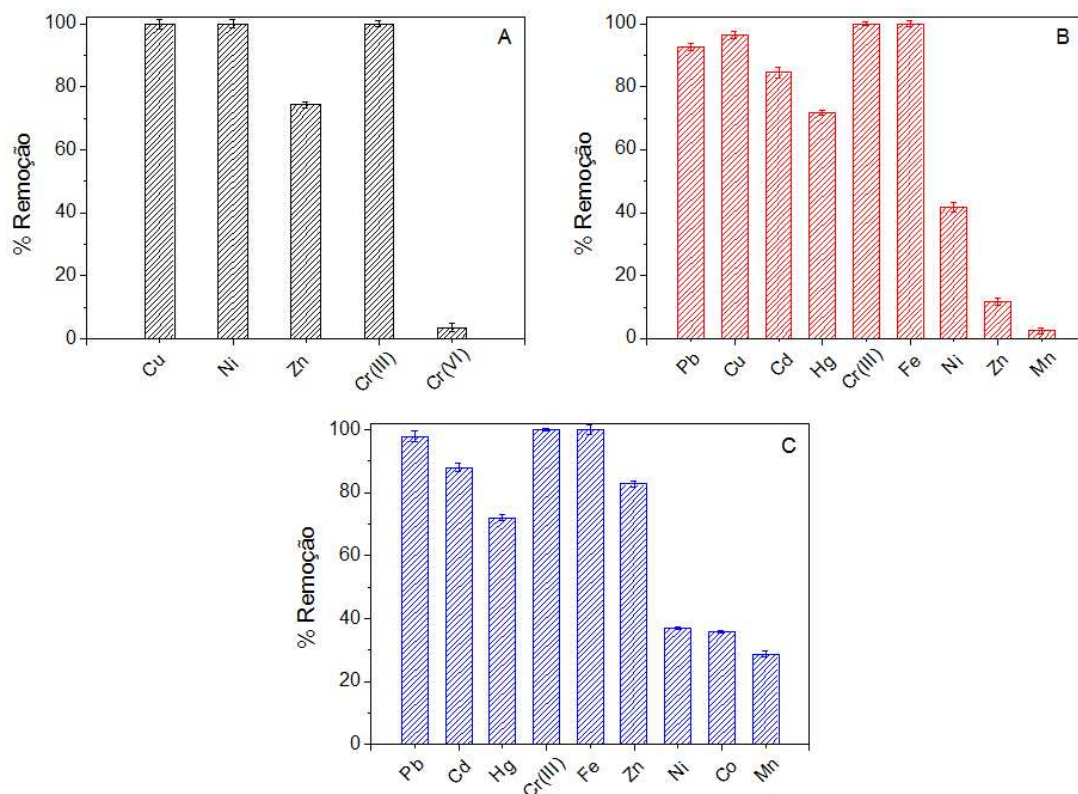


Figura 23. Remoção dos metais pela HT-AH/Fe de amostras de efluente de: (A) Indústria de galvanoplastia, (B) Indústria cloroalcalina e (C) Lâmpada fluorescente. Dosagem: $1,0 \text{ g L}^{-1}$; pH 5,0; Temperatura: $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tabela 7. Concentração de metais nas amostras de efluente de indústria de galvanoplastia, cloroalcalina e lâmpada fluorescente antes e após a remoção utilizando HT-AH/Fe.

Metais	Indústria de Galvanoplastia				Indústria Cloroalcalina			Lâmpada Fluorescente			VPLB ^a (mg L ⁻¹)
	Concentração de metais (mg L ⁻¹)			Remoção (%)	Concentração de metais (mg L ⁻¹)		Remoção (%)	Concentração de metais (mg L ⁻¹)		Remoção (%)	
	Não tratado	Inicial (diluído)	Final		Inicial	Final		Inicial	Final		
Cu(II)	13453,92	63,5	0,0	100	63,0	2,18	96,54	---	---	---	1,0
Ni(II)	1962,46	9,30	0,0	100	10,4	6,06	41,73	90,00	56,71	36,98	2,0
Zn(II)	1798,63	8,52	2,18	74,40	159,0	140,57	11,59	7,00	1,21	82,71	5,0
Hg(II)	---	---	---	---	505,0	142,03	71,88	5,15	1,44	72,04	0,01
Pb(II)	---	---	---	---	15,1	1,11	92,65	38,00	0,81	97,87	0,5
Cd(II)	---	---	---	---	1,06	0,16	84,90	0,18	0,02	88,89	0,2
Cr(III)	2960,99	14,03	0,0	100	15,0	0,0	100	10,00	0,0	100	1,0
Cr(VI)	20482,70	97,07	93,63	3,54	---	---	---	---	---	---	0,1
Co(II)	---	---	---	---	---	---	---	4,00	2,57	35,75	---
Fe(III)	---	---	---	---	4,97x10 ³	0,0	100	0,19	0,0	100	15,0
Mn(II)	---	---	---	---	132,0	128,62	2,56	0,86	0,61	29,07	1,0

^a Valores permitidos pela legislação brasileira (CONAMA, 2011).

4. CONCLUSÕES

O novo adsorvente magnético hidrotalcita modificada com ácido húmico foi sintetizado pelo método de coprecipitação e utilizado na adsorção de íons Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} . A HT-AH/Fe sintetizada na proporção de 5:1 (AH:Mg) e com 2,5% (m/m) de óxido de ferro apresentou maior percentagem de remoção de cátions. O estudo do potencial zeta em função do pH indicou que em $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$ da HT-AH/Fe ($\text{pH}_{\text{pcz}} = 4,3$), este adsorvente está carregado negativamente, o que favorece a interação com os cátions em solução. Portanto, a interação eletrostática atua no processo de remoção dos cátions metálicos, assim como a substituição isomórfica e a complexação pelo AH, o que justifica as altas percentagens de remoção dos íons ao compararmos a HT-AH/Fe com a HT-Cl, HT-Cl/Fe e HT-AH. Os adsorventes magnéticos possuem a vantagem de serem facilmente removidos de uma solução através da aplicação de um campo magnético, reduzindo tempo e custos na recuperação do adsorvente. O estudo cinético mostrou que a adsorção dos metais segue o modelo de pseudo-segunda ordem, sugerindo uma adsorção química. O modelo Langmuir se ajustou aos dados experimentais, indicando que a adsorção ocorre em monocamada na superfície do adsorvente. As capacidades de adsorção máximas pela HT-AH/Fe para Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} foram de 170,95; 397,82; 196,70 e 174,52 mg g^{-1} , respectivamente, em pH 5 e dosagem 1,0 g L^{-1} . Estudos termodinâmicos indicaram a espontaneidade e natureza endotérmica do processo de adsorção que ocorre uma quimiossorção. Os estudos de competição entre os metais foram realizados em soluções binárias, ternárias e quaternária, onde determinou-se que a adsorção segue a seguinte ordem de preferência: $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Hg}^{2+}$. Este comportamento está relacionado com diversos fatores como as constantes de estabilidade para formação dos complexos e/ou tempo de contato. Embora a capacidade de remoção dos cátions pela HT-AH/Fe tenha diminuído até o quinto ciclo de reutilização, a quantidade de cátions removidos em mg L^{-1} continua bastante significativa. Estes resultados mostram que a reutilização do adsorvente HT-AH/Fe é viável e este apresentou ser estável por pelo menos cinco ciclos. Além disso mostrou ser eficiente na remoção de cátions metálicos de solução aquosa e de efluentes industriais.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADELI, M.; YAMINI, Y.; FARAJI, M. Removal of copper, nickel and zinc by sodium dodecyl sulphate coated magnetite nanoparticles from water and wastewater samples. **Arabian Journal of Chemistry**, 2012.

ÁLVAREZ-AYUSO, E.; NUGTEREN, H. W. Purification of chromium(VI) finishing wastewaters using calcined and uncalcined Mg-Al-CO₃-hydrotalcite. **Water Research**, v. 39, n. 12, p. 2535–2542, 2005.

ANIRUDHAN, T.; SHAINY, F. Effective removal of mercury (II) ions from chlor-alkali industrial wastewater using 2-mercaptobenzamide modified itaconic acid-grafted-magnetite nanocellulose composite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 456, p. 22–31, 2015.

BAKER, H.; KHALILI, F. A study of complexation thermodynamic of humic acid with cadmium (II) and zinc (II) by Schubert's ion-exchange method. **Analytica Chimica Acta**, v. 542, n. 2, p. 240–248, 2005.

BARROS, A. **Remoção de íons metálicos em água utilizando diversos adsorventes**. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2001.

BASU, D.; DAS, A.; STÖCKELHUBER, K.; WAGENKNECHT, U.; HEINRICH, G. Progress in Polymer Science Advances in layered double hydroxide (LDH) - based elastomer composites. **Progress in Polymer Science**, v. 39, n. 3, p. 594–626, 2014.

BENITES, V.; SCHAEFER, C.; NETO, L. Caracterização dos ácidos húmicos extraídos de um latossolo vermelho-amarelo e de um podzol por análise termodiferencial e pela espectroscopia de absorção no infravermelho. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 23, n. 3, p. 543–551, 1999.

BISINOTI, M.; JARDIM, W. O comportamento do metilmercúrio (metilHg) no ambiente. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 593-600, 2004.

BOURAADA, M.; OUALI, M. S.; DE MÉNORVAL, L. C. Dodecylsulfate and dodecylbenzenesulfonate intercalated hydrotalcites as adsorbent materials for the removal of BBR acid dye from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, p. 220-225, 2012.

BRAVO-SUÁREZ, J.; PÁEZ-MOZO, E.; OYAMA, S. Review of the synthesis of layered double hydroxides : a thermodynamic approach. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 601–614, 2004.

BRESAOLA JÚNIOR, R.; CARRARA, S. **Reuso de águas residuárias geradas em processos de galvanoplastia.** In: XXVII CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. Campinas, n. 1, p. 1–6, 2000.

BRUNA, F.; CELIS, R.; REAL, M.; CORNEJO, J. Organo/LDH nanocomposite as an adsorbent of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and soil-water systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 225–226, p. 74–80, 2012.

BUSTO, Y.; CABRERA, X.; TACK, F.; VERLOO, M. Potential of thermal treatment for decontamination of mercury containing wastes from chlor-alkali industry. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 1, p. 114–118, 2011.

CAMBROLLÉ, J.; GARCÍA, J.; FIGUEROA, M.; CANTOS, M. Evaluating wild grapevine tolerance to copper toxicity. **Chemosphere**, v. 120, p. 171–178, 2015.

CHAO, H.; CHANG, C.; NIEVA, A. Journal of Industrial and Engineering Chemistry Biosorption of heavy metals on Citrus maxima peel , passion fruit shell, and sugarcane bagasse in a fixed-bed column. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 5, p. 3408–3414, 2014.

CHEN, S.; XU, Z.; ZHANG, Q.; LU, G.; HAO, Z.; LIU, S. Studies on adsorption of phenol and 4- nitrophenol on MgAl-mixed oxide derived from MgAl-layered double hydroxide. **Separation and Purification Technology**, v. 67, p. 194–200, 2009.

CHOI, L. Efficiency of chitosan compared to alum in electroplating waste treatment. **PSZ 19:16**, v. 16, 2007.

COELHO, G.; GONÇALVES JUNIOR, A.; TARLEY, C.; CASARIN, J.; NACKE, H.; FRANZISKOWSKI, M. Removal of metal ions Cd (II), Pb (II), and Cr (III) from water by the cashew nut shell *Anacardium occidentale* L. **Ecological Engineering**, v. 73, p. 514–525, 2014.

COLOMBO, S.; DOS SANTOS, L.; MASINI, J.; ABATE, G. Propriedades ácido-base e de complexação de ácidos húmico e fúlvico isolados de vermicomposto. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1261–1266, 2007.

Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA.

CORNEJO, J.; CELIS, R.; PAVLOVIC, I. Interactions of pesticides with clays and layered double hydroxides : a review. **Clay Minerals**, v. 43, p. 155–175, 2008.

CREPALDI, E. L.; PAVAN, P. C.; VALIM, J. B. Comparative Study of the Coprecipitation Methods for the Preparation of Layered Double Hydroxides. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 11, n. 1, p. 64–70, 2000.

CUNHA, R.; PATRÍCIO, P.; VARGAS, S.; DA SILVA, L.; DA SILVA, M. Green recovery of mercury from domestic and industrial waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 304, p. 417–424, 2016.

CUNHA, V.; FERREIRA, A.; CONSTANTINO, V.; TRONTO, J.; VALIM, J. Hidróxidos duplos lamelares: nanopartículas inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico. **Química Nova**, v. 33, n. 1, p. 159–171, 2010.

DAHIYA, S.; TRIPATHI, R. M.; HEGDE, A. G. Biosorption of lead and copper from aqueous solutions by pre-treated crab and arca shell biomass. **Bioresource**

Technology, v. 99, n. 1, p. 179–187, 2008.

DIZGE, N.; AYDINER, C.; DEMIRBAS, E.; KOBAYA, M.; KARA, S. Adsorption of reactive dyes from aqueous solutions by fly ash: Kinetic and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, n. 3, p. 737–746, 2008.

EXTREMERA, R.; PAVLOVIC, I.; PÉREZ, M.; BARRIGA, C. Removal of acid orange 10 by calcined Mg/Al layered double hydroxides from water and recovery of the adsorbed dye. **Chemical Engineering Journal**, v. 213, p. 392–400, 2012.

FAGERBERG, B.; BORNÉ, Y.; BARREGARD, L.; SALLSTEN, G.; FORSGARD, N.; HEDBLAD, B.; PERSSON, M.; ENGSTRÖM, G. Cadmium exposure is associated with soluble urokinase plasminogen activator receptor, a circulating marker of inflammation and future cardiovascular disease. **Environmental Research**, v. 152, p. 185–191, 2017.

FENG, N.; GUO, X.; LIANG, S.; ZHU, Y.; LIU, J. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, n. 1, p. 49–54, 2011.

FÖRSTNER, U.; WITTMANN, G. **Metal Pollution in the Aquatic Environment**. 2. ed. New York: Springer-Verlag, 1981. 486p.

GAO, X.; CHEN, L.; XIE, J.; YIN, Y.; CHANG, T.; DUAN, Y.; JIANG, N. In vitro controlled release of vitamin C from Ca/Al layered double hydroxide drug delivery system. **Materials Science & Engineering C**, v. 39, n. 3, p. 56–60, 2014.

GEELHOED, J.; MEEUSSEN, J.; HILLIER, S.; LUMSDON, D.; THOMAS, R.; FARMER, J.; PATERSON, E. Identification and geochemical modeling of processes controlling leaching of Cr(VI) and other major elements from chromite ore processing residue. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 66, n. 22, p. 3927–3942, 2002.

GOH, K.; LIM, T.; DONG, Z. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. **Water Research**, v. 42, n. 6–7, p. 1343–1368, 2008.

GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, L. C. A.; GUERREIRO, M. Nióbia magnética como adsorvente de contaminantes orgânicos em meio aquoso: efeito da temperatura e do pH. **Química Nova**, v. 31, n. 3, p. 518–522, 2008.

GONÇALVES JUNIOR, A. **Estudos de equilíbrio e seletividade de um trocador aniônico a base de quitosana e sua aplicabilidade para extração de fósforo disponível em solos**. 102 f. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2003.

GONG, J-L.; WANG, B.; ZENG, G-M.; YANG, C-P.; NIU, C-G.; NIU, Q-Y.; ZHOU, W-J.; LIANG, Y. Removal of cationic dyes from aqueous solution using magnetic multi-wall carbon nanotube nanocomposite as adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 2–3, p. 1517–22, 2009.

GONZÁLEZ, M.; PAVLOVIC, I.; ROJAS-DELGADO, R.; BARRIGA, C. Removal of Cu^{2+} , Pb^{2+} and Cd^{2+} by layered double hydroxide-humate hybrid. Sorbate and sorbent comparative studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 254, p. 605–611, 2014.

GONZÁLEZ, M.; PAVLOVIC, I.; BARRIGA, C. Cu(II), Pb(II) and Cd(II) sorption on different layered double hydroxides. A kinetic and thermodynamic study and competing factors. **Chemical Engineering Journal**, v. 269, p. 221–228, 2015.

GOYER, R. A. Nutrition and metal toxicity. **Am J Clin Nutr.**, v. 61, p. 646–650, 1995.

GUSMÃO, K.; GURGEL, L.; MELO, T.; GIL, L. Adsorption studies of methylene blue and gentian violet on sugarcane bagasse modified with EDTA dianhydride (EDTAD) in aqueous solutions: kinetic and equilibrium aspects. **Journal of Environmental Management**, v. 118, p. 135–43, 2013.

HARIS, H.; ARIS, A. Z.; MOKHTAR, M. Mercury and methylmercury distribution in the intertidal surface sediment of a heavily anthropogenically impacted saltwater-mangrove-sediment interplay zone. **Chemosphere**, v. 166, p. 323–333, 2017.

HASSAN, A.; ABDEL-MOHSEN, A.; ELHADIDY, H. Adsorption of arsenic by activated carbon, calcium alginate and their composite beads. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 68, p. 125–130, 2014.

HE, J.; CHEN, J. P. Bioresource Technology A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: Materials, performances, chemistry, and modeling simulation tools. **Bioresource Technology**, v. 160, p. 67–78, 2014.

HU, X-J.; WANG, J-S.; LIU, Y-G.; LI, X.; ZENG, G-M.; BAO, Z-L.; ZENG, X-X.; CHEN, A-W.; LONG, F. Adsorption of chromium (VI) by ethylenediamine-modified cross-linked magnetic chitosan resin: Isotherms, kinetics and thermodynamics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, n. 1, p. 306–314, 2011.

HUANG, H. H.; LU, M. C.; CHEN, J. N. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 2-chlorophenol with iron oxides. **Water Research**, v. 35, n. 9, p. 2291-2299, 2001.

HUANG, W.; LIU, Z. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces Biosorption of Cd(II)/Pb(II) from aqueous solution by biosurfactant-producing bacteria: Isotherm kinetic characteristic and mechanism studies. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 105, p. 113–119, 2013.

IBRAHIM, W.; HASSAN, A.; AZAB, Y. Biosorption of toxic heavy metals from aqueous solution by *Ulva lactuca* activated carbon. **Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences**, v. 3, n. 3, p. 241–249, 2016.

INNOCENZI, V.; IPPOLITO, N.; MICHELIS, I.; MEDICI, F.; VEGLIÒ, F. A hydrometallurgical process for the recovery of terbium from fluorescent lamps: Experimental design, optimization of acid leaching process and process analysis. **Journal of Environmental Management**, v. 184, p. 552–559, 2016.

JANEGITZ, B.; LOURENÇÃO, B.; LUPETTI, K.; FATIBELLO-FILHO, O.

Desenvolvimento de um método empregando quitosana para remoção de íons metálicos de águas residuárias. **Química Nova**, v. 30, n. 4, p. 879–884, 2007.

Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS). **International Centre for Diffraction Data**, Swarthmore, p. 4–755, 1974.

JUSTI, K. **Imobilização de Agentes Complexantes no Biopolímero Quitosana – Equilíbrio de Adsorção de Íons Metálicos em Solução Aquosa**. 151 f. Tese (Doutorado em Química Analítica), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2006.

KALAVATHY, M.; KARTHIKEYAN, T.; RAJGOPAL, S.; MIRANDA, L. Kinetic and isotherm studies of Cu(II) adsorption onto H₃PO₄-activated rubber wood sawdust. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 292, n. 2, p. 354–362, 2005.

KAMEDA, T.; TAKEUCHI, H.; YOSHIOKA, T. Uptake of heavy metal ions from aqueous solution using Mg-Al layered double hydroxides intercalated with citrate, malate, and tartrate. **Separation and Purification Technology**, v. 62, n. 2, p. 330–336, 2008.

KATSOU, E.; MALAMIS, S.; HARALAMBOUS, K. J. Chemosphere Industrial wastewater pre-treatment for heavy metal reduction by employing a sorbent-assisted ultrafiltration system. **Chemosphere**, v. 82, n. 4, p. 557–564, 2011.

KRISHNAN, K.; ANIRUDHAN, T. Removal of mercury (II) from aqueous solutions and chlor-alkali industry effluent by steam activated and sulphurised activated carbons prepared from bagasse pith : kinetics and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 92, p. 161–183, 2002.

KUWAHARA, Y.; TSUJI, K.; OHMACHI, T.; KAMEGAWA, T.; MORI, K.; YAMASHITA, H. Waste-Slag Hydrocalumite and Derivatives as Heterogeneous Base Catalysts. **Chem Sus Chem**, v. 807, p. 1523–1532, 2012.

KUWAHARA, Y.; TAMAGAWA, S.; FUJITANI, T.; YAMASHITA, H. A novel conversion process for waste slag: synthesis of calcium silicate hydrate from blast

furnace slag and its application as a versatile adsorbent for water purification. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, p. 7199–7210, 2013.

LAZARIDIS, N.; KARAPANTSIOS, T.; GEORGANTAS, D. Kinetic analysis for the removal of a reactive dye from aqueous solution onto hydrotalcite by adsorption. **Water Research**, v. 37, n. 12, p. 3023–3033, 2003.

LI, Y.; YUE, Q.; GAO, B. Adsorption kinetics and desorption of Cu(II) and Zn(II) from aqueous solution onto humic acid. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, n. 1–3, p. 455–461, 2010.

LI, D.; XU, X.; XU, J.; HOU, W. Poly (ethylene glycol) haired layered double hydroxides as biocompatible nanovehicles: Morphology and dispersity study. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 384, n. 1–3, p. 585–591, 2011.

LI, M.; LI, M-Y.; FENG, C-G.; ZENG, Q-X. Preparation and characterization of multi-carboxyl-functionalized silica gel for removal of Cu(II), Cd(II), Ni(II) and Zn(II) from aqueous solution. **Applied Surface Science**, v. 314, p. 1063–1069, 2014.

LI, Z.; WANG, F.; BAI, T.; TAO, J.; GUO, J.; YANG, M.; WANG, S.; HU, S. Lead immobilization by geological fluorapatite and *fungus Aspergillus niger*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 320, p. 386–392, 2016.

LIANG, X.; ZANG, Y.; XU, Y.; TAN, X.; HOU, W.; WANG, L.; SUN, Y. Sorption of metal cations on layered double hydroxides. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 433, n. 31, p. 122–131, 2013.

LÓPEZ-MUÑOZ, M-J.; ARENCIBIA, A.; CERRO, L.; PASCUAL, R.; MELGAR, A. Adsorption of Hg(II) from aqueous solutions using TiO₂ and titanate nanotube adsorbents. **Applied Surface Science**, v. 367, p. 91–100, 2016.

LOW, K.; LEE, C.; LIEW, S. Sorption of cadmium and lead from aqueous solutions by spent grain. **Process Biochemistry**, v. 36, n. 1–2, p. 59–64, 2000.

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

MARQUES NETO, J. **Remoção de arsênio de águas por adsorção em esferas de quitosana-ferro(III)-reticulada**. 109 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 2010.

MARQUES NETO, J.; BELLATO, C.; MILAGRES, J.; PESSOA, K.; DE ALVARENGA, E. Preparation and evaluation of chitosan beads immobilized with iron(III) for the removal of As(III) and As(V) from water. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, n. 1, p. 121–132, 2013.

MATOUQ, M.; JILDEH, N.; QTAISHAT, M.; HINDIYEH, M.; SYOUF, M. Journal of Environmental Chemical Engineering The adsorption kinetics and modeling for heavy metals removal from wastewater by Moringa pods. **Biochemical Pharmacology**, v. 3, n. 2, p. 775–784, 2015.

MEENA, A.; KADIRVELU, K.; MISHRAA, G.; RAJAGOPAL, C.; NAGAR, P. Adsorption of Pb (II) and Cd (II) metal ions from aqueous solutions by mustard husk. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, p. 619–625, 2008.

MILLS, S.; CHRISTY, A.; GÉNIN, J.; KAMEDA, T.; COLOMBO, F. Nomenclature of the hydrotalcite supergroup : natural layered double hydroxides. **Mineralogical Magazine**, v. 76, p. 1289–1336, 2012.

MIRANDA, L.; BELLATO, C.; FONTES, M.; DE ALMEIDA, M.; MILAGRES, J.; MINIM, L. Preparation and evaluation of hydrotalcite-iron oxide magnetic organocomposite intercalated with surfactants for cationic methylene blue dye removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 254, p. 88–97, 2014.

NORDBERG, G.; FOWLER, B.; NORDBERG, M.; FRIBERG, L. **HANDBOOK ON THE TOXICOLOGY OF METALS**. 3. ed. Academic Press/Elsevier. 2007. 1024p.

OZGUR, C.; COSKUN, S.; AKCIL, A.; BEYHAN, M.; ÜNCÜ, I.; CIVELEKOGLU, G. Combined oxidative leaching and electrowinning process for mercury recovery from spent fluorescent lamps. **Waste Management**, v. 57, p. 215–219, 2016.

PALM-ESPLING, M.; NIEMIEC, M.; WITTUNG-STAFSHEDE, P. Role of metal in folding and stability of copper proteins in vitro. **Biochimica et biophysica acta**, v. 1823, n. 9, p. 1594–1603, 2012.

PAN, J.; JIANG, J.; XU, R. Adsorption of Cr(III) from acidic solutions by crop straw derived biochars. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 25, n. 10, p. 1957–1965, 2013.

PANDEY, A.; PANDEY, S.; MISRA, V. Stability constants of metal-humic acid complexes and its role in environmental detoxification. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 47, n. 2, p. 195–200, 2000.

PAVLOVIC, I.; PÉREZ, M.; BARRIGA, C.; ULIBARRI, M. Adsorption of Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ ions by layered double hydroxides intercalated with the chelating agents diethylenetriaminepentaacetate and meso-2,3-dimercaptosuccinate. **Applied Clay Science**, v. 43, n. 1, p. 125–129, 2009.

PEREIRA, F. **Remoção De Íons Zinco (II) De Efluentes Derivados De Processos De Galvanoplastia Utilizando Rejeitos De Fibras Vegetais Modificadas Quimicamente**. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto. 2008.

PEREIRA, P.; LEMOS, V.; RODRIGUES, E.; FAIAL, K. Adsorção de molibdato em minerais de argilas naturais e modificadas com ácido sulfúrico, ácido húmico e uréia. **Cerâmica**, v. 59, p. 170–180, 2013.

PÉREZ, M.; PAVLOVIC, I.; BARRIGA, C.; CORNEJO, J.; HERMOSÍN, M.; ULIBARRI, M. Uptake of Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ on Zn-Al layered double hydroxide intercalated with edta. **Applied Clay Science**, v. 32, n. 3–4, p. 245–251, 2006.

PERGHER, S.; OLIVEIRA, L.; SMANIOTTO, A.; PETKOWICZ, D. Materiais

magnéticos baseados em diferentes zeólitas para remoção de metais em água. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 751–755, 2005.

RAPOSO, C.; WINDMÖLLER, C.; DURÃO JÚNIOR, W. Mercury speciation in fluorescent lamps by thermal release analysis. **Waste Management**, v. 23, n. 10, p. 879–886, 2003.

REICHLE, W. Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite). **Solid States Ionics**, v. 22, p. 135–141, 1986.

RIBEIRO, K.; RODRIGUES, S. Uso de Zeólitas na Redução do Teor do Cátion Níquel de Efluentes Galvânicos. **Cerâmica Industrial**, v. 15, p. 42–46, 2010.

RIVES, V.; DEL ARCO, M.; MARTÍN, C. Intercalation of drugs in layered double hydroxides and their controlled release: A review. **Applied Clay Science**, v. 88–89, p. 239–269, 2014.

ROCHA, J.; ROSA, A. **Substâncias Húmicas Aquáticas – Interações com Espécies Metálicas**. 1. ed. UNESP: São Paulo, 2003.

ROCHA, L.; LOPES, C. Valuation of Unmodified Rice Husk Waste as an Eco-Friendly Sorbent to Remove Mercury: a Study Using Environmental Realistic Concentrations. **Water Air Soil Pollut**, v. 1599, p. 1–18, 2013.

RODRIGUES, L.; DA SILVA, M. Adsorção de íons fosfato em óxido de nióbio hidratado. **Química Nova**, v. 32, n. 9, p. 1206–1211, 2009.

ROJAS, R.; BRUNA, F.; DE PAULI, C.; ULIBARRI, M.; GIACOMELLI, C. Journal of Colloid and Interface Science The effect of interlayer anion on the reactivity of Mg – Al layered double hydroxides : Improving and extending the customization capacity of anionic clays. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 359, n. 1, p. 136–141, 2011.

ROJAS, R. Copper, lead and cadmium removal by Ca Al layered double hydroxides. **Applied Clay Science**, v. 87, p. 254–259, 2014.

SALAM, M.; MAKKI, M.; ABDELAAL, M. Preparation and characterization of multi-walled carbon nanotubes / chitosan nanocomposite and its application for the removal of heavy metals from aqueous solution. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 5, p. 2582–2587, 2011.

SANKARARAMAKRISHNAN, N.; SHARMA, A.; SANGHI, R. Novel chitosan derivative for the removal of cadmium in the presence of cyanide from electroplating wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, n. 1–2, p. 353–359, 2007.

SANTOSA, S.; KUNARTI, E.; KARMANTO. Synthesis and utilization of Mg/Al hydrotalcite for removing dissolved humic acid. **Applied Surface Science**, v. 254, n. 23, p. 7612–7617, 2008.

SEKABIRA, K.; ORIGA, H.; BASAMBA, T.; MUTUMBA, G.; KAKUDIDI, E. Assessment of heavy metal pollution in the urban stream sediments and its tributaries. **International Journal of Environmental Science Technology**, v. 7, n. 3, p. 435–446, 2010.

SEQUEIRA, C.; SANTOS, D. Electrochemical Routes for Industrial Synthesis. **J.Braz.Chem.Soc.**, v. 20, n. 3, p. 387–406, 2009.

SESI. **Manual de segurança e saúde no trabalho indústria galvânica**. São Paulo, 2007. 133p.

SHINZATO, M. Remoção de metais pesados em solução por zeólitas naturais: Revisão crítica. **Revista do Instituto Geológico de São Paulo**, v. 28, p. 65–78, 2007.

SILVA, M. F.; PINEDA, E. A. G.; BERGAMASCO, R. Aplicação de óxidos de ferro nanoestruturados como adsorventes e fotocatalisadores na remoção de poluentes de águas residuais. **Química Nova**, v. 38, n. 3, p. 393-398, 2015.

SOUZA, L. **Estudo da remoção de ânions de soluções aquosas por meio de sorção em hidróxidos duplos lamelares**. 132 f. Dissertação (Mestrado em

Ciências), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2008.

SPINELLI, V.; LARANJEIRA, M.; FÁVERE, V. Cinética e equilíbrio de adsorção dos oxianions Cr (VI), Mo (VI) e Se (VI) pelo sal de amônio quaternário de quitosana. **Polímeros**, v. 15, p. 218–223, 2005.

STEVENSON, F. **Humus Chemistry. Genesis, Composition, Reaction**. 2. ed. John Wiley: New York, 1994.

TAVARES, T.; CARVALHO, F. Avaliação de exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: exemplos do recôncavo baiano. **Química Nova**, v. 15, p.147-154, 1992.

THEISS, F.; COUPERTHWAITTE, S.; AYOKO, G.; FROST, R. A review of the removal of anions and oxyanions of the halogen elements from aqueous solution by layered double hydroxides. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 417, p. 356–368, 2014.

THEYDAN, S. K.; AHMED, M. J. Adsorption of methylene blue onto biomass-based activated carbon by FeCl₃ activation: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 97, p. 116–122, 2012.

TOCCHETTO, M.; PEREIRA, L.; TOCCHETTO, A. **Indústria galvânica do Rio Grande do Sul: avaliação do gerenciamento ambiental, sob a ótica das melhores técnicas disponíveis (BAT)**. In: XIII SIMPEP - Bauru, São Paulo, p. 1–10, 2006.

TOLEDO, T.; BELLATO, C.; PESSOA, K.; FONTES, M. Remoção De Cromo (VI) De Soluções Aquosas Utilizando O Compósito Magnético Calcinado Hidrotalcita-Óxido De Ferro: Estudo Cinético E De Equilíbrio Termodinâmico. **Química Nova**, v. 36, n. 3, p. 419–425, 2013.

TOLEDO, T.; BELLATO, C.; DO ROSÁRIO, R.; MARQUES NETO, J. Adsorção De Arsênio(V) pelo compósito magnético hidrotalcita - Óxido de ferro. **Química**

Nova, v. 34, n. 4, p. 561–567, 2011.

TOLEDO, T.; BELLATO, C.; DE SOUZA, C.; DOMINGUES, J.; SILVA, D.; REIS, C.; FONTES, M. Preparation and evaluation of magnetic chitosan particles modified with ethylenediamine and Fe(III) for the removal of Cr(VI) from aqueous solutions. **Química Nova**, v. 37, n. 10, p. 1610–1617, 2014.

TSENG, R.; WU, F.; JUANG, R. Characteristics and applications of the Lagergren's first-order equation for adsorption kinetics. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 41, n. 6, p. 661–669, 2010.

TUUTIJÄRVI, T.; LU, J.; SILLANPÄÄ, M.; CHEN, G. As(V) adsorption on maghemite nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 2–3, p. 1415–20, 2009.

TÜZÜN, I.; BAYRAMOĞLU, G.; YALÇIN, E.; BASARAN, G.; ÇELİK, G.; ARICA, M. Equilibrium and kinetic studies on biosorption of Hg (II), Cd (II) and Pb (II) ions onto microalgae *Chlamydomonas reinhardtii*. **Journal of Environmental Management**, v. 77, p. 85–92, 2005.

VIEIRA, R. **Remoção e Recuperação de Íons Hg (II) Utilizando Quitosana Natural e Reticulada**. 136 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2004.

VISA, M. Synthesis and characterization of new zeolite materials obtained from fly ash for heavy metals removal in advanced wastewater treatment. **Powder Technology**, v. 294, p. 338–347, 2016.

VITALI, L.; LARANJEIRA, M.; FÁVERE, V. Microencapsulação do agente quelante sulfoxina em microesferas de quitosana preparadas por spray drying como novo adsorvente para íons metálicos. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1400–1404, 2008.

WANG, B.; ZHANG, H.; EVANS, D.; DUAN, X. Surface modification of layered double hydroxides and incorporation of hydrophobic organic compounds.

Materials Chemistry and Physics, v. 92, n. 1, p. 190–196, 2005.

WANG, T.; LIU, W.; XIONG, L.; XU, N.; NI, J. Influence of pH, ionic strength and humic acid on competitive adsorption of Pb(II), Cd(II) and Cr(III) onto titanate nanotubes. **Chemical Engineering Journal**, v. 215–216, p. 366–374, 2013.

WITEK-KROWIAK, A.; SZAFRAN, R. G.; MODELSKI, S. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent. **Desalination**, v. 265, n. 1–3, p. 126–134, 2011.

XU, Z. P.; JIN, Y.; LIU, S.; HAO, Z.; LU, G. Surface charging of layered double hydroxides during dynamic interactions of anions at the interfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 326, n. 2, p. 522–9, out. 2008.

YAGUB, M. T.; SEN, T.; AFROZE, S.; ANG, H. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 172–184, 2014.

YU, J. G.; ZHAO, X. H.; YANG, H.; CHEN, X.; YANG, Q.; YU, L. Y.; JIANG, J. H.; CHEN, X. Q. Aqueous adsorption and removal of organic contaminants by carbon nanotubes. **Science of the Total Environment**, v. 482–483, n. 1, p. 241–251, 2014.

ZHANG, L.; LUO, L.; ZHANG, S. Integrated investigations on the adsorption mechanisms of fulvic and humic acids on three clay minerals. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 406, p. 84–90, 2012.

ZHANG, D.; LEE, D.; PAN, X. Desorption of Hg(II) and Sb(V) on extracellular polymeric substances: Effects of pH, EDTA, Ca(II) and temperature shocks. **Bioresource Technology**, v. 128, p. 711-715, 2013.

ZHU, Y.; HU, J.; WANG, J. Competitive adsorption of Pb (II), Cu (II) and Zn (II) onto xanthate-modified magnetic chitosan. **Journal of Hazardous Materials**, v. 221–222, p. 155–161, 2012.