

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

DÉBORA PIETROBON FACCHI

APLICAÇÃO DE HIDROGÉIS DE QUITOSANA/ALGINATO COM PROPRIEDADE
MAGNÉTICA NA REMOÇÃO DE ÍONS Pb(II) DE SISTEMAS AQUOSOS

DISSERTAÇÃO

APUCARANA
2018

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

DÉBORA PIETROBON FACCHI

APLICAÇÃO DE HIDROGÉIS DE QUITOSANA/ALGINATO COM PROPRIEDADE
MAGNÉTICA NA REMOÇÃO DE ÍONS Pb(II) DE SISTEMAS AQUOSOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Câmpus Apucarana/Londrina, como requisito parcial para obtenção do título em Mestre em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Alessandro Francisco Martins

Coorientador: Prof. Dr. Edmilson Antonio Canesin

APUCARANA
2018

TERMO DE LICENCIAMENTO

Esta Dissertação está licenciada sob uma Licença Creative Commons *atribuição uso não-comercial/compartilhamento sob a mesma licença 4.0 Brasil*. Para ver uma cópia desta licença, visite o endereço <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/> ou envie uma carta para Creative Commons, 171 Second Street, Suite 300, San Francisco, Califórnia 94105, USA.



Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Biblioteca UTFPR - Câmpus Londrina

F137a Facchi, Débora Pietrobon

Aplicação de hidrogéis de quitosana/alginato com propriedade magnética na remoção de íons Pb(II) de sistemas aquosos / Débora Pietrobon Facchi. – Apucarana: [s.n.], 2018.
81 f. : il.; 30 cm.

Orientador: Prof.^a Dr. Alessandro Francisco Martins

Coorientador: Prof. Dr. Edmilson Antonio Canesin

Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Apucarana, 2018.
Bibliografia: f. 71-81

1. Águas Residuais. 2. Efluentes. 3. Adsorção. I. Martins, Alessandro Francisco, orient. II. Canesin, Edmilson Antonio, coorient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. IV. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. V. Título.

CDD: 628



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Pró-reitora de Pesquisa e Pós Graduação
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental
Campus Apucarana/Londrina



TERMO DE APROVAÇÃO

APLICAÇÃO DE HIDROGÉIS DE QUITOSANA/ALGINATO COM PROPRIEDADE MAGNÉTICA NA REMOÇÃO DE ÍONS Pb(II) DE SISTEMAS AQUOSOS

por

DÉBORA PIETROBON FACCHI

Dissertação de mestrado apresentada no dia 06 de fevereiro de 2018 como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA AMBIENTAL pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Câmpus Apucarana/Londrina, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. O Candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho APROVADO.

Prof. Dr (o) Alessandro Francisco Martins- Orientador
(UTFPR – Câmpus Apucarana)

Prof. Dr(o) Vitor de Cinque Almeida - Membro Titular
(UEM - Maringá)

Prof(a). Dr(a) Ana Maria Ferrari Lima - Membro Titular
(UTFPR – Câmpus Apucarana)

Prof(a). Dr(a) Alessandra Furtado da Silva
Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental

O Termo de Aprovação assinado encontra-se na Coordenação do Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental.

Agradecimentos

Primeiramente, e antes de tudo, quero agradecer a Deus pelo dom da minha vida e pela sua providência. Agradecer a Deus pela graça de poder estar concluindo mais uma etapa na minha carreira profissional. Agradecer a Nossa Senhora por me moldar todos os dias.

Agradecer aos meus pais Nelson Antonio Facchi (*in memoriam*) e Sueli Pietrobon Facchi por todo apoio, cuidado e incentivo. Agradecer aos meus irmãos Douglas, Diego e Suelen, aos quais estiveram ao meu lado me apoiando. Agradecer em especial a minha irmã Suelen e meu cunhado e orientador Prof. Dr. Alessandro Francisco Martins que, além do apoio durante o mestrado, me acolheram em suas vidas. A todos os meus familiares, o meu obrigada.

Agradecer a todos os amigos que fizeram dessa etapa momentos alegres, em especial pelos amigos e colegas de laboratório Jéssica, Ewerton, Ariel, Joziel e Bruno. Agradecer também à André L. Cazetta por toda ajuda prestada durante minha pesquisa.

Agradecer aos amigos do Grupo de Oração Luz das Nações, os quais me ajudaram e estiveram ao meu lado, deram motivos para me sentir em casa morando na cidade de Apucarana, foram minha segunda família.

Agradecer por todo apoio, conhecimento científico, confiança e amizade do meu orientador prof. Dr. Alessandro Francisco Martins e meu coorientador Professor Dr. Edmilson Antonio Canesin.

Aos professores Dr. Elton Bonafé, Dr. Johny Monteiro, Dr. Sandro Venter, Dr. Alessandro Bail, Dra. Ana Maria Lima, Dra. Alessandra F. da Silva e Dr. Vitor C. Almeida que prestaram ajuda com conhecimento e materiais/reagentes no decorrer da pesquisa, obrigada.

Agradecer a empresa Eletran, localizada em Apucarana, pelo fornecimento do efluente para a pesquisa.

Agradecer ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental e à Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR Câmpus Apucarana/Londrina pela oportunidade de estar concluindo o processo para obtenção do título de mestre em Engenharia Ambiental.

Agradecer à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES pelo apoio financeiro.

“O ambiente humano e o ambiente natural degradam-se em conjunto; e não podemos enfrentar adequadamente a degradação ambiental, se não prestarmos atenção às causas que têm a ver com a degradação humana e social.”

(Carta Encíclica LAUDATO SI' – Papa Francisco)

Resumo

Hidrogéis (beads) de quitosana/alginato (QT/ALG) e QT/ALG/Fe₃O₄@SiO₂ com propriedade magnética foram preparados com sucesso e aplicados como materiais adsorventes para remover íons Pb(II) de sistemas aquosos. Beads foram obtidas por meio de uma metodologia inédita, controlando a força iônica da solução de QT isenta de cátions polivalentes e agentes tóxicos (glutaraldeído, epícloridrina, entre outros), comumente utilizados como agentes de reticulação de materiais a base de QT e ALG. Os materiais foram caracterizados a partir das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), energia dispersiva de raio-X (EDS), microscopia de transmissão eletrônica (TEM), análise térmica (TGA/DSC) e medidas de potencial Zeta. A inserção de Fe₃O₄@SiO₂ alterou significativamente a morfologia das amostras. As Fe₃O₄@SiO₂ encapsuladas apresentaram tamanho médio de 7,9±3,4 nm e o hidrogel QT/ALG/Fe₃O₄@SiO₂(8), com maior teor de Fe₃O₄@SiO₂ (8,0% m/m), exibiu propriedade magnética e potencial zeta de -76,8 mV em pH 6,0. Os estudos de cinética e equilíbrio de adsorção mostraram que o modelo cinético de Elovich e o modelo isotérmico de Redlich-Peterson foram os que melhor se ajustaram aos dados experimentais. O compósito magnético QT/ALG/Fe₃O₄@SiO₂(8) apresentou valor de capacidade máxima de adsorção de Pb (II) (q_m) de 234,77 mg g⁻¹. Ciclos de adsorção/dessorção indicaram excelente potencial de reutilização do hidrogel magnético. O compósito QT/ALG/Fe₃O₄@SiO₂(8) foi aplicado em uma amostra de efluente de bateria. Este adsorvente removeu 99,04% dos íons Pb(II) e reduziu a turbidez do efluente de 73 para 3,0 NTU. Desta forma, águas residuárias e efluentes de bateria contaminados com Pb(II) podem ser tratados por meio de um processo “ambientalmente limpo”, utilizando materiais híbridos a base de polissacarídeos naturais e Fe₃O₄@SiO₂.

Palavras-chave: efluente de bateria, águas residuárias, propriedade magnética, recuperação, polissacarídeos, óxido de ferro.

Abstract

Chitosan/alginate (CHT/ALG) and magnetic CHT/ALG/Fe₃O₄@SiO₂ composites were successfully prepared and practiced as adsorbent materials to remove Pb(II) from aqueous systems. New hydrogel beads were yielded through an unpublished methodology, examining the ionic strength of the chitosan (CHT) solution. Polyvalent cations and toxic cross-linking agents such as glutaraldehyde and epichlorohydrin, repeatedly used as to concoct CHT/ALG based materials were not utilized in this study. The samples were characterized by scanning electron microscopy (MEV), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), transmission electron microscopy (TEM), thermal analysis (TGA/DSC), Zeta potential measurements, among others. The addition of Fe₃O₄@SiO₂ (7,9±3,4 nm) significantly modified the surface morphology of the composites. The CHT/ALG/ Fe₃O₄@SiO₂(8) hydrogel comprising the highest Fe₃O₄@SiO₂ content (8,0 wt.%), displayed magnetic feature and Zeta potential of -76,8 mV at pH 6,0. The kinetics and adsorption equilibrium studies chartered that Elovich and Redlich-Peterson mathematical models displayed the best fits for the experimental data, respectively. The magnetic composite CHT/ALG/Fe₃O₄@SiO₂(8) pinpointed maximum adsorption capacity of the Pb(II) (q_m) of 234,77 mg g⁻¹ and adsorption/desorption cycles designed its reuse performance. The CHT/ALG/Fe₃O₄@SiO₂(8) hydrogel was applied in battery effluent, garnering 99,04% Pb(II) removal, and diminishing the turbidity from 73 to 3,0 NTU. So, wastewater and battery effluents contaminated with Pb may be manipulated through an “eco-friendly” method, using a magnetic hybrid material based on CHT/ALG/Fe₃O₄@SiO₂ as adsorbent.

Keywords: Battery effluent, wastewater, magnetic property, recovery, polysaccharides, iron oxide

Lista de Figuras

Figura 1: Estrutura química do alginato.....	21
Figura 2: Estrutura “caixa de ovo” do hidrogel beads de ALG-Ca.....	22
Figura 3: Estrutura química da quitosana (QT).....	23
Figura 4: Estrutura do hidrogel QT/TPF e a influência do pH sobre o processo de adsorção/dessorção de íons Cu(II).....	24
Figura 5: Esquema que apresenta a metodologia utilizada para obter beads QT/ALG.....	38
Figura 6: Hidrogel QT/ALG obtido por meio da condição experimental zero (C0, Tabela 1, Fig. 6A) e condição experimental 1 (C1, Tabela 1, Fig. 6B).....	46
Figura 7: Beads de QT/ALG obtidas por meio da condição experimental 1 (C1, Tabela 1) e método de purificação B2 (Fig. 5): amostras obtidas logo após o gotejamento da solução de ALG (Fig. 7A) e amostras secas a 35°C por 24 h (Fig. 7B).....	46
Figura 8: Imagens de MEV das beads obtidas via ensaio 1 (C1, Tabela 1), sendo empregues os métodos de purificação B1, B2 e B3 (Fig. 5).....	47
Figura 9: Curvas de TGA (Fig. 9A) e DSC (Fig. 9B) do hidrogel QT/ALG obtido através da condição experimental 1 (C1, Tabela 1), e purificado por meio dos métodos de purificação B2 e B3 (Fig. 5).....	48
Figura 10: Imagens de MEV dos hidrogéis QT/ALG, QT/ALG/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ (1) e QT/ALG/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ (8) (Figs. 10A e 10B: barra de escala 20 µm; Fig. 10C: barra de escala 25 µm).....	50
Figura 11: Espectro EDS avaliado a partir do ponto “+Spectrum20” na imagem de MEV do material QT/ALG/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ (8) (Fig. 11D).....	50
Figura 12: Imagem de TEM das partículas QT/ALG/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ (8) (300 a 600 µm) (Fig. 12E, barra de escala de 100 nm).....	51
Figura 13: Curvas de TGA dos precursores ALG, QT, Fe ₃ O ₄ e Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ (Fig. 13A), bem como dos hidrogéis QT/ALG, QT/ALG/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ (1) e QT/ALG/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ (8) (Fig. 13B). Curvas de DSC dos precursores ALG, QT, Fe ₃ O ₄ e Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ , (Fig. 13C), bem como dos hidrogéis QT/ALG, QT/ALG/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ (1) e QT/ALG/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ (8) (Fig. 13D).....	52
Figura 14: Curvas de histerese dos precursores Fe ₃ O ₄ e Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ (Fig. 14A) e das amostras QT/ALG/ Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ (1) e QT/ALG/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ (8) (Fig. 14B).....	54

Figura 15: Foto digital do hidrogel QT/ALG/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ (8) na presença de um campo magnético externo.....	54
Figura 16: Medidas de potencial Zeta de suspensões dos hidrogéis QT/ALG, QT/ALG/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ (1) e QT/ALG/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ (8) em função do pH.....	55
Figura 17: Estudo do efeito do pH nos ensaios de adsorção. Condição experimental: 50 mg de adsorvente, 30 mL de solução Pb(II) a 180 mg L ⁻¹ , 100 rpm, 20°C, 24 h.....	56
Figura 18: Esquema que ilustra o provável mecanismo de adsorção de íons Pb(II).....	57
Figura 19: Estudo do efeito da dosagem de hidrogel. Condição experimental: 30 mL de solução Pb(II) a 180 mg L ⁻¹ , 100 rpm, 20°C, 24 h e pH 4,2.....	58
Figura 20: Cinética de adsorção: adsorventes QT/ALG (Fig. 20A), QT/ALG/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ (1) (Fig. 20B) e QT/ALG/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ (8) (Fig. 20C). Ajustes não-lineares dos modelos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich. Condição experimental: 25 mg de adsorvente, 30 mL de Pb(II) a 365 mg L ⁻¹ , 100 rpm, pH 4,2 a 20°C.....	59
Figura 21: Isotermas de adsorção: QT/ALG (Fig. 21A), QT/ALG/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ (1) (Fig. 21B) e QT/ALG/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ (8) (Fig. 21C). Ajustes não-lineares dos modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Dubinin–Radushkevich e Sips. Condição experimental: 25 mg de sólido adsorvente, 30 mL da solução Pb entre 20 a 500 mg L ⁻¹ , 100 rpm, pH 4,2, 20 °C, 24 h.....	61
Figura 22: Espectros de FTIR dos hidrogéis QT/ALG (Figs. 22A(i) e 22A(ii)), QT/ALG/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ (1) (Figs. 22B(i) e 22B(ii)) e QT/ALG/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ (8) (Figs. 22C(i) e 22C(ii)), antes (i) e depois (ii) do processo de adsorção.....	65
Figura 23: Foto digital do efluente antes (Fig. 23A) e após (Fig. 23B) o processo de adsorção na presença do hidrogel magnético QT/ALG/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ (8).....	69

Lista de Tabelas

Tabela 1: Condições experimentais utilizadas para preparar hidrogéis QT/ALG.....	38
Tabela 2: Equações não-lineares dos modelos isotérmicos e cinéticos utilizados neste estudo.....	43
Tabela 3: Propriedades físico-químicas das soluções de QT e QT/NaCl utilizadas para produzir hidrogéis beads de QT/ALG.....	45
Tabela 4: Parâmetros cinéticos dos modelos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich obtidos das curvas experimentais do estudo cinético (Fig. 20).....	60
Tabela 5: Parâmetros de equilíbrio dos modelos Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Dubinin-Radushkevich e Sips.....	62
Tabela 6: Comparação entre resultados de qm obtidos neste estudo com dados relatados na literatura, envolvendo outros agentes adsorventes a base de QT e ALG e a remoção de íons Pb(II) de sistemas aquosos.....	64
Tabela 7: Avaliação do potencial de reutilização do hidrogel QT/ALG/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ (8).....	66
Tabela 8: Comparação das propriedades físico-químicas do efluente de bateria, antes e depois do processo de adsorção, com as normas exigidas pelo CONAMA nº 430/2011.....	68

Lista de Abreviaturas e Siglas

ALG – Alginato

ALG-Ca – Hidrogel de alginato reticulado com íons cálcio

C_e – Concentração de adsorvato remanescente no equilíbrio

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

DSC – Calorimetria diferencial exploratória

EPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

EDS - Energia dispersiva de raios-X

FeO – Óxido de ferro(II) ou óxido ferroso

Fe₂O₃ – Óxido de ferro(III) ou óxido férrico

Fe₃O₄ – Magnetita

Fe₃O₄@SiO₂ – Nanopartículas de magnetita revestida com sílica

FTIR – Espectroscopia na região do infravermelho

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

Pb – Átomo de chumbo

Pb(II) – Íons chumbo

pK_a – Constante de equilíbrio

PZ – Potencial zeta

q_e – Massa de adsorvato adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio

q_m – Capacidade máxima de adsorção

QT – Quitosana

QT/ALG – Hidrogel de quitosana e alginato

QT/ALG/Fe₃O₄@SiO₂ – Hidrogel de quitosana e alginato contendo nanopartículas de magnetita revestida com sílica.

QT/TPF – Hidrogel de quitosana reticulado com o ânion tripolifosfato

SiO₂ – Sílica

TEM – Microscopia eletrônica de transmissão

TGA – Análise termogravimétrica

TPF – Ânion tripolifosfato

Δq_e – Desvio padrão normalizado

Artigos publicados durante o mestrado

Facchi, Débora P.; Cazetta, André L.; Canesin, Edmilson A.; Almeida, Vitor C.; Bonafé, Elton G.; **Martins, Alessandro F.** New magnetic chitosan/alginate/Fe₃O₄@SiO₂ hydrogel composites applied on removal of Pb(II) ions from aqueous systems. **Chemical Engineering Journal.** v. 337, p. 595-608, 2018. Fator de Impacto: 6.216

Facchi, Débora P.; Lima, Ana C.; de Oliveira, Jean H.; Lazarin-Biddóia, Danielle; Nakamura, Celso V.; Canesin, Edmilson A.; Bonafé, Elton G.; Monteiro, Johny P.; Visentainer, Jesuí V.; Muniz, Edvani C.; **Martins, Alessandro F.** Polyelectrolyte complexes based on alginate/tanfloc: Optimization, characterization and medical application. **International Journal of Biological Macromolecules,** v. x, p. 129-138, 2017. Fator de Impacto: 3.671

Facchi, Débora P.; da Cruz, Joziel A.; Bonafé, Elton G.; Pereira, Antonio G. B.; Fajardo, André R.; Venter, Sandro A. S.; Monteiro, Johny P.; Muniz, Edvani C.; **Martins, Alessandro F.** Polysaccharide-Based Materials Associated with or Coordinated to Gold Nanoparticles: Synthesis and Medical Application. **Current Medicinal Chemistry,** v. 24, p. 1-35, 2017. Fator de Impacto: 3.249

Facchi, Débora P.; Facchi, Suelen P.; **Martins, Alessandro F.** N,N,N-Trimethyl Chitosan and Its Potential Bactericidal Activity: Current Aspects and Technological Applications. **Journal of Infectious Diseases & Therapy,** v. 4, p. 291-295, 2016. Fator de Impacto: 1.65

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	16
1. Revisão Bibliográfica	16
1.1. Metais em efluentes.....	16
1.2. Processo de adsorção	18
1.3. Hidrogéis	19
1.4. Alginato (ALG).....	20
1.5. Quitosana (QT).....	22
1.6. Nanopartículas de magnetita revestida com sílica ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$).....	24
1.7. Isotermas de adsorção	25
1.7.1. Isoterma de Langmuir.....	26
1.7.2. Isoterma de Freundlich	26
1.7.3. Isoterma de Redlich-Peterson	27
1.7.4. Isoterma de Dubinin-Radushkevich	28
1.7.5. Isoterma de Sips.....	28
1.8. Cinética de adsorção	29
1.8.1. Modelo cinético de pseudo-primeira ordem	29
1.8.2. Modelo cinético de pseudo-segunda ordem	30
1.8.3. Modelo cinético de Elovich	30
CAPÍTULO 2	32
Hidrogéis magnéticos de quitosana/alginato/$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ aplicados para remover Pb(II) de sistemas aquosos	32
2.1. Introdução	32
2.2. Objetivos	34
2.2.1. Objetivo Geral.....	34
2.2.2. Objetivos Específicos	34
2.3. Materiais e métodos	35
2.3.1. Materiais.....	35
2.3.2. Síntese da Fe_3O_4	36
2.3.3. Síntese das $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$	36
2.3.4. Amostragem e caracterização do efluente da indústria de bateria	36
2.3.5. Obtenção dos hidrogéis de QT/ALG	37
2.3.6. Obtenção dos hidrogéis compósitos de QT/ALG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$	38
2.3.7. Caracterização das soluções salinas de quitosana (QT/NaCl).....	39
2.3.8. Caracterização dos compósitos.....	39
2.3.9. Estudos de adsorção.....	41
2.3.10. Ajustes dos modelos cinéticos e isotérmicos de adsorção.....	42

2.3.11.	Avaliação do potencial de reuso do hidrogel magnético	43
2.3.12.	Estudo de adsorção de íons Pb(II) a partir do efluente de bateria.....	44
2.4.	Resultados e discussão	44
2.4.1.	Propriedades físico-químicas das soluções QT/NaCl	44
2.4.2.	Estrutura do hidrogel e importância da escolha do método de purificação.....	46
2.4.2.1.	Microscopia eletrônica de varredura	46
2.4.2.2.	Análise térmica	48
2.4.3.	Caracterização dos hidrogéis compósitos (QT/ALG/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂)	49
2.4.3.1.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e energia dispersiva de raios-X	49
2.4.3.2.	Análise térmica	51
2.4.3.3.	Propriedade magnética.....	53
2.4.3.4.	Medidas de potencial Zeta.....	54
2.4.4.	Estudos de adsorção	55
2.4.4.1.	Efeito do pH nos ensaios de adsorção	55
2.4.4.2.	Efeito da dosagem.....	57
2.4.4.3.	Cinética de adsorção	58
2.4.4.4.	Isotermas de adsorção	60
2.4.4.5.	Potencial de recuperação	65
2.4.4.6.	Remoção de íons Pb(II) de efluente de bateria e caracterização do efluente	67
2.5.	Conclusões	69
3.	Referências	71

CAPÍTULO 1

1. Revisão Bibliográfica

1.1. Metais em efluentes

A água é utilizada diariamente em vários processos industriais. Em algumas aplicações não há diretamente o consumo de água (incorporação no produto final), como por exemplo em uma lavanderia industrial ou frigorífico. Assim, a água pode participar de um determinado processo e, depois, se tornar componente de efluente. Após tratamento adequado, um efluente pode ser destinado para um corpo receptor apropriado. Porém, nem sempre o processo de tratamento é eficaz, e o descarte incorreto causa a contaminação de ambientes aquáticos. Com isso, o meio ambiente está sofrendo impacto ambiental, principalmente, devido à contaminação de recursos hídricos por metais tóxicos, presentes em efluentes industriais, tais como efluentes de bateria, curtume, mineração, entre outros (GUIMARÃES et al., 2016; ZHANG et al., 2018a).

As propriedades físico-químicas, bem como a composição e toxicidade de um efluente variam significativamente com o processo de origem do mesmo. Por exemplo, os efluentes domésticos são constituídos por contaminantes orgânicos, nutrientes (Ex: fósforo e nitrogênio, os quais podem provocar eutrofização do ambiente aquático) e microrganismos (Ex: Helmintos, vírus, bactérias e protozoários), enquanto os efluentes industriais podem ser formados principalmente por contaminantes orgânicos e/ou inorgânicos. A composição química de um efluente depende do tipo de matéria prima utilizado no processo industrial (MERTEN et al., 2002). Metais tóxicos são contaminantes comumente encontrados em efluentes (YI et al., 2018).

Muitos ambientes aquáticos têm sofrido com a contaminação por metais tóxicos, por isso, este assunto tem sido objeto de estudo. Metais tóxicos acumulam-se nos órgãos vitais. Neste caso, o processo é bioacumulativo e a contaminação afeta o crescimento e as funções fisiológicas do organismo dos seres vivos. Os metais tóxicos não sofrem biodegradação natural. Em alguns casos a contaminação pode provocar diarreia, vômito, hemorragia no fígado, rins e órgãos respiratórios, câncer e, até mesmo, a morte (HUANG et al., 2013; ÜÇER et al., 2006; CSUROS et al., 2002). Os metais podem afetar à atividade de proteínas celulares (ABDEL-

TAWWAB et al., 2017), como a glutathione (ETESAMI, 2018), que auxilia na desintoxicação do organismo causada pela contaminação por metais. A perturbação da atividade enzimática, altera o funcionamento de órgãos e tecidos. Por exemplo, a contaminação por cádmio causa danos aos rins (insuficiência renal) (ABDEL-TAWWAB et al., 2017), coração e pulmões (CSUROS et al., 2002). De acordo com Volesky (2001), a contaminação de ambientes aquáticos com os metais cádmio, chumbo, mercúrio, cromo, cobalto, cobre, níquel, zinco e alumínio, tem causado sérios problemas ambientais, devido a toxicidade destas espécies. A contaminação do meio ambiente pode ocorrer via processo de fundição e refinação do minério. Outra via de contaminação ocorre por meio dos resíduos industriais não gerenciados de forma correta nos aterros sanitários e, também, por meio de atividades agrícolas (fertilizantes podem conter metais tóxicos, como chumbo e cádmio) (CSUROS et al., 2002; WU et al., 2017).

Os metais são encontrados na natureza em compostos presentes na crosta terrestre, ou nos oceanos (Ex: nas rochas presentes no fundo do oceano, as quais, ao sofrerem o processo de intemperismo, liberam os metais na água) (CSUROS et al., 2002). Porém, estes podem ser localizados no estado não combinado, como no caso dos metais nobres Ouro (Au) e Prata (Ag). O metal de interesse neste estudo é o chumbo (Pb). O chumbo Pb(II) é encontrado no sulfeto de chumbo (PbS), popularmente conhecido como galena. Por outro lado, a espécie Pb(IV) é encontrada em compostos sintéticos, como o tetraetilchumbo ($\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$), um aditivo da gasolina (CSUROS et al., 2002). Este estudo irá focar apenas no íon Pb(II).

O íon Pb(II) é tóxico para o sistema nervoso, pois em contato com o trato gastrointestinal é facilmente adsorvido e depositado no sistema nervoso central (BOSE-O'REILLY et al., 2017). A contaminação por Pb(II) contribui para a dificuldade de aprendizagem e afeta o crescimento de crianças. Também, este íon pode se associar ao grupo químico sulfidril (-SH) presente em aminoácidos e enzimas, reduzindo a capacidade do corpo em sintetizar biomoléculas responsáveis pela respiração (CSUROS et al., 2002; BOSE-O'REILLY et al., 2017).

O Pb pode ser encontrado principalmente no solo, em alimentos, e na água (BOSE-O'REILLY et al., 2017). Os altos níveis de contaminação podem ser causados por meio de processos industriais e de mineração. O Pb também está presente em tintas e vidros que são submetidos ao processo de pigmentação (CSUROS et al., 2002; WU et al. 2017).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA Nº 430/2011), que dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, estabelece que a concentração de íons Pb(II) em um efluente a ser lançado em um corpo receptor, não pode ultrapassar 0,50 mg L⁻¹. Devido a isso, é necessário tratar de maneira correta águas residuárias e efluentes contendo este metal tóxico em concentrações elevadas.

1.2. Processo de adsorção

A adsorção é um processo que ocorre transferência de massa de sólidos dissolvidos em meio aquoso ou gases presentes em uma mistura para a superfície de um adsorvente (CHENG et al., 2017). O processo de adsorção estuda a capacidade de alguns sólidos concentrarem em suas superfícies outras espécies contidas em meio aquoso ou gasoso, permitindo a separação de componentes nestes sistemas (NASCIMENTO et al., 2014). A espécie que será adsorvida é denominada de adsorvato ou adsorbato (NASCIMENTO et al., 2014). Vários fatores interferem no processo de adsorção, tais como a área superficial do sólido adsorvente, concentração das espécies (adsorvente e adsorvato), temperatura, pH, força iônica, entre outros (DUBEY et al., 2016).

A adsorção é um processo viável e amplamente utilizado para tratar efluentes e águas residuárias. No entanto, outros processos têm sido aplicados para remoção de metais tóxicos de ambientes aquosos, tais como processos de troca iônica, precipitação química, tratamento eletroquímico e filtração por membranas (HUANG et al., 2013; MOUSA et al., 2016; ÜÇER et al., 2006). Atualmente, o processo de adsorção faz uso de carvão ativado (um adsorvente poroso que possui grande potencial). Porém, o uso deste nos processos de adsorção, bem como, todos os demais processos de tratamento de efluentes citados anteriormente, possuem algumas desvantagens.

O carvão ativado comercial apresenta baixa seletividade, alto valor de aquisição e processo de regeneração de alto custo (CRINI, 2005). A precipitação química e o tratamento eletroquímico produzem elevadas quantidades de sedimentos e são utilizados principalmente em sistemas que contém elevada concentração de metais. As resinas de troca iônica também são muito aplicadas, devido a seletividade, estrutura porosa e efetividade. Porém, as resinas de troca iônica possuem a desvantagem de serem obtidas a partir de derivados de petróleo

que, também, possuem custo elevado (ŠIMKOVIC et al., 1996). Por outro lado, o processo de adsorção possui baixo custo e grande aplicabilidade, porém requer o uso de agentes adsorventes economicamente viáveis. Este fato pode ser viabilizado, quando materiais de origem natural (polissacarídeos) são combinados para conceber hidrogéis adsorventes. Estes hidrogéis podem apresentar superfície porosa, elevada área superficial, e potencial de regeneração. Estas propriedades são essenciais para o desenvolvimento de um bom agente adsorvente. Neste caso, o processo de adsorção se torna viável (HASAN et al., 2015; MOUSA et al., 2016; PAULINO et al., 2011a).

Via processo de adsorção, atualmente existe necessidade de se desenvolver novos materiais que sejam eficazes no tratamento de efluentes. Neste aspecto, os hidrogéis à base de polissacarídeos naturais têm recebido destaque. Os hidrogéis podem ser biodegradáveis, biocompatíveis, terem baixa toxicidade ao meio ambiente e, ainda, apresentar grande potencial para atuarem com agentes adsorventes de metais tóxicos.

1.3. Hidrogéis

Hidrogéis são redes tridimensionais de polímeros com capacidade de intumescer quando estão em contato com água e fluídos biológicos, podendo manter a integridade estrutural durante o tempo em que estão sendo aplicados (HOFFMAN, 2002). Os hidrogéis possuem ampla aplicação na área farmacêutica (desenvolvimento de medicamentos) e agricultura (atuam como reguladores de umidade do solo). Na área ambiental, os hidrogéis, podem atuar como agentes adsorventes de metais tóxicos e podem ser obtidos a partir de fontes renováveis de baixo custo, tais como os polissacarídeos (HUANG et al., 2013; MOHAMED et al., 2017).

Os hidrogéis são classificados em hidrogéis físicos e químicos. Os hidrogéis físicos são formados principalmente por meio de interação eletrostática entre grupos de cargas opostas em solução e, ainda, via estabelecimento de interações intermoleculares. Os hidrogéis físicos podem ser permanentes ou não. Este fato depende de muitos fatores, tais como, composição química do material (tipo de polímeros precursores, massa molar, hidrofiliicidade e estrutura polimérica) e condições utilizadas no preparo (pH, temperatura, concentração e força iônica). Por outro lado, os hidrogéis químicos são estruturas permanentes, pois são sintetizados

através do estabelecimento de ligações covalentes, que garantem integridade física e insolubilidade em água (HOFFMAN, 2002). Neste estudo serão utilizados apenas os hidrogéis físicos, pois estes podem ser produzidos com menos etapas de processo e com menor valor aquisitivo.

A matriz de hidrogéis formada por polissacarídeos pode apresentar elevada hidrofiliabilidade, devido à natureza dos grupamentos laterais presentes nas estruturas dos polissacarídeos, tais como $-OH$, $-COOH$, $-CONH_2$, $-NH_2$ e $-OSO_3H$ (AOUADA, 2009). Outras propriedades peculiares dos hidrogéis físicos podem ser destacadas, tais como a possível ausência de toxicidade, biodegradabilidade e biocompatibilidade. Essas propriedades são encontradas nos polissacarídeos alginato (ALG) e quitosana (QT); foco de estudo deste trabalho. Todas estas características tornam os hidrogéis materiais ambientalmente ecológicos, sendo candidatos interessantes para serem aplicados na área ambiental.

1.4. Alginato (ALG)

O ALG é um polissacarídeo natural extraído de algas pardas. A extração ocorre através da aplicação de uma solução alcalina de hidróxido de sódio. O ALG é obtido na forma de sal (alginato de sódio) (GACESA, 1988; QIN, 2008). O ALG possui solubilidade em água e é considerado um copolímero de estrutura química formada por blocos β -1,4-D-manurônico (unidade repetitiva M) e α -1,4-L-gulurônico (unidade monomérica G), distribuídas de forma aleatória em sua estrutura (Fig. 1) (FACCHI et al., 2017a; RINAUDO, 2014).

O ALG tem sido destinado para aplicações nas indústrias de alimentos, farmácia, odontologia, e na área ambiental (GACESA, 1988; HONG et al., 2016; KAYGUSUZ et al., 2016). O ALG pode interagir com metais em solução via interação eletrostática em condições adequadas de pH, promovendo a remediação de sistemas aquáticos. Além disso, os grupos $-OH$ e $-COO^-$ podem se coordenar aos íons metálicos para prover a remediação de sistemas aquosos (DUBEY et al., 2016). O ALG forma hidrogéis quando em contato com cátions divalentes, tais como cálcio, estrôncio, ferro(II), bário, entre outros (KUMAR et al., 2017). Também forma hidrogéis com metais trivalentes, tais como o alumínio e ferro(III) (KUMAR et al., 2017). A interação eletrostática dos grupos $-COO^-$ com íons metálicos divalentes (ou trivalentes) possibilita a formação de hidrogéis físicos a base de ALG. Esta interação

é favorecida em ambientes cujo pH está acima do valor de pK_a dos grupos $-\text{COOH}$ ($\text{pH} > 2,3$) (LIU et al., 2013).

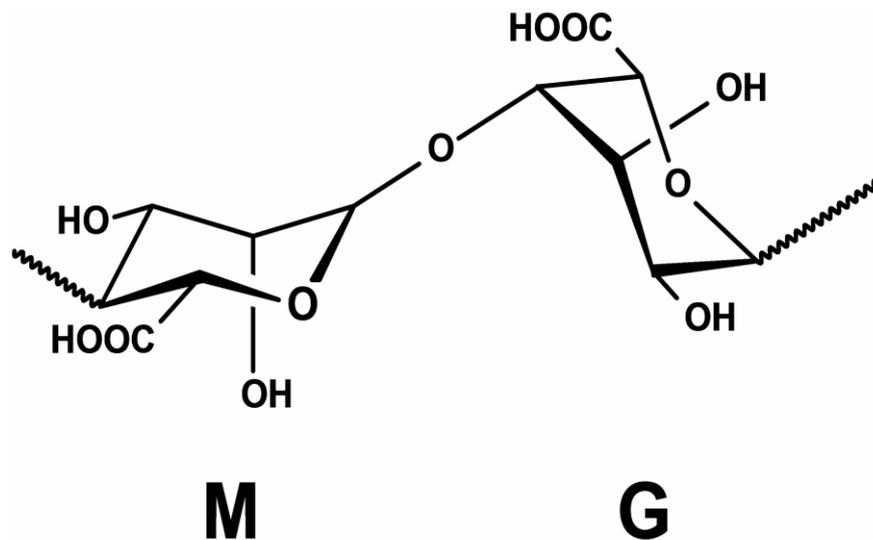


Figura 1: Estrutura química do alginato (FACCHI et al., 2017a).

Hidrogéis físicos de ALG (beads) reticulados com íons Ca(II) podem ser utilizados para tratar efluentes contendo metais tóxicos, tal como o íon Pb(II) (MOUSA et al., 2016). No entanto, o hidrogel de alginato- Ca (beads de ALG- Ca) não é “muito” indicado para este fim, uma vez que poderá haver troca iônica entre os íons Ca(II) e Pb(II) . Este efeito contaminaria o ambiente com íons Ca(II) . Esta desvantagem pode ser superada, substituindo o agente de reticulação (íons Ca(II)) pela QT. A Figura 2 destaca a estrutura do hidrogel de ALG- Ca , o qual já foi amplamente descrito na literatura, envolvendo aplicações na área ambiental (YI et al., 2018), médico-farmacêutica (VOO et al., 2016) e indústria de alimentos (DAVARCI et al., 2017)). O hidrogel ALG- Ca tem uma estrutura tipo “caixa de ovo” (Fig. 2).

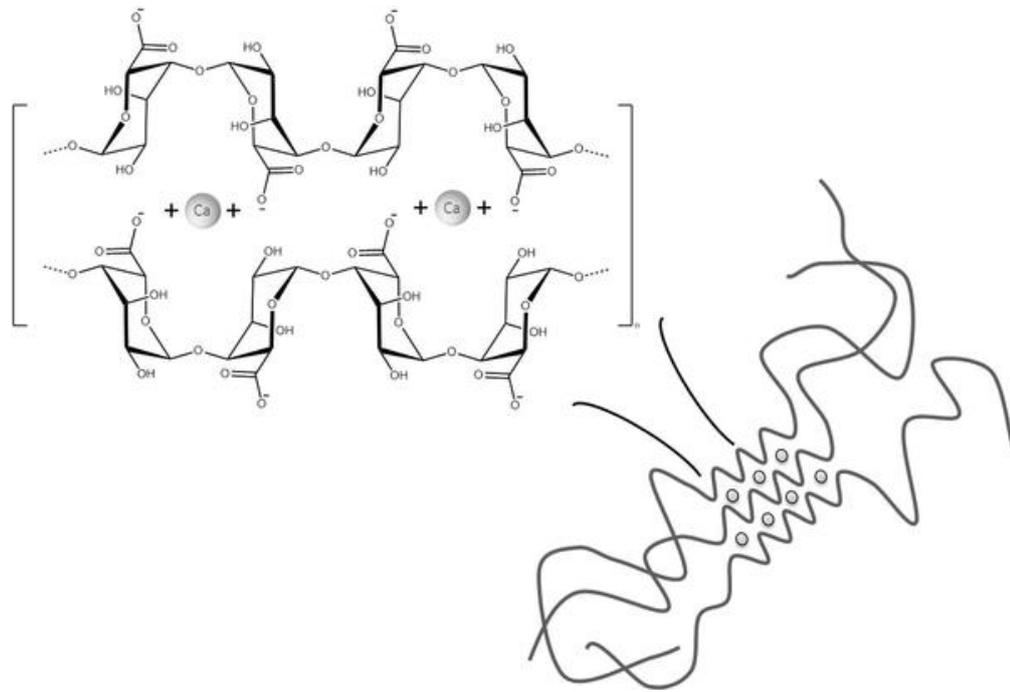


Figura 2: Estrutura “caixa de ovo” do hidrogel beads de ALG-Ca (CORONA-HERNANDEZ et al., 2013).

1.5. Quitosana (QT)

A QT é um biopolímero natural e catiônico, porém ela é principalmente obtida por meio da reação de desacetilação parcial da quitina (KUBOTA et al., 2000). A quitina é o segundo biopolímero natural mais abundante do planeta, ficando atrás apenas da celulose (KAYA et al., 2017). A quitina é extraída principalmente do exoesqueleto de crustáceos, mas ainda pode ser encontrada em fungos e insetos (KAYA et al., 2017).

O processo de obtenção da QT é de baixo custo, fato que favorece seu uso em aplicações tecnológicas (AZEVEDO et al., 2007). A QT também tem sido utilizada no tratamento de efluentes, sendo empregada como agente quelante de metais tóxicos e corantes de indústrias têxteis (MOURA et al., 2007), sendo um material de grande importância econômica e ambiental (BRATSKAYA et al., 2004; HAUFE et al., 2017). A QT é um polissacarídeo linear, composto de unidades de D-glicosamina e N-acetil-D-glicosamina, unidas por ligações $\beta(1-4)$ (Fig. 3) (BRATSKAYA, et al., 2004; HAUFE et al., 2017).

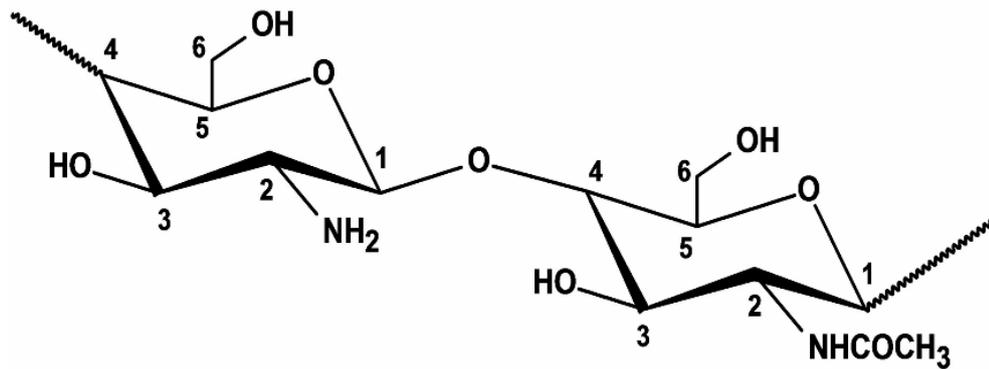


Figura 3: Estrutura química da quitosana (QT) (FACCHI et al., 2017a).

A QT apresenta grupos funcionais reativos, tais como o grupo amino na posição C(2) e grupos hidroxilas nas posições C(3) e C(6) (Fig. 3). Os grupos amino são protonados em condições de pH abaixo do valor de pKa do grupo -NH_2 ($\text{pH} < 6,5$). A protonação insere densidade de carga positiva na QT, favorecendo a interação com moléculas de água, e consequente solubilização do biopolímero (HAUFE et al., 2017).

A QT em condições adequadas de pH e força iônica pode ser utilizada como agente coagulante devido a sua característica catiônica (HAUFE et al., 2017). Além disso, a QT pode ser combinada com uma grande variedade de polissacarídeos aniônicos, incluído ALG (DUBEY et al., 2016), heparina (ZHANG et al., 2018b), sulfato de condroitina (NUNES et al., 2017), pectina (NEUFELD et al., 2017) e carragena (MAHDAVINIA et al., 2017), para conceber hidrogéis físicos com grande potencial na área ambiental (MOUSA et al., 2016).

Hidrogéis físicos a base de QT reticulados com o ânion tripolifosfato (TPF) também apresentaram potencial para tratar águas residuárias contendo metais tóxicos (MARTINS, 2011). A Figura 4 representa a estrutura do hidrogel de QT reticulado com o ânion TPF (hidrogel QT/TPF), bem como, ilustra o processo de adsorção/dessorção de íons Cu(II) em solução aquosa. A capacidade de adsorção deste hidrogel depende principalmente da condição de pH utilizada nos testes de adsorção, visto que a variação do pH ocasionará protonação/desprotonação dos grupos presentes na QT e no ânion TPF. Porém, o hidrogel QT/TPF possui uma grande desvantagem, pois o ânion TPF tem alto valor comercial (10 g custa em torno de R\$ 923,00 na Sigma Aldrich). Portanto, para contornar esta limitação, este trabalho propõe utilizar o ALG ao invés do ânion TPF, para produzir hidrogéis físicos de QT e ALG, almejando desenvolver materiais adsorventes de íons Pb(II) .

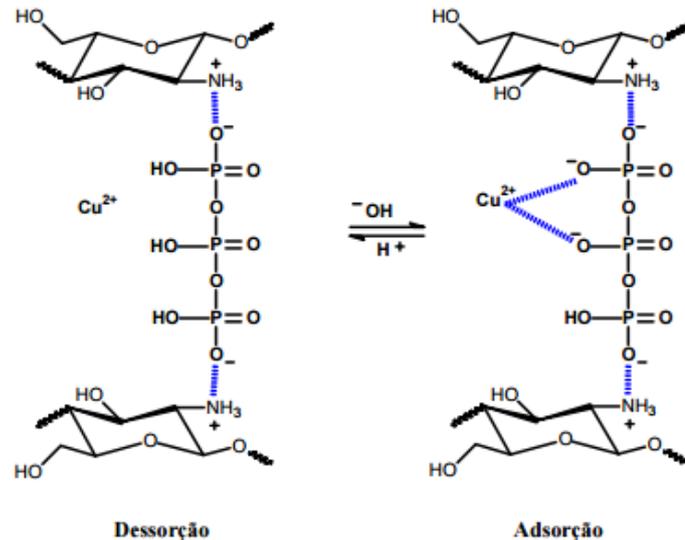


Figura 4: Estrutura do hidrogel QT/TPF e a influência do pH sobre o processo de adsorção/dessorção de íons Cu(II) (LEE et al., 2001; MARTINS, 2011).

Os hidrogéis físicos de QT/ALG são formados principalmente pela interação eletrostática entre os grupos -NH_3^+ e -COO^- e, também, por interações intermoleculares envolvendo os segmentos de cadeias dos polímeros. As propriedades, bem como, a estrutura do hidrogel físico a base de QT/ALG dependerá principalmente da metodologia de preparo, condição de pH e força iônica. NGAH et al. (2010) prepararam beads QT/ALG utilizando solução alcalina de hidróxido de sódio para precipitar e obter os hidrogéis. As beads QT/ALG foram utilizadas como agentes adsorventes de íons Pb(II) em pH 4,5. Porém, a capacidade máxima de adsorção (q_m) atingiu apenas $24,31 \text{ mg g}^{-1}$.

1.6. Nanopartículas de magnetita revestida com sílica ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$)

Nos estudos de adsorção, a técnica de separação magnética tem sido utilizada, por ser um processo economicamente viável e eficaz. Assim, a extração de materiais adsorventes com propriedade magnética de ambientes aquosos se torna possível, devido à aplicação de um campo magnético externo (GUPTA et al., 2012; HONG et al., 2016; MEHDINIA et al., 2015).

A aplicação da nanotecnologia por meio da associação de nanopartículas de Fe_3O_4 com um material adsorvente (tal como o hidrogel a base de QT/ALG), pode possibilitar a obtenção de um material híbrido com grande capacidade para extrair íons metálicos de sistemas aquosos. Isso ocorre devido à alta eficiência do processo

de adsorção (proporcionado pela estrutura 3D dos hidrogéis), somado a utilização de um campo magnético externo, que promove a separação do material adsorvente do meio que está sendo tratado (KHAN et al., 2017). Ainda mais, o campo magnético pode ser aplicado para promover a recuperação do agente adsorvente, suprimido o uso de poluentes secundários, tais como HCl e HNO₃, comumente utilizados nos processos de dessorção (recuperação do agente adsorvente) (PAULINO et al., 2011a). Assim, a característica magnética do hidrogel não traz danos ao meio ambiente, pelo contrário, pode diminuir etapas no processo de tratamento. Este fato, também facilita a manipulação do sistema adsorvente-efluente, tornando possível recuperar o adsorvente, o qual poderá ser utilizado novamente.

O revestimento da Fe₃O₄ é geralmente feito com sílica (SiO₂). A SiO₂ é abundante, possui baixo valor comercial e é estável. Este óxido aumenta a estabilidade das Fe₃O₄ contra processos de oxidação e agregação, ampliando o espectro de aplicação do nanomaterial (GUPTA et al., 2012; MEHDINIA; et al., 2015). A SiO₂ apresenta grupos silanóis (-SiOH) em sua estrutura, os quais também podem viabilizar a adsorção de íons metálicos (SPYROGIANNI et al., 2017). As Fe₃O₄ quando associada aos hidrogéis tem possibilitado a obtenção de materiais híbridos com propriedade magnética (HONG et al., 2016). O óxido Fe₃O₄ é uma mistura dos óxidos FeO e Fe₂O₃ (TOZINI et al., 2015).

1.7. Isotermas de adsorção

As isotermas são diagramas que relacionam a variação de concentração do sólido adsorvente em equilíbrio com a concentração da fase líquida (contendo ao menos uma espécie adsorvato) ou pressão parcial, em uma determinada temperatura. A palavra isoterma está relacionada ao fato de que as análises de adsorção são efetuadas em temperatura constante (NASCIMENTO et al., 2014).

As isotermas de adsorção são utilizadas para analisar as características da interação entre o adsorvato (por exemplo, metais presentes em efluentes e águas residuárias) e o adsorvente (neste estudo, os hidrogéis). Para que um modelo de isoterma seja considerado ideal, é necessário que o ajuste da curva dos dados experimentais seja previsto e descrito pelos modelos matemáticos (NASCIMENTO et al., 2014). Há um grande número de isotermas (modelos matemáticos), mas as mais comuns são as de Langmuir e Freundlich (PAULINO et al., 2011a).

1.7.1. Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir pode prever o valor de q_m , que estima a quantidade de adsorvato (mg) adsorvida por grama de adsorvente (GHOSAL et al., 2017). Esse modelo isotérmico prediz que: i) existe um número definido de sítios no sólido adsorvente, ii) os sítios têm energia equivalente e as espécies adsorvidas não interagem umas com as outras, iii) a adsorção ocorre com a formação de uma monocamada, iv) cada sítio do agente adsorvente pode comportar apenas uma espécie do adsorvato (NASCIMENTO et al., 2014). A forma não linear do modelo isotérmico de Langmuir é descrita pela Equação 1 (LANGMUIR, 1916)

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

onde q_e é a quantidade de adsorvato adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}), q_m é a capacidade máxima de adsorção prevista pela isoterma de Langmuir (mg g^{-1}), k_L é a constante de interação envolvendo o conjunto adsorvato-adsorvente (L mg^{-1}) e C_e é a concentração do adsorvato remanescente no equilíbrio (mg L^{-1}).

Também é possível verificar se o processo de adsorção é favorável, analisando o fator de separação adimensional de Langmuir (R_L), determinado pela Equação 2.

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_e} \quad (2)$$

O processo de adsorção é favorável quando R_L ocorre no intervalo $0 < R_L < 1$, é desfavorável quando $R_L > 1$, e tem comportamento linear quando $R_L = 1$ (PATHAK et al., 2015).

1.7.2. Isoterma de Freundlich

O modelo não linear de Freundlich é descrito por uma Equação empírica (Eq. 3) que relaciona a distribuição do soluto (adsorvato) entre as fases sólido-líquido no equilíbrio (FREUNDLICH, 1906). Este modelo é empregado para estudar sistemas

heterogêneos que envolvem processos de adsorção reversível (FEBRIANTO et al., 2009; WANG et al., 2017).

$$q_e = k_F C_e^{1/n_F} \quad (3)$$

Onde q_e é a quantidade de adsorvato adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}), k_F é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich (mg g^{-1}), C_e é a concentração do adsorvato remanescente no equilíbrio (mg L^{-1}). O parâmetro $1/n_F$ está relacionado à heterogeneidade da superfície do adsorvente e n_F é a medida do desvio da linearidade do processo de adsorção. O processo é linear para $n_F = 1$, químico para $n_F < 1$ e físico para $n_F > 1$ (KUMAR et al., 2010). Em relação ao parâmetro k_F , quanto mais próximo do valor unitário, maior a afinidade entre o adsorvato e o adsorvente.

1.7.3. Isoterma de Redlich-Peterson

O modelo não linear de Redlich-Peterson é descrito por uma Equação empírica (Eq. 4) e híbrida dos modelos de Langmuir e Freundlich (NEBAGHE et al., 2016). Quando o valor do parâmetro g é próximo de 1, o modelo de Redlich-Peterson apresenta características do modelo de Langmuir, e quando o valor de g é próximo de zero, o modelo de Redlich-Peterson se comporta como o modelo de Freundlich (FOO et al., 2010). O modelo de Redlich-Peterson pode ser aplicado em sistemas com superfícies homogênea ou heterogênea e admite processos de adsorção com formação de monocamada e multicamadas (NEBAGHE et al., 2016).

$$q_e = \frac{a_{RP} C_e}{1 + b_{RP} C_e^g} \quad (4)$$

Onde q_e é a quantidade de adsorvato adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}), a_{RP} (L mg^{-1}) e b_{RP} (L g^{-1}) são as constantes da isoterma de Redlich-Peterson, C_e é a concentração do adsorvato remanescente no equilíbrio (mg L^{-1}) e o parâmetro g é o expoente adimensional do modelo, que varia entre 0 e 1.

1.7.4. Isoterma de Dubinin-Radushkevich

O modelo de Dubinin-Radushkevich é usado principalmente para estimar a energia de adsorção e distinguir se o processo de adsorção é descrito por meio de um processo físico ou químico. O modelo pode descrever a adsorção em superfícies homogêneas e heterogêneas (WU et al., 2017). O modelo de Dubinin-Radushkevich recebe pouca atenção quando o processo de adsorção envolve sistemas em fase líquida, pois o modelo não considera aspectos que compõem a complexidade de sistemas em equilíbrios, tais como pH, estabelecimento de equilíbrio iônico e a interação soluto-solvente (FEBRIANTO et al., 2009). O modelo não linear de Dubinin-Radushkevich é descrito pelas Equações 5, 6 e 7.

$$q_e = q_m \exp(-B_{DR} \varepsilon^2) \quad (5)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (6)$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B_{DR}}} \quad (7)$$

Onde q_e é a quantidade de adsorvato adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}), q_m é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}), C_e é a concentração do adsorvato remanescente no equilíbrio (mg L^{-1}), B_{DR} é a constante relacionada a energia livre de adsorção ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$), ε é o potencial de Polayni, R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T é a temperatura absoluta (K), E é a energia livre média de adsorção (kJ mol^{-1}). O parâmetro E indicar se o processo de adsorção é físico ($E < 8 \text{ kJ mol}^{-1}$) ou químico ($E > 8 \text{ kJ mol}^{-1}$) (WU et al., 2017).

1.7.5. Isoterma de Sips

O modelo matemático de Sips também é uma combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich. Quando o adsorvato encontra-se em altas concentrações, o modelo de Sips apresenta características similares ao modelo de Langmuir, enquanto que em concentrações baixas de adsorvato, o modelo apresenta propriedades do modelo de Freundlich (FOO et al., 2010). O modelo não-linear de Sips é descrito pela Equação 8.

$$q_e = \frac{q_m (k_S C_e)^{m_S}}{1 + (k_S C_e)^{m_S}} \quad (8)$$

Onde q_e é a quantidade de adsorvato adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}), q_m é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}), C_e é a concentração do adsorvato remanescente no equilíbrio (mg L^{-1}), k_S é a constante do modelo de Sips relacionada à energia de adsorção (L mg^{-1}) ^{m_S} e m_S é o coeficiente de heterogeneidade, quando m_S estiver próximo a unidade, o modelo prevê o modelo de Langmuir (PUTRO et al., 2017).

1.8. Cinética de adsorção

A cinética de adsorção é expressa como a taxa de remoção do adsorvato em relação ao tempo (NASCIMENTO et al., 2014). Atualmente, existem vários modelos matemáticos que são aplicados as curvas experimentais de adsorção em termos de q_e em função de t . Estes modelos ajudam a entender algumas propriedades dos processos de adsorção, tais como, avaliar se o processo é físico ou químico e, ainda, prever o tempo necessário para que a condição de equilíbrio nos estudos de adsorção seja alcançada (BHATTACHARYYA et al., 2017). Conhecer a cinética de adsorção de um determinado sistema é muito importante para que se otimize o tempo em que o sólido adsorvente deva permanecer em contato com o meio que contém a espécie adsorvato. Os modelos cinéticos mais aplicados são os modelos de pseudo-primeira ordem, modelo de pseudo-segunda ordem e Elovich.

1.8.1. Modelo cinético de pseudo-primeira ordem

A equação não linear do modelo cinético de pseudo-primeira ordem foi proposto por LAGERGREN (1898). Esse modelo explica a adsorção em sistemas sólido-líquido. Ele considera que a velocidade de ocupação dos sítios de ligação é proporcional ao número de sítios ativos disponíveis no adsorvente (HO et al., 1999). A Equação não linear do modelo é descrita pela Equação 9, enquanto a taxa inicial de adsorção (h_0) é determinada pela Equação 10.

$$q_t = q_e [1 - e^{-k_1 t}] \quad (9)$$

$$h_0 = k_1 q_e \quad (10)$$

Onde q_t e q_e são as quantidades em mg g^{-1} de adsorvato adsorvidas no intervalo de tempo t (antes da condição de equilíbrio) e no equilíbrio, respectivamente, k_1 é a constante de velocidade da cinética de pseudo-primeira ordem (min^{-1}) e t é o tempo de adsorção (min).

1.8.2. Modelo cinético de pseudo-segunda ordem

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem é interpretada como um tipo especial de cinética de Langmuir. Este modelo descreve processos de adsorção química, que envolvem o compartilhamento de elétrons entre as espécies adsorvato-adsorvente e adsorção em monocamada (HO et al., 2000; HO et al., 1994). A Equação não linear do modelo é descrita pela Equação 11, bem como, a taxa inicial de adsorção (h_0) pode ser determinada pela Equação 12.

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (11)$$

$$h_0 = k_2 q_e^2 \quad (12)$$

Onde q_t e q_e são as quantidades em mg g^{-1} de adsorvato adsorvidas no intervalo de tempo t (antes da condição de equilíbrio) e no equilíbrio em, respectivamente, k_2 é a constante de velocidade da cinética de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) e t é o tempo de adsorção (min).

1.8.3. Modelo cinético de Elovich

O modelo cinético de Elovich assume que as superfícies de sólidos adsorventes são energeticamente heterogêneas. Este modelo descreve processos químicos de adsorção em sistemas sólido-líquido (WU et al., 2009). A Equação não-linear do modelo é expressa pela Equação 13.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta t) \quad (13)$$

Onde q_t é a quantidade de adsorvato adsorvido no intervalo de tempo t (mg g^{-1}), β é o coeficiente de dessorção ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$), α representa a taxa inicial de adsorção ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-2}$) e t é o tempo de adsorção (min).

Com tudo, este estudo tem como proposta utilizar uma metodologia inédita de preparo do hidrogel QT/ALG, no qual serão obtidos hidrogéis no formato esférico (beads de QT/ALG) sem a presença de íons Ca(II), ou qualquer outro agente reticulante (glutaraldeído, epícloridrina, genipin e TPF). Estes hidrogéis possuem alta capacidade de remoção de metais tóxicos e ainda, pela primeira vez, será incorporado nas beads, nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$. O objetivo é preparar materiais QT/ALG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ com propriedade magnética. Assim, as beads QT/ALG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ serão aplicadas para remover íons Pb(II) de ambientes aquosos, sob influência de um campo magnético externo. Portanto, o material e a metodologia proposta nesse estudo, possuem diferenças significativas em relação as beads QT/ALG apresentadas por NGAH et al. (2010).

CAPÍTULO 2

Hidrogéis magnéticos de quitosana/alginato/ $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ aplicados para remover Pb(II) de sistemas aquosos

2.1. Introdução

Atualmente, os meios de comunicação abordam com frequência o tema preservação do meio ambiente, principalmente devido à geração de efluentes e, conseqüente, contaminação de recursos hídricos (SCARLAT et al., 2015). Atividades industriais têm gerado grandes quantidades de efluentes, cuja composição está atrelada a matéria prima e o processo industrial utilizado (MENDOZA-MARÍN et al., 2010). Indústrias de baterias empregam grande quantidade de água, gerando efluentes contendo concentrações elevadas de metais tóxicos, tais como Pb(II), Cd(II), Sb(III), entre outros (VERGILI et al., 2017). Estes metais são bioacumulativos e não biodegradáveis (HUANG et al., 2013). Quando em contato com o trato gastrointestinal, o Pb é absorvido e acumulado no sistema nervoso central, levando a danos cerebrais irreversíveis (HUANG et al., 2013). De acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA), em crianças, níveis baixos de exposição ($5 \mu\text{g dL}^{-1}$) promovem danos no sistema nervoso central e periférico, dificuldades de aprendizagem e deficiência auditiva (LEVIN et al., 2008; US EPA, 2017; US EPA, 2008). Em adultos, baixos níveis de Pb(II) aumentam a probabilidade de doenças cardiovasculares e perda de peso, bem como, altas concentrações podem ocasionar o óbito (HUANG et al., 2013). Por isso, o EPA afirma que o nível máximo de Pb(II) na água potável não pode exceder 15 ppb (US EPA, 2017).

A contaminação por Pb(II) pode ocorrer principalmente por meio da ingestão de alimentos contaminados e contato com ambientes aquáticos contendo metais tóxicos (LEVIN et al., 2008; WU et al., 2017). Na água potável, normalmente, a contaminação acontece via corrosão de tubulações, soldas e encanamentos domésticos, porém os níveis mais alarmantes se devem as atividades industriais e de mineração (WU et al., 2017).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA Nº 430/2011) e o EPA (INFORMATION et al., 1986) estabelecem que a concentração de Pb(II) em um efluente a ser lançado em um corpo receptor não pode ultrapassar $0,50$ e $0,20 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente. Por isso, é necessário tratar de maneira correta, águas

residuárias e efluentes contendo Pb(II) em concentrações elevadas. Para remoção de metais tóxicos de sistemas aquosos tem se usado os processos de troca iônica, precipitação química, tratamento eletroquímico, filtração por membranas e adsorção (CRINI, 2005; MOUSA et al., 2016).

A adsorção consiste em um processo de transferência de massa da solução para um sólido, sendo um dos métodos mais utilizados no tratamento de efluentes. O uso de agentes adsorventes eficazes e economicamente viáveis são fatores desejáveis (CHAYID et al., 2015; CRINI, 2005; FARHADI et al., 2017). Atualmente, há necessidade de desenvolver novos materiais adsorventes que sejam eficazes no tratamento de efluentes (FARHADI et al., 2017). Neste aspecto, os hidrogéis à base de polissacarídeos naturais tais como QT e ALG tem recebido destaque, por serem biodegradáveis, citocompatíveis e abundantes na natureza (FACCHI et al., 2017a). O ALG é um polissacarídeo extraído de algas pardas (FACCHI et al., 2017a, FACCHI et al., 2017b) e a QT (FACCHI et al., 2016) é obtido principalmente por meio da desacetilação parcial da quitina.

Os hidrogéis possuem ampla aplicação nos campos da farmácia (BONKOVOSKI et al., 2014), medicina (FACCHI et al., 2017a), agricultura (GUILHERME et al., 2015) e, meio ambiente (HUANG et al., 2013). Eles podem atuar como materiais adsorventes de metais tóxicos, uma vez que, contém grandes porções de grupos hidrofílicos em suas estruturas, tais como os grupos -OH, -NH₂, -COOH, OSO₃⁻, entre outros (CRINI, 2005). NGAH et al. (2010) prepararam beads de QT reticuladas com glutaraldeído, beads de QT (não reticuladas) em meio alcalino e beads de QT/ALG também em meio alcalino. Estes materiais foram utilizados como agentes adsorventes de Pb(II) em pH 4,5, porém, a capacidade máxima de remoção (q_m) foi baixa, aproximadamente 15,85 mg g⁻¹ para as beads de QT reticuladas com glutaraldeído, 26,11 mg g⁻¹ para as beads de QT obtidas em meio alcalino e 24,31 mg g⁻¹ para as beads QT/ALG também preparadas em meio alcalino. Além disso, beads de ALG podem ser obtidas facilmente usando cátions polivalentes (Ca(II), Al(III), entre outros) como agentes reticulantes, levando a formação de um hidrogel com estrutura caixa de ovo (BÉE et al., 2011; CORSTENS et al., 2017; TRAFFANO-SCHIFFO et al., 2017). Bée et al. (2011) preparou beads de ALG/Ca contendo Fe₃O₄. O sistema magnético foi usado para remover Pb(II) de sistemas aquosos, e apresentou valor de q_m de 100 mg g⁻¹. Porém o emprego deste material pode apresentar duas desvantagens: (i) adsorção dos íons Pb(II) pode promover a

dessorção dos íons Ca (troca iônica), aumentando a dureza da água; (ii) as Fe_3O_4 encapsuladas apresentam baixa estabilidade em relação a processos de oxidação e agregação (ZHIJIANG et al., 2016). Dessa forma, o principal foco deste estudo é a preparação de compósitos QT/ALG e QT/ALG/ Fe_3O_4 @ SiO_2 isentas de Ca em suas estruturas e aplicação destes como materiais adsorventes de Pb(II). O revestimento da Fe_3O_4 com SiO_2 (Fe_3O_4 @ SiO_2) confere estabilidade as Fe_3O_4 @ SiO_2 contra processos de oxidação e agregação (ZHIJIANG et al., 2016; ZHAO et al., 2008).

Nos estudos de adsorção, o processo de separação magnética tem se mostrado uma ferramenta valiosa, pois a separação de materiais adsorventes magnéticos de sistemas aquosos pode ser viável, devido à aplicação de um campo magnético externo (CAZETTA et al., 2016; GUPTA et al., 2012; MEHDINIA et al., 2015; PAULINO et al., 2011a). Hidrogéis adsorventes com propriedade magnética são obtidos por meio da associação com Fe_3O_4 (PAULINO et al., 2011a). Porém, a Fe_3O_4 possui baixa estabilidade em sistemas aquosos, principalmente na presença de íons H^+ (MING-LIANG et al., 2010; ZHIJIANG et al., 2016). Os átomos de Fe são oxidados na presença de H^+ e água. Nesta perspectiva, materiais híbridos magnéticos a base de QT/ALG/ Fe_3O_4 @ SiO_2 podem apresentar grande potencial para remover Pb(II) de sistemas aquosos.

Portanto, este trabalho relatou a obtenção de agentes adsorventes de Pb(II) a base de materiais compósitos QT/ALG/ Fe_3O_4 @ SiO_2 . Os materiais foram obtidos por meio de uma metodologia simples e inédita, controlando a força iônica da solução de QT. Estudos de adsorção foram realizados em sistemas aquosos, assim como, ciclos de adsorção/dessorção. Por fim, os hidrogéis foram aplicados em uma amostra de um efluente de bateria.

2.2. Objetivos

2.2.1. Objetivo Geral

Preparar hidrogéis à base de polissacarídeos naturais (QT/ALG) contendo nanopartículas de magnetita revestidas com sílica (Fe_3O_4 @ SiO_2) e aplicar estes materiais como agentes adsorventes de íons Pb(II) de sistemas aquosos.

2.2.2. Objetivos Específicos

- Obter hidrogéis (beads) a base dos polissacarídeos QT e ALG.

- Incorporar magnetita revestida com sílica ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$) nos hidrogéis para obtenção de materiais híbridos com propriedade magnética.
- Caracterizar os materiais por meio das técnicas de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura acoplado com espectrômetro por energia dispersiva de raios-X (MEV/EDS), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), análise térmica (TGA/DSC), medidas de potencial Zeta (PZ) e propriedade magnética.
- Realizar estudos de adsorção para verificar a eficiência dos hidrogéis na remoção de íons Pb(II) de sistemas aquosos e, através da aplicação de um campo magnético externo, realizar a separação do adsorvente magnético do meio aquoso.
- Avaliar a influência dos fatores pH e dosagem do agente adsorvente sobre o processo de adsorção de íons Pb(II) .
- Aplicar as isotermas (modelos não-lineares) de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Sips e Dubinin-Radushkevich nas curvas experimentais de equilíbrio para estudar o mecanismo de adsorção.
- Avaliar a cinética de adsorção com aplicação dos modelos (não-lineares) de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, e Elovich.
- Realizar estudo de adsorção-dessorção para avaliar o potencial de regeneração dos adsorventes.
- Aplicar os hidrogéis para tratar um efluente de bateria contendo íons Pb(II) .
- Caracterizar o efluente de bateria por meio de análises físico-químicas.

2.3. Materiais e métodos

2.3.1. Materiais

Quitosana com grau de desacetilação de 85% e massa molar viscosimétrica (M_v) de $87 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ foi adquirida da Golden-Shell Biochemical (China). Alginato de sódio de $M_v = 3,0 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$ foi adquirido da Acros Organics (New Jersey, USA) com razão ácido D-manurônio/ácido G-gulurônio (M/G) igual a 1,5 (MARTINS et al., 2013, MARTINS et al., 2015a). Silicato de sódio, solução padrão de chumbo(II) a $1000 \text{ mg L}^{-1} \pm 4 \text{ mg L}^{-1}$, bem como, nitrato de chumbo(II) e membrana de diálise de celulose (12 kDa) foram obtidos da Sigma-Aldrich (Brasil). Nitrato de potássio, ácido

clorídrico e ácido nítrico também foram utilizados sem etapas adicionais de purificação.

2.3.2. Síntese da Fe₃O₄

A metodologia de síntese das nanopartículas Fe₃O₄ utilizada neste estudo foi previamente relatada por Zhao et al. (2008), WANG et al. (2010) e Giona et al. (2015). Primeiramente, adicionou-se 6,4 g de FeCl₃ anidro em um balão de reação contendo 50 mL de solução aquosa de HCl 0,816 mol L⁻¹. O sistema foi colocado em um banho ultrassônico por 5 minutos até completa dissolução do sal. Em seguida, adicionou-se 4,0 g de FeCl₂•4H₂O ao balão de reação sob fluxo de N₂ e agitou-se até total dissolução. A solução contendo os íons ferro na proporção Fe³⁺:Fe²⁺ 2:1 (mol) foi transferida gota a gota para um balão de reação de três bocas contendo 500 mL de solução NaOH 1,5 mol L⁻¹, sob atmosfera de N₂. A mistura de reação foi mantida sob agitação magnética vigorosa e temperatura ambiente (25 °C) por 40 minutos. O sólido magnético formado (Fe₃O₄) foi precipitado com a ajuda de um magneto e lavado exaustivamente com água ultrapura. Após a lavagem, o material foi novamente suspenso em água ultrapura, sob atmosfera N₂. Em seguida, procedeu-se com a etapa de recobrimento com SiO₂.

2.3.3. Síntese das Fe₃O₄@SiO₂

Em um balão (1000 mL) contendo 400 mL de água ultrapura mantida sob fluxo contínuo de N₂, adicionou-se o equivalente a 2,0 g de Fe₃O₄ na forma de suspensão aquosa. Em seguida, sob agitação magnética vigorosa, adicionou-se, gota a gota, 40 mL de solução 1,0 mol L⁻¹ de silicato de sódio. O pH da solução foi ajustado lentamente para 6,0 pela adição de solução aquosa 2,0 mol L⁻¹ de HCl. A mistura de reação foi mantida sob agitação a 80°C durante 3 horas. Em seguida, o sólido magnético formado por partículas de óxido de ferro recobertas com sílica (Fe₃O₄@SiO₂) foi lavado com água ultrapura e seco à 70°C (GIONA et al., 2015). As sínteses da Fe₃O₄ e Fe₃O₄@SiO₂ foram realizadas na Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Câmpus Apucarana.

2.3.4. Amostragem e caracterização do efluente da indústria de bateria

O efluente de bateria utilizado neste estudo foi coletado na indústria Eletran, localizada no município de Apucarana, no estado do Paraná, Brasil (23°34'05.9"S

51°30'59.2"W). O efluente foi coletado no sistema de tratamento da indústria. Sua origem provém do processo de “trituração” das baterias destinadas a reciclagem. Esta etapa gera o efluente de bateria contendo, principalmente, o íon Pb(II). As propriedades físico-químicas do efluente, tais como pH, concentração de Pb(II), condutividade e turbidez foram determinadas antes do teste de adsorção de Pb(II) na UTFPR, Câmpus Apucarana. O pH foi determinado com um pHmetro modelo pHMeter W3B. A turbidez e a condutividade foram avaliadas por meio de um turbidímetro modelo RS232 e um condutivímetro de bancada mCA-150, modelo MS Tecnoyon (25°C), respectivamente.

2.3.5. Obtenção dos hidrogéis de QT/ALG

Os hidrogéis (beads) foram obtidos através do gotejamento de soluções de ALG (100 mL), preparadas em HNO₃ (pH ≈ 2,8) sobre 250 mL de QT 1,0% (m/v) em HNO₃ (pH ≈ 1,0). A força iônica da solução de QT foi controlada pela adição de NaCl, considerando a massa total dos polissacarídeos (QT+ALG) adotada em cada condição experimental (Tabela 1). Após gotejamento, o sistema foi mantido em repouso por 30 minutos para atingir o equilíbrio. Então, as beads foram separadas por decantação. A Figura 5 representa com detalhe a metodologia abordada para obtenção das beads, sendo utilizado três métodos diferentes de lavagem/purificação (denominados de **B1**, **B2** e **B3**). A QT remanescente na fase líquida foi precipitada em solução NaOH 1,0 mol L⁻¹, centrifugada, lavada com água ultrapura, congelada e liofilizada (-50°C por 72 h), para posterior utilização.

No método **B1** as beads foram decantadas, separadas da solução QT/NaCl e secas a 35°C na estufa. No método **B2**, após remoção do excesso de solução de QT/NaCl, as beads foram lavadas com água ultrapura (2 vezes), e secas em estufa a 35°C (24 h). No método **B3**, as beads, após serem lavadas (método **B2**) foram dialisadas por três dias em água ultrapura, em seguida, filtradas, congeladas e liofilizadas por 72 h (Fig. 5). Porém nesta seção as beads ainda não foram trituradas para cenceberem pó com tamanho de partículas controladas (300 a 600 µm).

Tabela 1. Condições experimentais utilizadas para preparar hidrogéis QT/ALG.

Ensaio	QT (%) ^a	NaCl (%) ^b	ALG (%)	Razão QT/ALG (v/v)	Aquisição de Beads
C0	1,0	0	1,25	2	Não
C1	1,0	10	1,25	2	Sim
C2	1,0	10	0,313	8	Sim
C3	1,0	50	1,25	2	Sim
C4	1,0	50	0,313	8	Sim
C5	1,0	30	0,50	5	Sim

^aSolução preparada com volume final de 250 mL (2,5 g de QT).

^bQuantidade de NaCl adicionada na solução de QT.

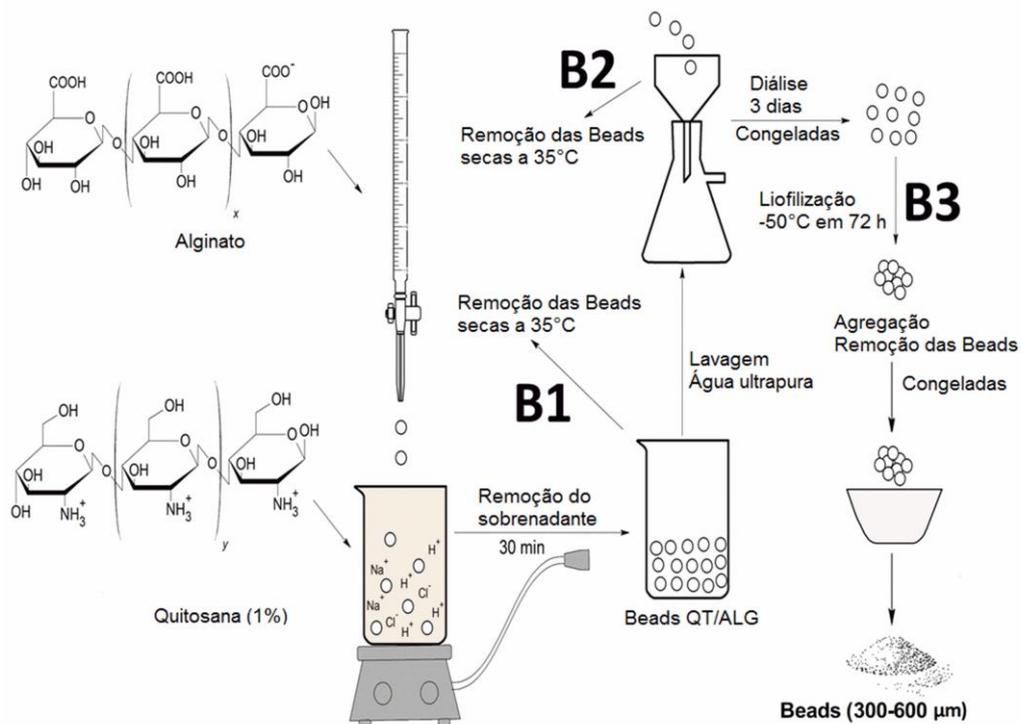


Figura 5: Esquema que apresenta a metodologia utilizada para obter beads QT/ALG.

2.3.6. Obtenção dos hidrogéis compostos de QT/ALG/Fe₃O₄@SiO₂

Para obtenção de beads com propriedade magnética, a condição experimental 1 (C1; Tabela 1) foi selecionada. Uma alíquota de 20 mL da suspensão de Fe₃O₄@SiO₂ foi mantida em banho ultrassônico durante 10 minutos (25°C) para

garantir a dispersão das $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ em água ultrapura. A quantidade de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ utilizada (1,0 ou 8,0% m/m) foi estabelecida com base na massa do ALG (1,25 g), previsto no ensaio C1 (Tabela 1). Então, a suspensão de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (20 mL) foi adicionada a solução de ALG (80 mL, pH 2,8), perfazendo um volume total de 100 mL a 1,25% (m/v). A partir deste ponto, seguiu-se o mesmo procedimento experimental descrito na seção anterior, porém, a purificação dos materiais compósitos baseou-se apenas no método **B3** (Fig. 5), pois foi o único método que realmente garantiu a remoção de NaCl da estrutura dos hidrogéis. Beads de QT/ALG sem $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (ensaio C1; Tabela 1) também foram preparadas novamente, seguindo o método **B3** de purificação (Fig. 5).

O hidrogel sem $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ foi rotulado como QT/ALG, enquanto os hidrogéis compósitos contendo 1,0 e 8,0% de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ foram denominados de QT/ALG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2(x)$, onde x representa o conteúdo de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ encapsulado nas amostras, respectivamente. Para os ensaios de adsorção, as beads obtidas após diálise e liofilização (método **B3**) foram congeladas em nitrogênio líquido, e trituradas para produzir partículas na faixa de 300 a 600 μm (Fig. 5). As partículas do hidrogel QT/ALG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2(8)$ foram caracterizadas por meio de microscopia eletrônica de transmissão, para confirmar que as $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ não sofreram mudança estrutural. A obtenção de beads QT/ALG e dos hidrogéis compósitos QT/ALG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ foram realizados na UTFPR, Câmpus Apucarana.

2.3.7. Caracterização das soluções salinas de quitosana (QT/NaCl)

A tensão superficial, condutividade e viscosidade aparente das soluções de QT/NaCl foram avaliadas. A tensão superficial foi investigada por meio de um tensiômetro Lecomte Du Noüy K6, modelo KRUSS GmbH a 25°C, utilizando o método de Du Nouy (método do anel). A condutividade elétrica das soluções foi estimada por meio de um condutímetro de bancada mCA-150, modelo MS Tecnopon a 25°C. A viscosidade aparente das soluções foi determinada por meio de um viscosímetro NDJ-8S, usando spidle 1 a 12 rpm (27,5°C).

2.3.8. Caracterização dos compósitos

A morfologia dos materiais foi analisada por MEV/EDS, utilizando um equipamento modelo Shimadzu, SS-550. Foi utilizada a técnica TEM para caracterizar o material compósito QT/ALG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2(8)$ (material em pó com

partículas de 300 a 600 μm). Utilizou-se um equipamento Shimadzu JOEL-JEM 1400 operando a 120 kV. O programa Size Meter 1.1, foi empregado para calcular o tamanho das $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ encapsuladas no hidrogel QT/ALG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2(8)$, usando uma imagem de TEM de escala 100 nm. O tamanho médio foi obtido por meio de 20 medidas.

Análise de TGA foi realizada em um equipamento Shimadzu, modelo TGA-50, operando com taxa de aquecimento $10^\circ\text{C min}^{-1}$, em atmosfera de gás argônio com fluxo de 20 mL min^{-1} , na faixa de temperatura de 20 a 700°C . Análise de DSC foi realizada por meio de um equipamento Shimadzu, modelo DSC-60 plus, operando com taxa de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, sob fluxo de argônio de 50 mL min^{-1} , na faixa de temperatura de 20 a 300°C .

Através da técnica de FTIR foram obtidos espectros das beads antes e após o processo de adsorção de íons Pb(II) , utilizando pastilhas de KBr. Os espectros foram adquiridos no modo de transmitância com resolução típica de 2 cm^{-1} com o auxílio de um espectrômetro de marca Agilent Technologies, modelo Cary 630, acumulando 64 varreduras para obter cada espectro.

O potencial magnético das amostras foi avaliado por meio de um magnetômetro de vibração (VSM) montado sobre um eletroímã que pode gerar um campo magnético controlável com intensidade máxima de até 20 kOe. As amostras (50 mg) de Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, QT/ALG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2(1)$ e QT/ALG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2(8)$ foram colocadas em pequenas cápsulas acopladas no VSM, que vibrava a uma frequência próxima de 100 Hz. Ciclos de histerese foram obtidos utilizando uma taxa de varredura de campo de 33 Oe s^{-1} , sendo medidos à temperatura ambiente (25°C).

Medidas de PZ foram realizadas em um aparelho Dispersion Technology AcoustoPhor ZetaSize DT 1200. Inicialmente, 50 mg das amostras foram adicionadas em água ultrapura (50 mL) com agitação constante até a formação de uma suspensão. Para a avaliação da influência do pH sobre o PZ, o pH das suspensões foi ajustado na faixa de 2,0 a 6,0 com auxílio de soluções de NaOH ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$) e HNO_3 ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$).

As caracterizações por MEV, EDS, FTIR, TEM e PZ foram realizadas na Universidade Estadual de Maringá (UEM), Câmpus Maringá. As análises de TGA, e DSC foram realizadas na UTFPR, Câmpus Apucarana, e a propriedade magnética dos materiais investigada na Universidade de São Paulo (USP) – Câmpus São Paulo.

2.3.9. Estudos de adsorção

Todos os estudos de adsorção foram realizados, inicialmente, preparando uma solução estoque de Pb(II) de 1000 mg L^{-1} e, em seguida usada para obter soluções trabalho a partir de diluições. Os estudos de adsorção foram realizados, adicionando-se quantidades desejadas dos hidrogéis (QT/ALG, QT/ALG/Fe₃O₄@SiO₂(1) e QT/ALG/Fe₃O₄@SiO₂(8)) em frascos de polipropileno (60 mL), contendo 30 mL de soluções de Pb(II) com concentrações e valores de pH conhecidos. Em seguida, os frascos foram selados e levados para agitação (100 rpm), usando um agitador Shaker (modelo Thoth 6430), durante intervalo de tempo pré-determinado a 20°C. Posteriormente, os sistemas contendo os hidrogéis QT/ALG, QT/ALG/Fe₃O₄@SiO₂(1) foram filtrados em membranas de 0,22 µm e os sistemas contendo o hidrogel magnético QT/ALG/Fe₃O₄@SiO₂(8) foi separado da solução por meio da aplicação de um campo magnético externo (PAULINO et al., 2011a, PAULINO et al., 2011b). Para isso, três ímãs (3,0×3,0×3,0 mm) foram fixados na parte inferior do frasco de polipropileno (100 mL). Este procedimento foi adotado em todos os ensaios de adsorção com a amostra QT/ALG/Fe₃O₄@SiO₂(8). A concentração remanescente de íons Pb(II) no sobrenadante foi determinada por espectroscopia de absorção atômica por chama, usando equipamento marca Thermo Scientific, modelo ICE 3000, com lâmpada de deutério como corretor de fundo. Foi utilizado gás acetileno (C₂H₂) e lâmpada de Pb (cátodo oco), operando em 4 mA. O comprimento de onda de estudo foi 217 nm e a curva de calibração para o Pb foi obtida na faixa de concentração de 0,5 a 6,0 mg L⁻¹ (R² = 0,999).

O efeito do pH na adsorção de íons Pb(II) sobre os materiais foi investigado, usando soluções de Pb(II) com concentração de 180 mg L⁻¹ e valores de pH variando de 0,70 a 5,2. As soluções contendo 50 mg do material adsorvente foram agitadas por 24 h à 20°C. Os estudos de adsorção subsequentes foram realizados em pH 4,2. O efeito da dosagem foi avaliado, variando a massa do agente adsorvente em 10, 25, 50, 100 e 200 mg (faixa de concentração 0,33 a 6,66 g L⁻¹).

No estudo cinético foi utilizado soluções de Pb(II) com concentrações iniciais de 365 mg L⁻¹ no intervalo de tempo de 5 a 480 min. O estudo do equilíbrio de adsorção foi avaliado, usando soluções Pb(II) com concentrações de 20 a 500 mg L⁻¹ e tempo de agitação de 1440 min. Todos os ensaios foram realizados em triplicata. As quantidades máximas de Pb(II) adsorvidas foram determinadas pela Equação 14.

$$q_m = q_t = q_e = \frac{(C_0 - C_{t,e})V}{m} \quad (14)$$

Onde, C_0 é a concentração inicial da solução de Pb(II), $C_{t,e}$ é a concentração de Pb(II) na fase líquida no tempo t , C_e a concentração de Pb(II) na condição de equilíbrio (mg L^{-1}), V é o volume da solução de Pb(II) (L), m é a massa do adsorvente (g), q_m é a quantidade máxima de Pb(II) adsorvida (mg g^{-1}), q_t é a quantidade adsorvida no tempo t (mg g^{-1}), usando valores de $C_{t,e}$, e q_e é a concentração de Pb(II) adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}), usando valores de C_e .

2.3.10. Ajustes dos modelos cinéticos e isotérmicos de adsorção

As isotermas de adsorção são utilizadas para analisar as características da interação entre o adsorvato e adsorvente (FOO et al., 2010). São hábeis para estimar a eficiência do adsorvente e a natureza do processo na interface do sólido-líquido ou sólido-gás. Os modelos matemáticos (não-lineares) de isotermas investigadas foram de Langmuir (LANGMUIR, 1916), Freundlich (FREUNDLICH, 1906), Redlich-Peterson (REDLICH, 1959), Sips (SIPS, 1948) e Dubinin-Radushkevich (M.M. DUBININ, 1947). Para o estudo cinético, os modelos (não-lineares) de pseudo-primeira ordem (S. LAGERGREN, 1898; SIMONIN, 2016), pseudo-segunda ordem (SIMONIN, 2016), e Elovich (TAYLOR et al., 1952; JUANG et al., 1997) foram aplicados aos dados experimentais. As Equações dos modelos estão dispostas na Tabela 2. As regressões foram aplicadas utilizando o software Origin 8.5.

A aplicabilidade dos modelos foi investigada a partir do valor do coeficiente de determinação (R^2) e desvio padrão normalizado Δq_e (%), o qual foi calculado a partir da Equação 15.

$$\Delta q_e (\%) = 100 \sqrt{\frac{\sum [(q_{e,exp} - q_{e,cal}) / q_{e,exp}]^2}{N-1}} \quad (15)$$

Onde, $q_{e,exp}$ e $q_{e,cal}$ (mg g^{-1}) correspondem a quantidade máxima adsorvida de Pb(II) experimental e calculada, respectivamente, e N é o número de ensaios.

Tabela 2. Equações não-lineares dos modelos isotérmicos e cinéticos utilizados neste estudo.

Modelos Isotérmicos	
Langmuir	$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e}$
Freundlich	$q_e = k_F C_e^{1/n_F}$
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{a_{RP} C_e}{1 + b_{RP} C_e^g}$
Sips	$q_e = \frac{q_m (k_S C_e)^{m_S}}{1 + (k_S C_e)^{m_S}}$
Dubinin-Radushkevich	$q_e = q_m \exp(-B_{DR} \varepsilon^2)$ $\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right); E = \frac{1}{\sqrt{2B_{DR}}}$
Modelos cinéticos	
Pseudo-primeira ordem	$q_t = q_e [1 - e^{-k_1 t}]; h_0 = k_1 q_e$
Pseudo-segunda ordem	$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}; h_0 = k_2 q_e^2$
Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t)$

q_m = capacidade máxima de adsorção; q_e = capacidade máxima de adsorção na condição de equilíbrio; k_L = constante de Langmuir; k_F , n_F = constantes de Freundlich; a_{RP} , b_{RP} , g = constantes de Redlich-Peterson; k_S e m_S = constantes de Sips; B_{DR} = constante de Dubinin-Radushkevich; ε = Potencial de Polanyi; R = constante universal dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$); T = temperatura absoluta (K); E = energia livre média de sorção; k_1 = constante de velocidade do modelo cinético de pseudo-primeira ordem; k_2 = constante de velocidade do modelo cinético de pseudo-segunda ordem; h_0 = taxa de adsorção inicial; α , β = constantes de Elovich.

2.3.11. Avaliação do potencial de reuso do hidrogel magnético

O potencial de reuso do hidrogel magnético QT/ALG/Fe₃O₄@SiO₂(8) foi determinado a partir de três ciclos de adsorção/dessorção. Para saturação do hidrogel magnético QT/ALG/Fe₃O₄@SiO₂(8), 60 mL de solução de Pb(II) (338 mg L⁻¹, pH 4,2) foi colocada em contato com 50 mg do hidrogel, mantendo o sistema em agitação (100 rpm) por 240 min a 20°C. Os ensaios de dessorção foram conduzidos a partir de 60 mL de soluções de HNO₃ 0,10 mol L⁻¹.

2.3.12. Estudo de adsorção de íons Pb(II) a partir do efluente de bateria

Uma alíquota de 30 mL (pH 3,8) do efluente foi colocada em contato com 25 mg de cada hidrogel (QT/ALG, QT/ALG/Fe₃O₄@SiO₂(1) e QT/ALG/Fe₃O₄@SiO₂(8)), durante 240 min, 100 rpm a 20°C. Após, os hidrogéis foram removidos do meio aquoso e o Pb(II) remanescente no sobrenadante foi determinado. Propriedades físico-químicas (condutividade, turbidez e pH) do efluente após o teste de adsorção foram avaliadas.

2.4. Resultados e discussão

2.4.1. Propriedades físico-químicas das soluções QT/NaCl

A adição de NaCl na solução de QT alterou significativamente a tensão superficial, a condutividade e a viscosidade aparente das soluções de QT. As alterações destas propriedades estão diretamente relacionadas com a formação dos hidrogéis beads. Os valores de tensão superficial, condutividade e viscosidade aparente da solução de QT e soluções de QT/NaCl estão apresentados na Tabela 3. A tensão superficial e a viscosidade aparente diminuíram com o aumento do conteúdo de NaCl. Esse comportamento pode ser atribuído ao aumento da concentração de macromoléculas de QT na interface ar-solução, uma vez que moléculas de água interagem, preferencialmente, com íons em solução (PHYSICS, 2015).

O aumento da concentração de NaCl contribuiu para o aumento da condutividade elétrica das soluções QT/NaCl (Tabela 3). A presença de NaCl na solução de QT permitiu a formação de beads com geometria esférica. A Fig. 6A ilustra uma fotografia digital do sistema QT/ALG obtido na condição “zero” (C0; Tabela 1). A ausência de NaCl na solução de QT possibilitou agregação do sistema QT/ALG, inibindo a obtenção de beads com geometria esférica. Com exceção do ensaio C0, todos os demais preditos na Tabela 1 conduziram a formação de beads. A Fig. 6B ilustra uma fotografia digital do sistema QT/ALG (ensaio C1; Tabela 1). Neste caso, a presença de NaCl inibiu o efeito de agregação permitindo a aquisição de beads esféricas. Vale a pena destacar que a diferente coloração das beads na Figura 6B, está relacionada ao tempo em que cada “bead” permaneceu em contato com a solução QT/NaCl. As gotas das soluções de ALG recém-adicionadas na solução QT/NaCl apresentaram coloração diferente daquelas que estavam a mais

tempo em contato com a solução QT/NaCl. As amostras brancas representam beads com tempos de permanência de aproximadamente 10 minutos em contato com a solução QT/NaCl. Amostras brancas indicam que a condição de equilíbrio já foi alcançada. Esta afirmação pode ser justificada pela ocorrência de coloração branca nos “agregados” de QT/ALG (Fig. 6A). Por outro lado, beads com o interior transparente indicam que o processo de reticulação física entre QT e ALG ainda não atingiu a condição de equilíbrio (Fig. 6B).

Tabela 3. Propriedades físico-químicas das soluções de QT e QT/NaCl utilizadas para produzir hidrogéis beads de QT/ALG.

Propriedades das soluções QT/NaCl ^a				
Ensaio (Tabela 1)	NaCl (%)	γ (mN.m ⁻¹) ^b	Condutividade (mS.cm ⁻¹) ^b	Viscosidade (mPa.s) ^c
0	0	56,7±0,4	21,1±0,2	23,4±0,2
1 e 2	10	56,2±0,2	23,8±0,2	20,8±0,1
3 e 4	50	53,9±0,1	31,6±0,1	18,7±1,0
5	30	55,9±0,1	26,2±0,2	19,5±1,0

γ = tensão superficial

^aSolução QT/NaCl preparada em HNO₃ (pH 1,0)

^bEnsaio avaliado em 25°C

^cTestes avaliados em 27,5°C

O ensaio C1 (Tabela 1) foi selecionada para obtenção de materiais híbridos a base de QT/ALG/Fe₃O₄@SiO₂, pois foi a condição que se utilizou o menor teor de NaCl e, também, devido a maior concentração de ALG (1,25%) utilizada. Diferentemente da QT, o ALG é um poliânion, e a maior concentração deste nos hidrogéis pode favorecer a remoção de íon Pb(II) de sistemas aquosos. Assim como obtidas por meio do método **B3** (Fig. 5), as beads QT/ALG (ensaio C1; Tabela 1) apresentaram diâmetro de 0,35 cm (Fig. 7A) e depois de secas o diâmetro diminuiu para 0,10 cm (Fig. 7B).

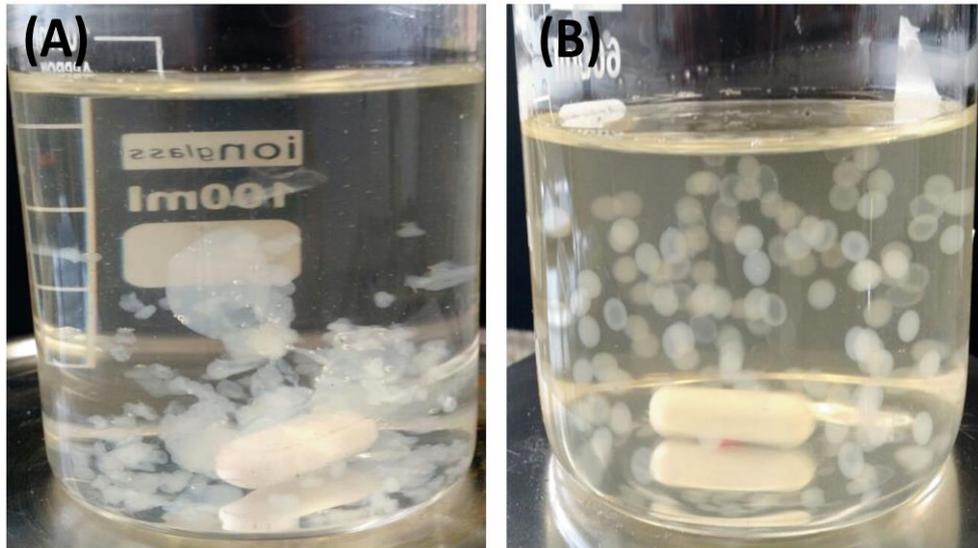


Figura 6: Hidrogel QT/ALG obtido por meio da condição experimental zero (C0, Tabela 1, Fig. 6A) e condição experimental 1 (C1, Tabela 1, Fig. 6B).

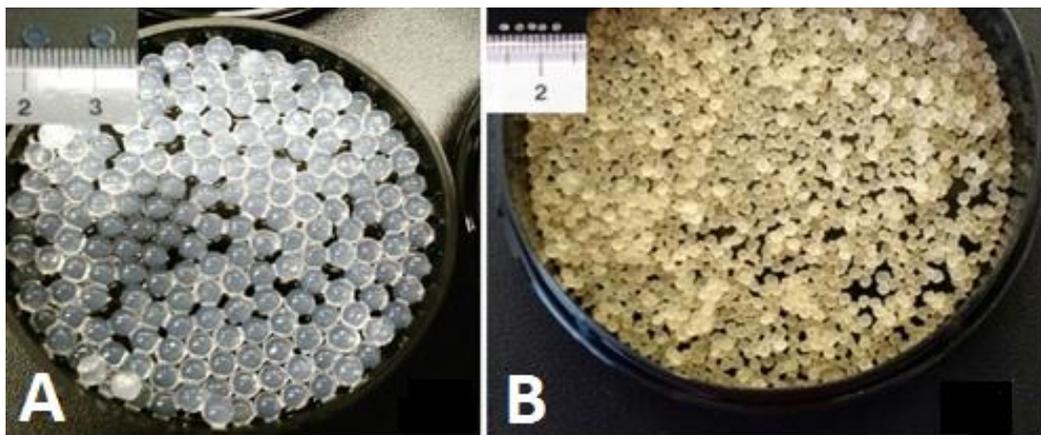


Figura 7: Beads de QT/ALG obtidas por meio da condição experimental 1 (C1, Tabela 1) e método de purificação **B2** (Fig. 5): amostras obtidas logo após o gotejamento da solução de ALG (Fig. 7A) e amostras secas a 35°C por 24 h (Fig. 7B).

2.4.2. Estrutura do hidrogel e importância da escolha do método de purificação

2.4.2.1. Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 8 apresenta imagens de MEV das amostras obtidas por meio do ensaio C1 (Tabela 1). Após obtenção, os hidrogéis foram separados por decantação e secos em estufa a 35°C (método **B1**, Fig. 5). Imagens de MEV evidenciaram a

presença de cristais de NaCl sobre a superfície das beads, indicando que o mesmo deve participar do processo de formação dos hidrogéis.

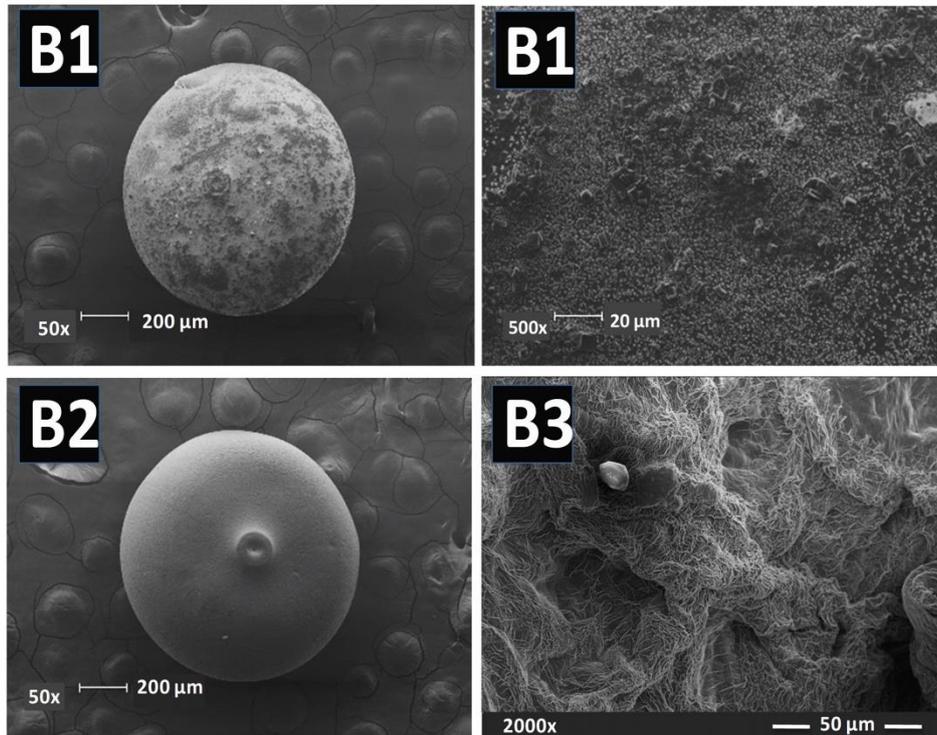


Figura 8: Imagens de MEV das beads obtidas via ensaio 1 (C1, Tabela 1), sendo empregues os métodos de purificação **B1**, **B2** e **B3** (Fig. 5).

No método **B2** de purificação, as beads foram lavadas em água ultrapura, filtradas e secas a 35°C. A lavagem promoveu remoção completa do NaCl superficial (Fig. 8). A coloração amarelada das beads é um indicativo da presença de impurezas (Fig. 7B). No método **B3**, as beads foram lavadas com água ultrapura, filtradas e dialisadas por três dias. A diálise deve garantir a remoção do NaCl e H⁺ (excesso) remanescentes no interior do hidrogel. A morfologia das amostras dialisadas foi distinta daquelas obtidas por meio dos métodos **B1** e **B2** (Fig. 5). Este efeito se deve ao processo de liofilização das amostras. Vale a pena ressaltar que não foi possível obter uma imagem de MEV integral das beads obtidas no método **B3**. As beads obtidas nos métodos **B1** e **B2** (diâmetro de 0,10 cm) apresentaram tamanho inferior em relação aquelas preparadas via método **B3** (diâmetro de 0,35 cm), sendo possível a aquisição de imagens de MEV da amostra integralmente (Fig. 8).

2.4.2.2. Análise térmica

A Figura 9 representa as curvas de TGA (Fig. 9A) e DSC (Fig. 9B) do hidrogel obtido através da condição C1 (Tabela 1) e purificado por meio dos métodos **B2** e **B3** (Fig. 5). Antes de realizar os ensaios de TGA/DSC, as amostras obtidas a partir dos métodos **B2** e **B3** foram congeladas em nitrogênio líquido, trituradas (partículas de 300 a 600 μm) e liofilizadas por 2 h. As curvas de TGA apresentaram perfis distintos, no qual a amostra não dialisada (método **B2**) apresentou massa residual de 26,3%, enquanto a amostra dialisada (método **B3**) indicou massa residual de apenas 11,3%. Esta diferença está relacionada à presença de NaCl residual dentro das beads obtidas via método **B2**. O método **B3** tornou o hidrogel mais resistente contra degradação, pois quando aplicado, a temperatura cuja taxa de degradação é máxima foi levemente superior (Fig. 9A).

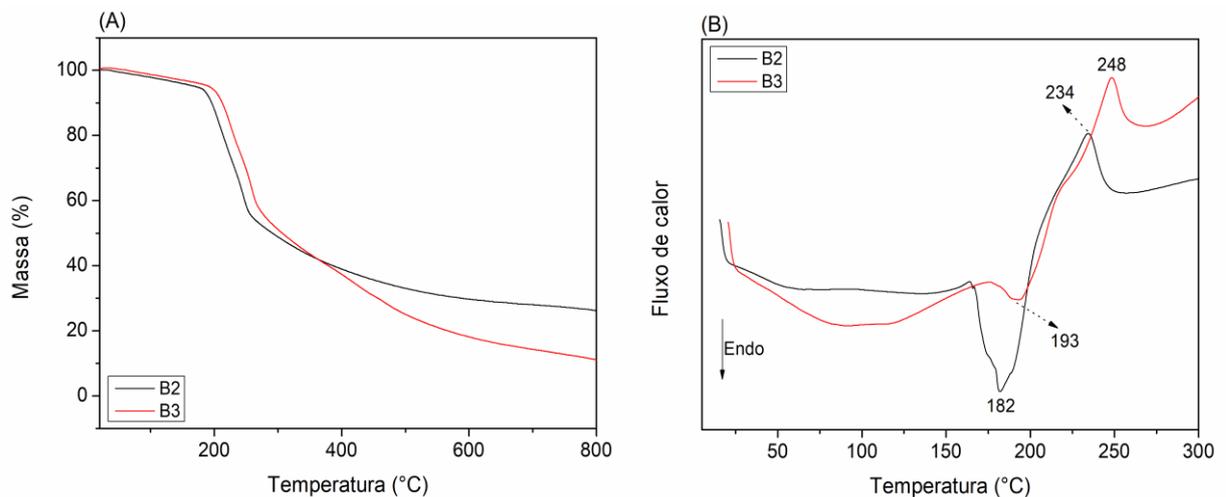


Figura 9: Curvas de TGA (Fig. 9A) e DSC (Fig. 9B) do hidrogel QT/ALG obtido através da condição experimental 1 (C1, Tabela 1), e purificado por meio dos métodos de purificação **B2** e **B3** (Fig. 5).

As curvas de DSC indicaram que a temperatura máxima do pico exotérmico via **B3** ocorreu em 248°C, enquanto via **B2** foi em 234°C (Fig. 9B). O processo de purificação também influenciou no perfil do pico endotérmico nas curvas de DSC, pois após diálise, o pico em 182°C se deslocou para 193°C, porém com diminuição de intensidade (Fig. 9B). A liofilização requer que as amostras sejam congeladas, com isso as cadeias poliméricas não conseguem se reorganizar, possibilitando a ocorrência de um pico endotérmico (193°C) com baixa intensidade. Porém, quando

as amostras não são congeladas, as cadeias poliméricas podem se organizar, induzindo maior associação das macromoléculas no material. O pico endotérmico intenso em 182°C ratifica esta afirmação. Porém, a presença de impurezas de NaCl reduz a temperatura de ocorrência do pico endotérmico.

Este efeito é explicado pela formação de pares iônicos (FOLLMANN et al., 2016; MARTINS et al., 2015b) na estrutura da beads, obtidas via métodos **B1** e **B2**. A formação de pares iônicos altera significativamente as propriedades físico-químicas do hidrogel. Por outro lado, os pares iônicos podem ser removidos da estrutura do hidrogel por meio do processo de diálise. MARTINS et al. (2015b) reportou a formação de pares iônicos entre a N,N,N- trimetil quitosana (TMC) e NaCl. A ocorrência de pares iônicos alterou significativamente as propriedades físico-químicas e o potencial antimicrobiano da TMC; no entanto o processo de diálise pode remover facilmente os pares iônicos envolvendo sistemas poliméricos e sais (MARTINS et al., 2015b). A remoção dos pares iônicos também explica a diferença no perfil das curvas de TGA. Estes resultados estão em acordo com os resultados reportados na seção anterior. Assim, as beads preparadas via método **B3** (ensaio C1; Tabela 1) foram selecionadas para a confecção de hidrogéis compósitos a base de QT/ALG/Fe₃O₄@SiO₂.

2.4.3. Caracterização dos hidrogéis compósitos (QT/ALG/Fe₃O₄@SiO₂)

2.4.3.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e energia dispersiva de raios-X

A partir das imagens de MEV, observou-se que o hidrogel QT/ALG (Fig. 10A) possuiu superfície rugosa, com presença de “escamas”, que possivelmente sobrepuseram os poros devido ao processo de secagem. A micrografia do hidrogel QT/ALG/Fe₃O₄@SiO₂(1) (Fig. 10B) mostrou que a superfície do material apresentou ser lisa e compacta, devido a incorporação de apenas 1,0% de Fe₃O₄@SiO₂. O mesmo comportamento foi observado para o hidrogel compósito QT/ALG/Fe₃O₄@SiO₂(8) (Fig. 10C), o qual teve leve alteração de morfologia em comparação com o hidrogel QT/ALG/Fe₃O₄@SiO₂(1) (Fig. 10B).

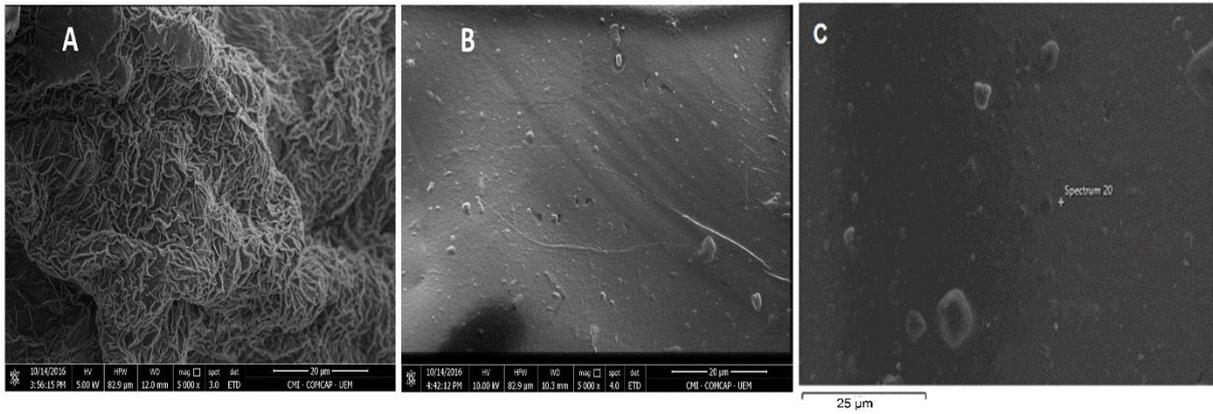


Figura 10: Imagens de MEV dos hidrogéis QT/ALG, QT/ALG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2(1)$ e QT/ALG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2(8)$ (Figs. 10A e 10B: barra de escala 20 μm ; Fig. 10C: barra de escala 25 μm).

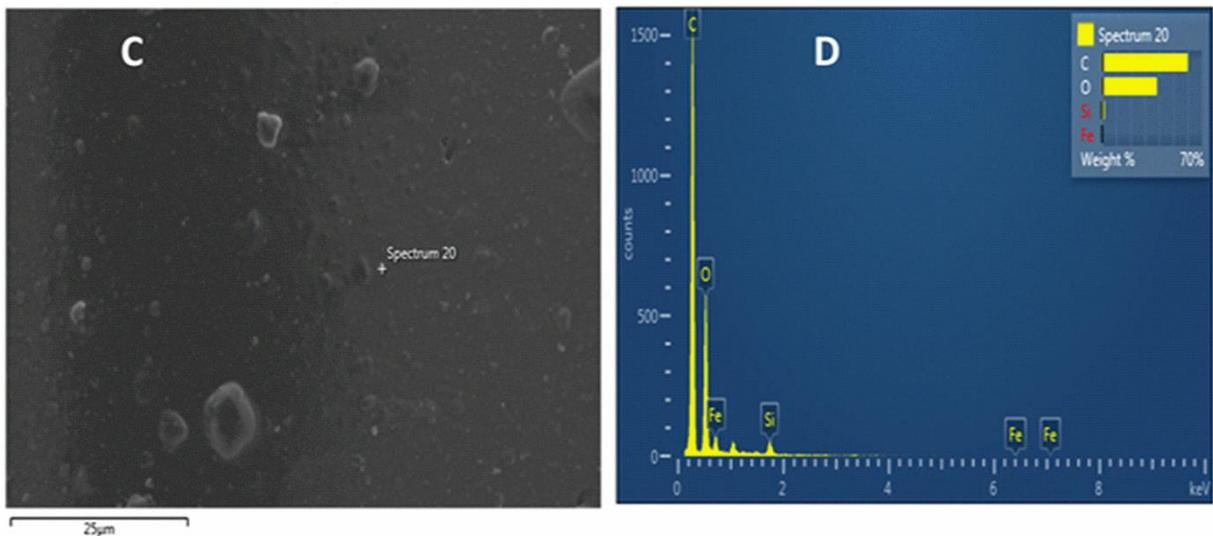


Figura 11: Espectro EDS avaliado a partir do ponto “+Spectrum20” na imagem de MEV do material QT/ALG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2(8)$ (Fig. 11D).

O espectro de EDS (Fig. 11D) foi adquirido através da imagem de MEV do hidrogel QT/ALG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2(8)$ (Fig. 10C). O espectro de EDS indicou a presença de átomos de silício e ferro, confirmando a ocorrência de $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ no hidrogel compósito. Neste sentido, é sugerido que a sílica protegeu as nanopartículas de Fe_3O_4 contra oxidação durante o processo de obtenção do hidrogel em solução aquosa de HNO_3 . Isto também pode ser confirmado pela imagem de TEM (Fig. 12E), a partir do qual pode ser visto $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ incorporadas no material QT/ALG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2(8)$ obtido via método **B3** de purificação (Fig. 5). A imagem de TEM foi obtida a partir de partículas (300 a 600 μm) do hidrogel

QT/ALG/Fe₃O₄@SiO₂(8) (Fig. 5). O tamanho médio das Fe₃O₄@SiO₂ nas beads (hidrogel QT/ALG/Fe₃O₄@SiO₂(8)) foi de $7,9 \pm 3,4$ nm. Antes do processo de encapsulação, as Fe₃O₄@SiO₂ apresentaram tamanho médio de $5,2 \pm 1,8$ nm. Neste caso, a morfologia das Fe₃O₄@SiO₂ não apresentou alteração significativa depois de serem associadas ao hidrogel QT/ALG.

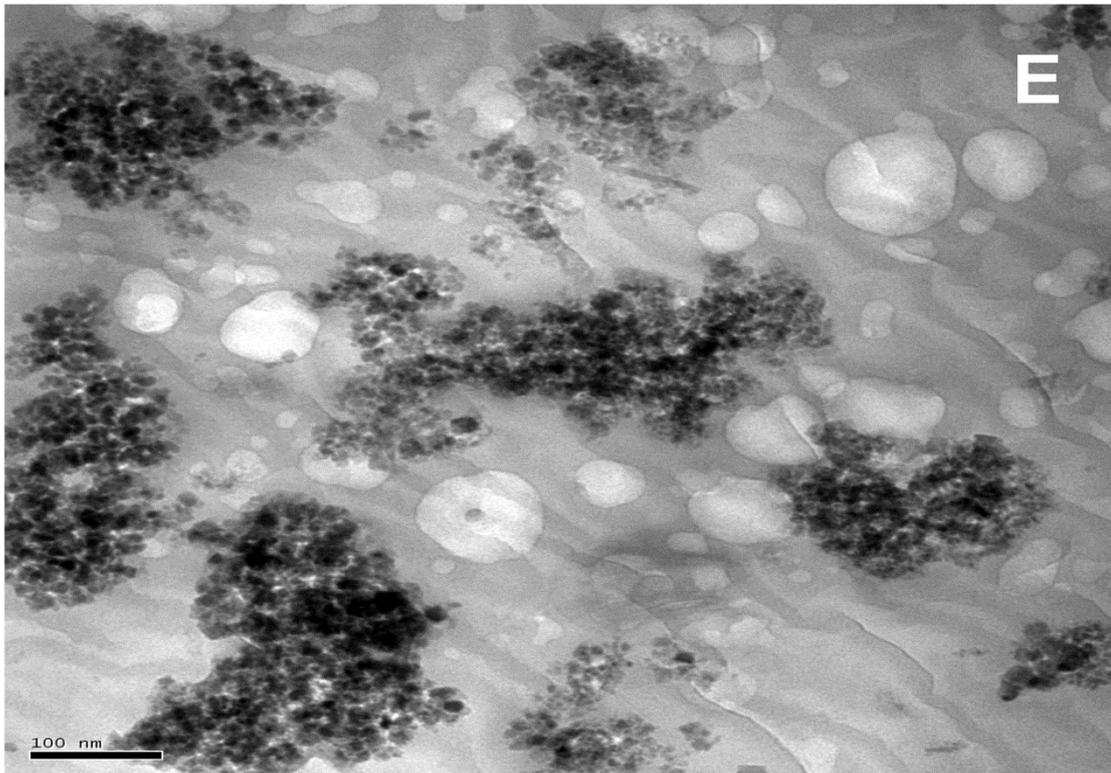


Figura 12: Imagem de TEM das partículas QT/ALG/Fe₃O₄@SiO₂(8) (300 a 600 μ m) (Fig. 12E, barra de escala de 100 nm).

2.4.3.2. Análise térmica

A Figura 13 ilustra curvas de TGA e DSC dos precursores (ALG, QT, Fe₃O₄ e Fe₃O₄@SiO₂) bem como, dos hidrogéis QT/ALG e hidrogéis compósitos QT/ALG/Fe₃O₄@SiO₂. Os perfis das curvas de TGA dos precursores (Fig. 13A) estão em acordo com outros estudos relatados na literatura (ESMAEILPOUR et al., 2014; FEYZI et al., 2016).

A Fe₃O₄ não apresentou variação de massa na faixa de temperatura avaliada (25 a 850°C) (KIM et al., 2016), enquanto a Fe₃O₄@SiO₂ apresentou 20% de água e componentes voláteis (BAYRAMOGLU et al., 2017; ESMAEILPOUR et al., 2014) (um percentual desta quantidade se deve possivelmente a impurezas provenientes do processo de síntese da Fe₃O₄@SiO₂). A inserção de sílica promoveu maior

hidrofilicidade ao óxido de ferro. A QT apresenta temperatura de degradação superior ao ALG devido a grande extensão de interações intermoleculares entre os seus segmentos de cadeia, alavancados pela disposição linear das unidades repetitivas no polissacarídeo (MARTINS et al., 2011; MARTINS et al., 2013). As curvas de TGA dos hidrogéis (Fig. 13B) apresentaram perfis semelhantes, com exceção do teor de massa residual a 850°C. Os compósitos QT/ALG/Fe₃O₄@SiO₂ apresentaram 20% de massa residual, enquanto o hidrogel QT/ALG exibiu apenas 5%. A presença de Fe₃O₄@SiO₂ aumentou o teor de resíduos a 850°C.

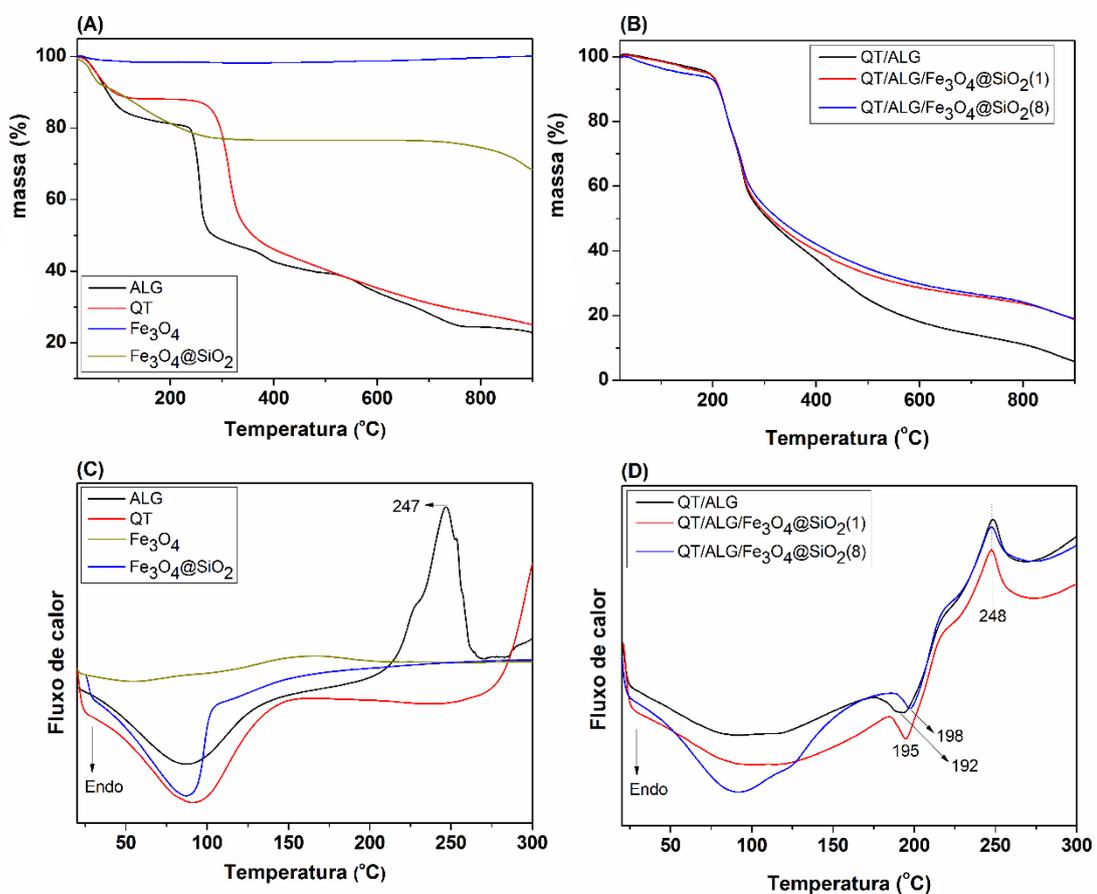


Figura 13: Curvas de TGA dos precursores ALG, QT, Fe₃O₄ e Fe₃O₄@SiO₂ (Fig. 13A), bem como dos hidrogéis QT/ALG, QT/ALG/Fe₃O₄@SiO₂(1) e QT/ALG/Fe₃O₄@SiO₂(8) (Fig. 13B). Curvas de DSC dos precursores ALG, QT, Fe₃O₄ e Fe₃O₄@SiO₂, (Fig. 13C), bem como dos hidrogéis QT/ALG, QT/ALG/Fe₃O₄@SiO₂(1) e QT/ALG/Fe₃O₄@SiO₂(8) (Fig. 13D).

Curvas de DSC dos precursores (Fig. 13C) apresentaram perfis que corroboraram com os dados previstos nas curvas de TGA. As curvas de DSC do

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, bem como dos polissacarídeos exibiram um pico endotérmico na faixa de 50 a 100°C, que foi atribuído à evaporação de água e componentes voláteis. Os polissacarídeos QT e ALG não apresentam picos exotérmicos referentes ao processo de fusão na faixa de temperatura avaliada (25 a 300°C) (FACCHI et al., 2017b; GUINESI et al., 2006; MARTINS et al., 2013). Por outro lado, o perfil das curvas de DSC dos hidrogéis apresentaram alterações em relação ao pico endotérmico relacionado à fusão. A inserção de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ aumentou levemente a temperatura de fusão, porém o pico endotérmico a 195°C na curva DSC do hidrogel QT/ALG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2(1)$ foi mais intenso em relação aos picos em 192 e 198°C (Fig. 13D). O teor de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ pode alterar a intensidade do pico endotérmico relacionado à fusão, pois acima de pH 3,0, os grupos silanois ($\text{pK}_a \approx 3,0$) ionizados podem desestabilizar as amostras, devido ao aumento de densidade de carga negativa (HAN et al., 2016; TOMBÁ CZ et al., 2006).

2.4.3.3. Propriedade magnética

As curvas de magnetização dos materiais são apresentadas na Figura 14. A $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ apresentou magnetização de 21 emu g^{-1} , enquanto a Fe_3O_4 teve 33 emu g^{-1} (Fig. 14A). Estes dados estão de acordo com resultados relatados na literatura (BAYRAMOGLU et al., 2017; CARMONA-CARMONA et al., 2017; RAHMAWATI et al., 2017). A magnetização máxima dos hidrogéis QT/ALG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2(1)$ e QT/ALG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2(8)$ foi 0,3 emu g^{-1} e 4,1 emu g^{-1} , respectivamente (Fig. 14B). As cadeias poliméricas blindam a $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, protegendo o núcleo de ferro quando o campo magnético é aplicado. Este fato diminuiu a magnetização dos hidrogéis em relação à $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (WANG et al., 2016).

As beads de QT/ALG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2(1)$ apresentaram baixa magnetização, devido ao menor conteúdo de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$; (1%) encapsulado. Por outro lado, o hidrogel QT/ALG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2(8)$ (4,1 emu g^{-1}) exibiu propriedade magnética. Na Figura 15 é possível verificar o comportamento do hidrogel QT/ALG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2(8)$ na presença de um campo magnético externo. Na prática, a propriedade magnética pode auxiliar na recuperação da amostra a partir de sistemas aquosos, pela influência de um campo magnético externo.

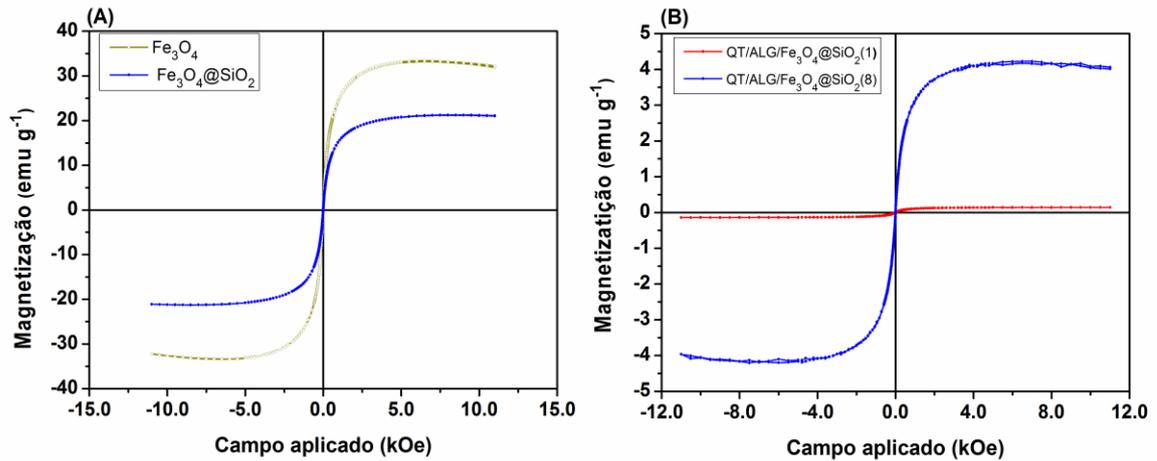


Figura 14: Curvas de magnetização dos precursores Fe₃O₄ e Fe₃O₄@SiO₂ (Fig. 14A) e das amostras QT/ALG/Fe₃O₄@SiO₂(1) e QT/ALG/Fe₃O₄@SiO₂(8) (Fig. 14B).



Figura 15: Foto digital do hidrogel QT/ALG/Fe₃O₄@SiO₂(8) na presença de um campo magnético externo.

2.4.3.4. Medidas de potencial Zeta

Medidas de potencial Zeta (ZP) dos hidrogéis QT/ALG, QT/ALG/Fe₃O₄@SiO₂(1) e QT/ALG/Fe₃O₄@SiO₂(8) em função do pH estão representadas na Figura 16. O ZP de todas as amostras diminuiu com o aumento do pH (faixa 2,0 a 6,0), e em pH 4,2 as amostras QT/ALG, QT/ALG/Fe₃O₄@SiO₂(1) e QT/ALG/Fe₃O₄@SiO₂(8) apresentaram ZP de -37,6, -45,1 e -47,8 mV,

respectivamente. Vale a pena destacar que em pH 6,0 o hidrogel QT/ALG/Fe₃O₄@SiO₂(8) exibiu ZP de -76,8 mV. Esse fato está associado com o aumento da densidade de carga negativa na superfície das partículas devido à desprotonação dos grupos –SiOH (pK_a 3,0), -⁺NH₃ (formação de –NH₂; pK_a 6,5) e -COOH (pK_a 2,2) presentes na QT e ALG, respectivamente (BUENO et al., 2015; LIU et al., 2013). Além disso, nota-se valores negativos de ZP na faixa de pH 2,0 a 6,0, indicando que os hidrogéis podem apresentar grande potencial para adsorver íons metálicos, em ampla faixa de pH. O valor baixo de ZP torna as partículas estáveis, pois a densidade de carga superficial induz repulsão entre as partículas suprimindo o evento de agregação (FACCHI et al., 2017a).

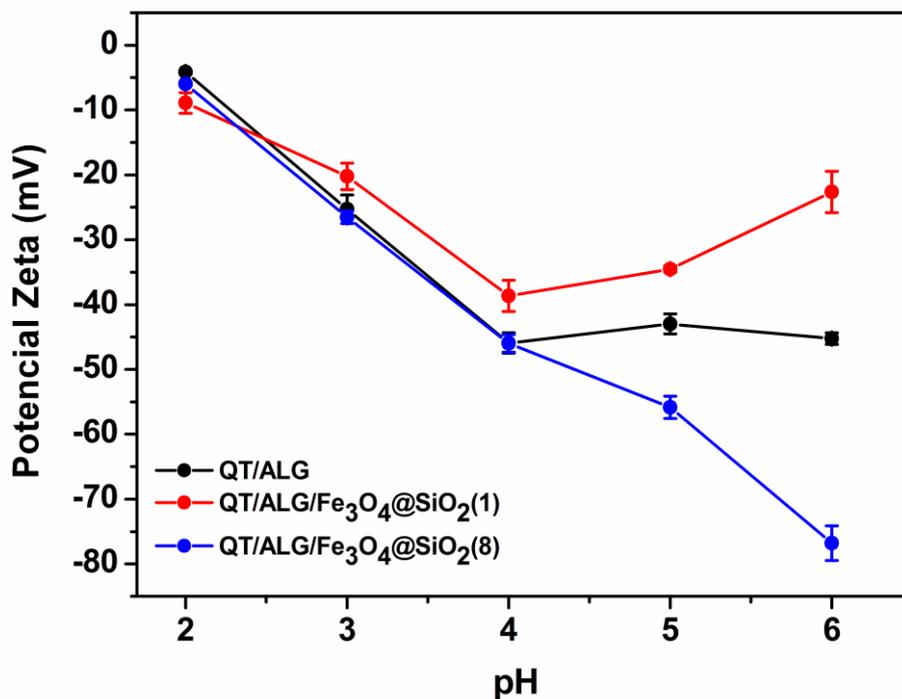


Figura 16: Medidas de potencial Zeta de suspensões dos hidrogéis QT/ALG, QT/ALG/Fe₃O₄@SiO₂(1) e QT/ALG/Fe₃O₄@SiO₂(8) em função do pH.

2.4.4. Estudos de adsorção

2.4.4.1. Efeito do pH nos ensaios de adsorção

O pH é um parâmetro importante nos estudos de adsorção em meio aquoso, pois dependendo do valor de pH do meio, a densidade de carga na superfície de um adsorvente governa as interações entre o sistema adsorvente-adsorvato (CAZETTA

et al., 2016; PAULINO et al., 2011a). A Figura 17 ilustra o efeito do pH na remoção de íons Pb(II) em solução. De acordo com o estudo, em valores de pH maiores que 2,2, a adsorção de íons Pb(II) foi favorável (superior a 90% para todas as amostras). Este fato está em acordo com os dados de ZP, uma vez que as amostras tiveram ZP negativo acima de pH 2,0 (Fig. 16). Nas soluções de pH 0,7 e 1,5, os valores de percentagem de remoção foram de 15 e 60%, respectivamente. O excesso de íons H⁺ compete com as espécies Pb(II) pelos sítios dos agentes adsorventes, diminuindo a eficiência de remoção (PAULINO et al., 2011a).

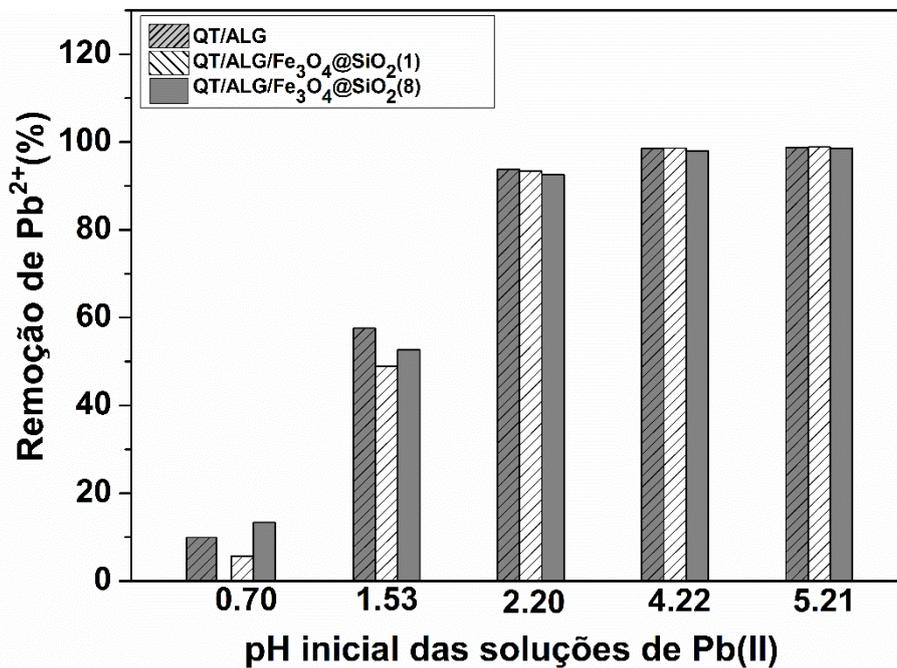


Figura 17: Estudo do efeito do pH nos ensaios de adsorção. Condição experimental: 50 mg de adsorvente, 30 mL de solução Pb(II) a 180 mg L⁻¹, 100 rpm, 20°C, 24 h.

Para valores de pH superiores à 2,0 ocorre a ionização dos grupos -COOH (pKa = 2,2) no ALG, aumentando a densidade de carga negativa nos hidrogéis. Este fato favorece a adsorção, pois grupos -COO⁻ podem interagir com íons Pb(II) por meio de interação eletrostática (BASU et al., 2017; PAULINO et al., 2011a). Por outro lado, os grupos -NH₂ podem se coordenar aos íons Pb(II) para conceber ligação covalente (BASU et al., 2017). Além disso, pode ocorrer também interações de segunda ordem, envolvendo íons Pb(II) hidratados com os polímeros ALG e QT (BASU et al., 2017). O provável mecanismo de remoção dos íons Pb(II) está ilustrado na Figura 18.

Em valores de pHs 4,2 e 5,2, os hidrogéis removeram aproximadamente 100% dos íons Pb(II) em solução. Estudos com condição de pH acima de 6,0 não foram avaliados, devido a ocorrência de precipitação de $\text{Pb}(\text{OH})_{2(s)}$ (BASU et al., 2017; HADDOU et al., 2014). Após o ensaio de adsorção, a solução inicial de Pb(II) em pH 5,2, apresentou pH de 4,2. A diminuição de pH pode estar relacionada a neutralização não eficiente das amostras durante a diálise e, também, devido a formação de um tampão envolvendo as espécies $-\text{COOH}/-\text{COO}^-$ e $-\text{NH}_3^+/-\text{NH}_2$ (FACCHI et al., 2017b). Sendo assim, todos os estudos de adsorção posteriores foram realizados em pH 4,2 (condição de equilíbrio). Os valores iniciais de pH das soluções de Pb(II) nos outros ensaios não mudaram significativamente após realização dos testes de adsorção.

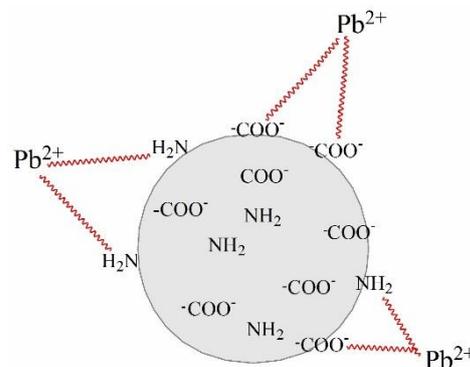


Figura 18: Esquema que ilustra o provável mecanismo de adsorção de íons Pb(II).

2.4.4.2. Efeito da dosagem

O efeito da dosagem na adsorção de íons Pb(II) é apresentado na Figura 19. Com 10 mg ($0,333 \text{ g L}^{-1}$) de adsorvente, a quantidade de íons Pb(II) removida pelos hidrogéis QT/ALG, QT/ALG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2(1)$ e QT/ALG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2(8)$ foi de 59,9, 58,4 e 56,4%, respectivamente ($q_e > 300 \text{ mg g}^{-1}$). Por outro lado, 25 mg ($0,833 \text{ g L}^{-1}$) de QT/ALG, QT/ALG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2(1)$ e QT/ALG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2(8)$, promoveu remoção de 93,9, 92,8 e 91,6%, respectivamente ($q_e \approx 200 \text{ mg g}^{-1}$) (Fig. 17). Então, constatou-se que a dosagem de 25 mg foi a melhor, devido a possível saturação do sólido, mas com eficiência de remoção próxima de 100%. Acima de 50 mg ($1,66 \text{ g L}^{-1}$) a remoção de íons Pb(II) atingiu valores bem próximos de 100%, porém, provavelmente sem ocorrência de saturação do sólido adsorvente. Não houve diferença significativa nas porcentagens de remoção entre as amostras (Fig. 19), devido ao valor baixo de ZP em pH 4,2 para todos os adsorventes. BÉE et al. (2011)

aplicou hidrogéis beads a base de ALG/Ca(II)/Fe₃O₄ (dosagem de 150 mg; 7,5 g L⁻¹) para remover íons Pb(II) de sistemas aquosos e obteve q_e de apenas 100 mg g⁻¹. Portanto, este estudo mostrou que os hidrogéis descritos neste estudo possuem eficiência em adsorver íons Pb(II), mesmo em baixas dosagens.

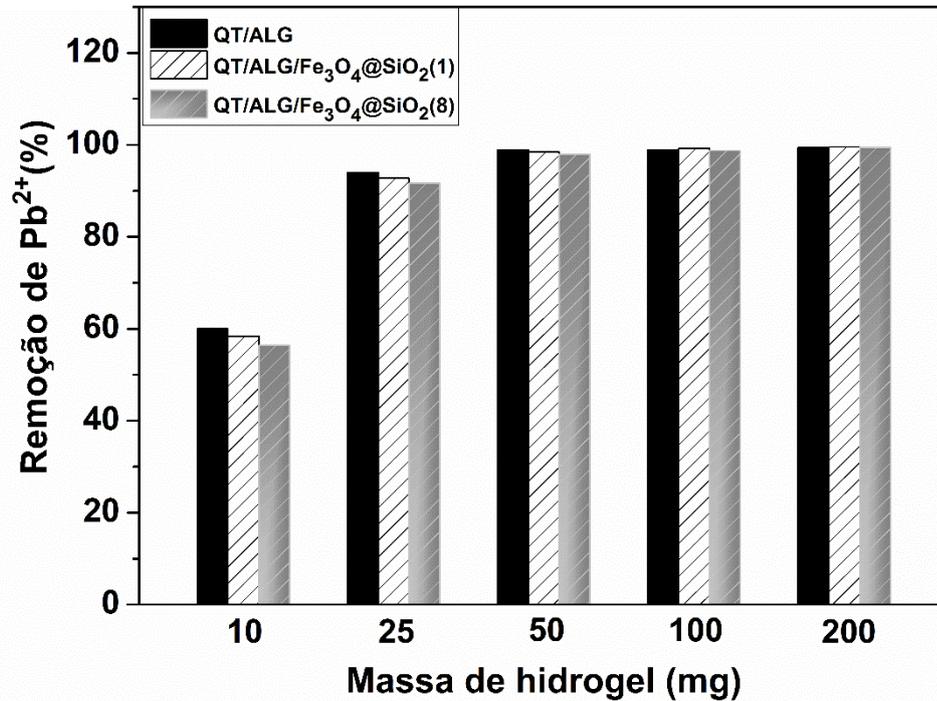


Figura 19: Estudo do efeito da dosagem de hidrogel. Condição experimental: 30 mL de solução Pb(II) a 180 mg L⁻¹, 100 rpm, 20°C, 24 h e pH 4,2.

2.4.4.3. Cinética de adsorção

Os estudos cinéticos de adsorção foram realizados com os materiais QT/ALG, QT/ALG/Fe₃O₄@SiO₂(1) e QT/ALG/Fe₃O₄@SiO₂(8) e os resultados são apresentados na Figura 20. A condição de equilíbrio nos ensaios com os adsorventes QT/ALG e QT/ALG/Fe₃O₄@SiO₂(1) foi alcançada após 120 minutos, enquanto o ensaio com o composto QT/ALG/Fe₃O₄@SiO₂(8) atingiu o equilíbrio após 60 minutos. Os grupos silanois (pK_a ≈ 3,0) podem aumentar a densidade de carga negativa (HAN et al., 2016; TOMBÁ CZ et al., 2006) em pH 4,2, induzindo expansão da rede polimérica na amostra QT/ALG/Fe₃O₄@SiO₂(8). Este efeito deve aumentar a taxa de difusão de moléculas de água para o interior do hidrogel, tornando o processo de adsorção mais rápido. Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich foram ajustados aos dados experimentais (Fig. 20).

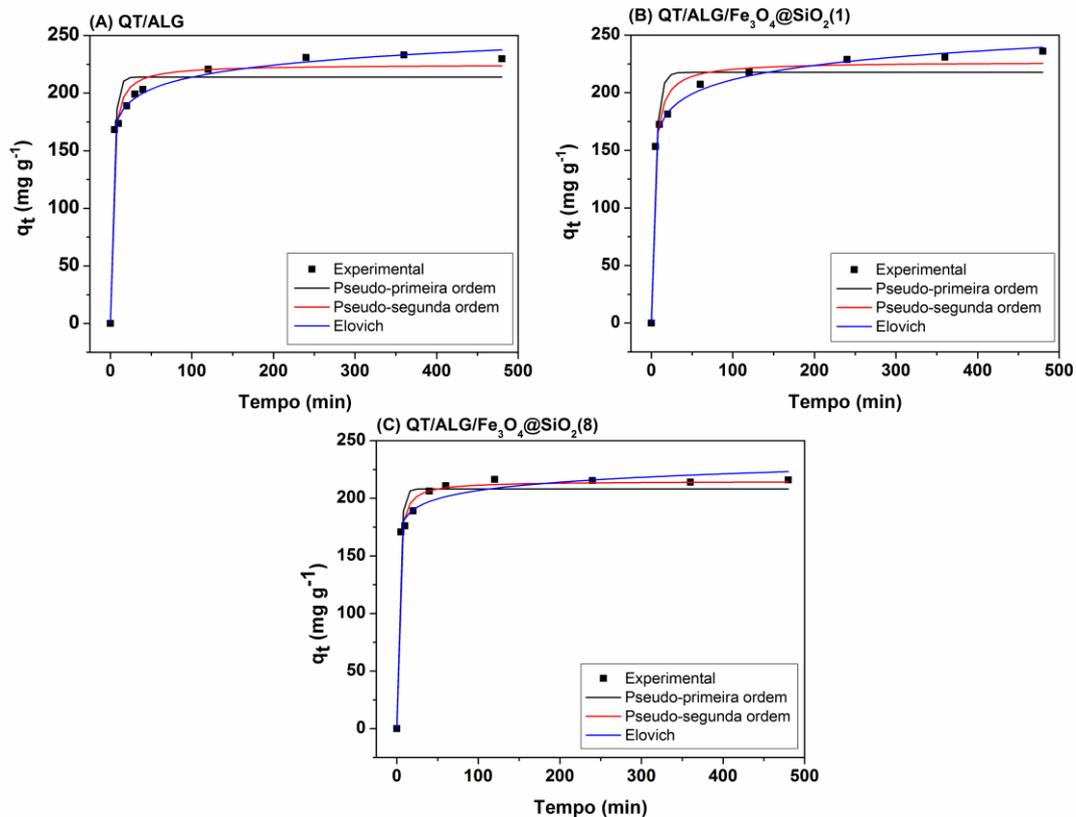


Figura 20: Cinética de adsorção: adsorventes QT/ALG (Fig. 20A), QT/ALG/Fe₃O₄@SiO₂(1) (Fig. 20B) e QT/ALG/Fe₃O₄@SiO₂(8) (Fig. 20C). Ajustes não-lineares dos modelos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich. Condição experimental: 25 mg de adsorvente, 30 mL de Pb(II) a 365 mg L⁻¹, 100 rpm, pH 4,2 a 20°C.

Todos os modelos avaliados apresentaram bons ajustes aos dados experimentais, porém o modelo de Elovich foi o que melhor se ajustou, pois foi o que apresentou os maiores coeficientes de determinação ($R^2 > 0,99$) e os valores de Δq_e foram menores ou levemente maior que os demais modelos (Tabela 4).

O modelo de Elovich considera que a superfície do adsorvente é energeticamente heterogênea, e que as interações entre adsorvato-adsorvente, bem como, o processo de dessorção não influenciam significativamente na cinética de adsorção, quando o recobrimento da superfície do sólido é incompleto (PEZOTI et al., 2016a; GUPTA et al., 2011). Portanto, o modelo de Elovich descreve processos de adsorção química em sistemas sólido-líquido, empregando adsorventes com superfície heterogênea (INYANG et al., 2016; RAFATI et al., 2016; WU et al., 2009).

Tabela 4. Parâmetros cinéticos dos modelos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich obtidos das curvas experimentais do estudo cinético (Fig. 20).

Amostras	Modelos cinéticos		
	Pseudo-primeira ordem	Pseudo-segunda ordem	Elovich
QT/ALG	$q_e = 213,85$	$q_e = 224,67$	$\alpha = 2,19 \times 10^5$
	$k_1 = 0,25$	$k_2 = 1,89 \times 10^{-3}$	$\beta = 0,07$
	$R^2 = 0,9393$	$R^2 = 0,9806$	$R^2 = 0,9966$
	$\Delta q_e = 15,63$	$\Delta q_e = 18,30$	$\Delta q_e = 18,57$
QT/ALG/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ (1)	$q_e = 217,59$	$q_e = 226,78$	$\alpha = 2,46 \times 10^4$
	$k_1 = 0,20$	$k_2 = 1,49 \times 10^{-3}$	$\beta = 0,06$
	$R^2 = 0,9477$	$R^2 = 0,9852$	$R^2 = 0,9979$
	$\Delta q_e = 20,63$	$\Delta q_e = 22,45$	$\Delta q_e = 21,46$
QT/ALG/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ (8)	$q_e = 208,15$	$q_e = 214,86$	$\alpha = 4,23 \times 10^7$
	$k_1 = 0,29$	$k_2 = 2,86 \times 10^{-3}$	$\beta = 0,10$
	$R^2 = 0,9714$	$R^2 = 0,9931$	$R^2 = 0,9902$
	$\Delta q_e = 11,72$	$\Delta q_e = 13,21$	$\Delta q_e = 13,27$

$q_e = \text{mg g}^{-1}$, $k_1 = \text{min}^{-1}$, $k_2 = \text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$, $\alpha = \text{mg g}^{-1} \text{min}^{-2}$, $\beta = \text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$, $\Delta q_e = \%$ (Tabela 2).

A adsorção química ou quimissorção envolve a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente (GUPTA et al., 2011). A formação de complexos metálicos entre cátions metálicos e os grupos -COO⁻, -OH e -NH₂ presentes nos compósitos também explica a ocorrência do processo de quimissorção (WONG et al., 1995). As constantes α e β representam a taxa inicial de adsorção ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-2}$) e a constante de dessorção ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$), respectivamente. Os valores de α variaram entre $2,46 \times 10^4$ e $4,23 \times 10^7$, enquanto β permaneceu na faixa de 0,06 a 0,10. Estes dados indicaram que os hidrogéis interagem efetivamente com íons Pb(II) (PEZOTI et al., 2016b).

2.4.4.4. Isotermas de adsorção

Modelos isotérmicos não-lineares foram ajustados aos dados experimentais (Fig. 21). De forma geral, os modelos híbridos das isotermas de Langmuir e

Freundlich (Redlich-Peterson e Sips) se ajustaram aos dados experimentais (Tabela 5). Estes modelos podem prever a adsorção de monocamadas em superfícies heterogêneas de sólidos adsorventes (NASCIMENTO et al., 2014). A cinética de adsorção também relatou a ocorrência de adsorção em superfícies heterogêneas.

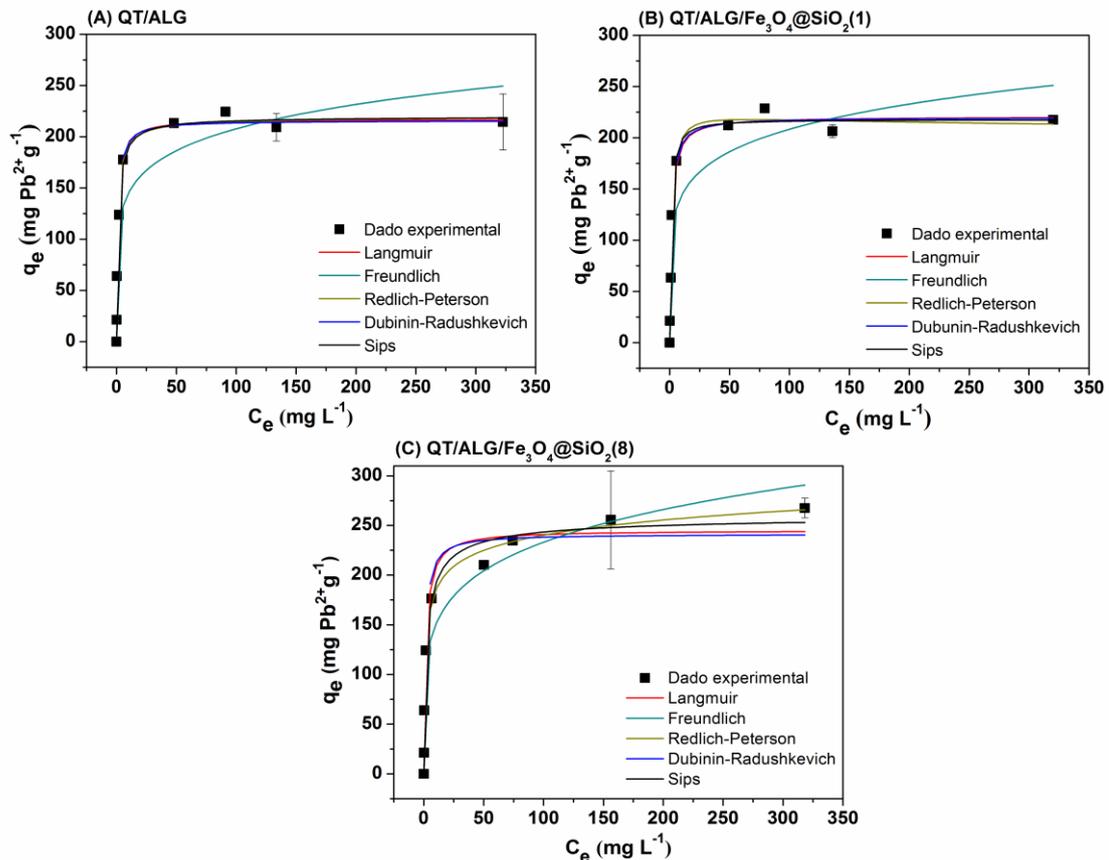


Figura 21: Isotermas de adsorção: QT/ALG (Fig. 21A), QT/ALG/Fe₃O₄@SiO₂(1) (Fig. 21B) e QT/ALG/Fe₃O₄@SiO₂(8) (Fig. 21C). Ajustes não-lineares dos modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Dubinin–Radushkevich e Sips. Condição experimental: 25 mg de sólido adsorvente, 30 mL da solução Pb entre 20 a 500 mg L⁻¹, 100 rpm, pH 4,2, 20 °C, 24 h.

O modelo de Redlich-Peterson foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, indicando R² de 0,9925, 0,9868 e 0,9922 para os adsorventes QT/ALG, QT/ALG/Fe₃O₄@SiO₂(1) e QT/ALG/Fe₃O₄@SiO₂(8), respectivamente. O modelo de Redlich-Peterson também apresentou os menores valores de Δq_e (Tabela 5).

Tabela 5. Parâmetros de equilíbrio dos modelos Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Dubinin-Radushkevich e Sips.

Amostras	Modelos isotérmicos				
	Langmuir	Freundlich	Redlich-Peterson	Dubinin-Radushkevich	Sips
QT/ALG	$q_m = 217,24$	$k_F = 101,11$	$a_{RP} = 187,26$	$q_m = 215,76$	$q_m = 239,32$
	$k_L = 0,81$	$n_f = 6,40$	$b_{RP} = 0,89$	$B_{DR} = 2,20 \times 10^{-4}$	$k_S = 0,35$
			$g = 0,99$	$E = 47,67$	$m_S = 0,85$
	$R^2 = 0,9446$	$R^2 = 0,8621$	$R^2 = 0,9925$	$R^2 = 0,9865$	$R^2 = 0,9937$
	$\Delta q_e = 2,04$	$\Delta q_e = 13,81$	$\Delta q_e = 2,21$	$\Delta q_e = 2,10$	$\Delta q_e = 2,15$
QT/ALG/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ (1)	$q_m = 220,68$	$k_F = 99,33$	$a_{RP} = 127,77$	$q_m = 219,99$	$q_m = 226,61$
	$k_L = 0,65$	$n_f = 6,22$	$b_{RP} = 0,51$	$B_{DR} = 2,80 \times 10^{-4}$	$k_S = 0,53$
			$g = 1,03$	$E = 42,26$	$m_S = 1,23$
	$R^2 = 0,9853$	$R^2 = 0,8564$	$R^2 = 0,9868$	$R^2 = 0,9795$	$R^2 = 0,9868$
	$\Delta q_e = 3,23$	$\Delta q_e = 13,51$	$\Delta q_e = 2,88$	$\Delta q_e = 3,02$	$\Delta q_e = 2,93$
QT/ALG/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ (8)	$q_m = 245,28$	$k_F = 95,83$	$a_{RP} = 221,64$	$q_m = 241,44$	$q_m = 174,00$
	$k_L = 0,55$	$n_f = 5,25$	$b_{RP} = 1,33$	$B_{DR} = 2,80 \times 10^{-4}$	$k_S = 2,02$
			$g = 0,92$	$E = 42,26$	$m_S = 0,59$
	$R^2 = 0,9744$	$R^2 = 0,9691$	$R^2 = 0,9922$	$R^2 = 0,9555$	$R^2 = 0,9827$
	$\Delta q_e = 6,13$	$\Delta q_e = 10,08$	$\Delta q_e = 2,65$	$\Delta q_e = 6,32$	$\Delta q_e = 4,76$

$q_m = \text{mg g}^{-1}$, $k_L = \text{mg}^{-1}$, $k_F = \text{mg g}^{-1}$, $k_S = \text{L mg}^{-1}$, $a_{RP} = \text{L mg}^{-1}$, $b_{RP} = \text{L g}^{-1}$, $B_{DR} = \text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$, $E = \text{kJ mol}^{-1}$, $\Delta q_e = \%$ (Tabela 2).

O modelo de Redlich-Peterson é usado para explicar processos de adsorção em superfícies heterogêneas e homogêneas, admitindo formação de monocamada e multicamadas (BRDAR et al., 2011; PEZOTI et al., 2016b; ROSTAMIAN et al., 2011). O parâmetro adimensional g apresentou valor próximo à unidade, indicando que o modelo de Redlich-Peterson adotou comportamento previsto pelo modelo de Langmuir (BRDAR et al., 2011; PEZOTI et al., 2016b). Estudos de adsorção com elevada concentração de adsorbato (20 a 500 mg L⁻¹; faixa de concentração avaliada neste estudo) preveem que o modelo de Sips se assemelhará ao modelo de Langmuir (FALLOU et al., 2016; PEZOTI et al., 2016a; ROSTAMIAN et al., 2011). Este resultado também foi previsto. A constante m_s do modelo de sips (a qual representa o índice de heterogeneidade) indicou valores próximos a unidade,

ratificando que o modelo de Langmuir prevaleceu sobre o de Freundlich (SHARIPOVA et al., 2016).

O modelo de Langmuir descreve processos de adsorção com formação de monocamadas em superfícies com número definido de sítios ativos, onde os mesmos possuem energia equivalente às espécies adsorvidas. Neste caso, o adsorbato não interage entre si, e cada sítio pode comportar apenas uma espécie de adsorbato (GHOSAL et al., 2017; PATHAK et al., 2015; PEZOTI et al., 2016b). A constante de Langmuir K_L está relacionada com a afinidade entre o conjunto adsorbato-adsorvente. Beads QT/ALG, QT/ALG/Fe₃O₄@SiO₂(1) e QT/ALG/Fe₃O₄@SiO₂(8) apresentaram valores k_L de 0,81, 0,65 e 0,55, respectivamente. Neste caso, o processo de adsorção foi favorável, pois os valores de k_L permaneceram na faixa de 0 a 1,0 (ERDOG et al., 2005; PATHAK et al., 2015). O modelo de Langmuir também prevê a capacidade máxima de remoção do adsorbato (q_m em mg g⁻¹; Tabela 6). Os resultados encontrados (Tabela 5) revelam que os materiais aqui relatados têm alta capacidade de adsorção, com valores de q_m variando de 217,24 a 245,28 mg g⁻¹. Estes resultados foram muito superiores quando comparados a outros materiais a base de QT/ALG já mencionados na literatura (Tabela 6).

Em todos os estudos de adsorção (dosagem, cinética, isoterma), os valores de q_m ficaram acima de 200 mg g⁻¹. Os materiais adsorventes não apresentaram diferenças significativas nos valores de q_e , possivelmente por causa do baixo valor de ZP (por volta de - 40 mV) das amostras em pH 4,2. Ao comparar o desempenho dos adsorventes descritos neste estudo com dados reportados na literatura, constatou-se a grande eficiência dos hidrogéis compósitos frente a outros agentes a base de QT, ALG e Fe₃O₄ já relatados na literatura (Tabela 6). Vale a pena destacar ainda o parâmetro de energia livre média (E) calculado a partir do modelo de Dubinin-Radushkevich, o qual apresentou valor superior a 42 kJ mol⁻¹ para todos os adsorventes testados (Tabela 5). Assim como previsto anteriormente, este fato ratificou a ocorrência do processo de quimiossorção (PEZOTI et al., 2016a).

Tabela 6. Comparação entre resultados de q_m obtidos neste estudo com dados relatados na literatura, envolvendo outros agentes adsorventes a base de QT e ALG e a remoção de íons Pb(II) de sistemas aquosos.

Hidrogel adsorventes	q_m (mg g ⁻¹)	pH	Massa (mg)	Referências
Beads QT/ALG (meio ácido)	224,41	4,2	25	Neste estudo
Beads QT/ALG/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ (1)	228,73	4,2	25	Neste estudo
Beads QT/ALG/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ (8)	234,77	4,2	25	Neste estudo
Beads QT/ALG (meio alcalino)	24,31	4,5	200	(NGAH et al., 2010)
Beads ALG/Ca(II)/Fe ₃ O ₄	100	4,7	150	(BÉE et al., 2011)
Hidrogel QT-co-MMB-co-PAA/Fe ₃ O ₄	88,94	5,5	100	(PAULINO et al., 2011a)
Beads QT/celulose	171,0	4,5	100	(ZHOU et al., 2014)
Compósito CHT/Montmorilonita	29,85	4,0	100	(TSAI et al., 2016)

2.4.4.4.1. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros de FTIR dos hidrogéis antes e após o processo de adsorção são apresentados na Figura 22. Observou-se a presença de uma banda em 1737 cm⁻¹, atribuída ao estiramento C=O de ácidos carboxílicos (AADIL et al., 2016). Este fato é explicado, uma vez que os hidrogéis foram formados em meio ácido. Com isso, mesmo após a lavagem dos hidrogéis, ainda deve existir grupos –COOH não ionizados na estrutura dos hidrogéis. Este fato pode ajudar a explicar a diminuição de pH de 5,2 para 4,2 no ensaio de adsorção em função do pH. Também, a existência desta banda indicou que QT e o ALG devem interagir via interação intermolecular do tipo ligação de hidrogênio na estrutura do hidrogel. Também não foi descartada a ocorrência de interação eletrostática entre os grupos –COO⁻ e -NH₃⁺, uma vez que o hidrogel foi lavado por meio do processo de diálise e o pH foi alterado durante tal processo. Este fato é corroborado pela ocorrência das bandas em 1633 e 1415 cm⁻¹ nos espectros de FTIR de todos os hidrogéis (LIM et al., 2017). Estas bandas se devem a presença das ligações C=O de amida e C=O de ânion

carboxilato (estiramento simétrico), respectivamente (AADIL et al., 2016; LIM et al., 2017; MARTINS et al., 2013). A banda 1633 cm^{-1} sofreu um deslocamento para 1599 cm^{-1} após o processo de adsorção, isso pode estar relacionado à formação do acetato de chumbo(II), pois

grupos -COO^- podem interagir eletrostaticamente com os íons Pb(II) (HADDOU et al., 2014; ZHOU et al., 2014). Este efeito confirma que o processo de adsorção correu por meio de quimissorção. A banda na região de 1038 cm^{-1} observada nos espectros de todos os hidrogéis, é atribuída ao estiramento das ligações C-O-C de éteres, presentes nas estruturas da QT e ALG (AADIL et al., 2016; LIM et al., 2017).

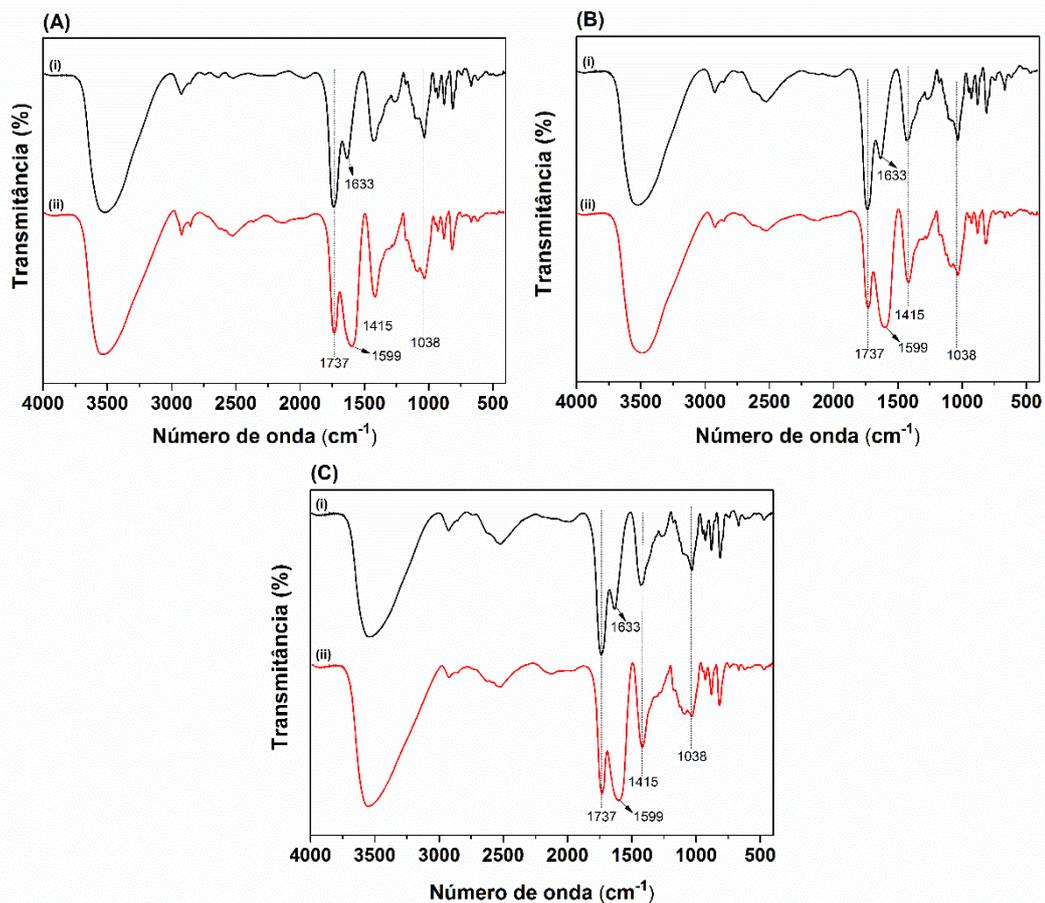


Figura 22: Espectros de FTIR dos hidrogéis QT/ALG (Figs. 22A(i) e 22A(ii)), QT/ALG/Fe₃O₄@SiO₂(1) (Figs. 22B(i) e 22B(ii)) e QT/ALG/Fe₃O₄@SiO₂(8) (Figs. 22C(i) e 22C(ii)), antes (i) e depois (ii) do processo de adsorção.

2.4.4.5. Potencial de recuperação

Ciclos de adsorção/dessorção foram realizados com o hidrogel magnético QT/ALG/Fe₃O₄@SiO₂(8). Inicialmente, a saturação do material (50 mg) foi mediada

com 60 mL de solução de Pb (338 mg L^{-1} e pH 4,2), mantendo o sistema em agitação (100 rpm) por 240 min a 20°C . No primeiro, segundo e terceiro ciclo foram adsorvidos 175,54, 162,38 e 144,16 mg L^{-1} de Pb(II), respectivamente (Tabela 7). Inicialmente, o processo de dessorção foi realizado, adicionando o hidrogel QT/ALG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2(8)$ em água ultrapura, seguindo com a aplicação de um campo magnético externo, conforme estudo realizado por PAULINO et al. (2011a). Porém não se observou dessorção nesta condição.

Tabela 7. Avaliação do potencial de reutilização do hidrogel QT/ALG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2(8)$.

Parâmetros	Primeiro ciclo	Segundo ciclo	Terceiro ciclo
C_{ads} (mg L^{-1})	175,54	162,38	144,16
Adsorção (%)	51,93	48,04	48,05
C_{des} (mg L^{-1})	140,62	121,13	94,73
Desorção (%)	80,11	75,38	65,29

C_{ad} e C_{des} se referem a concentração de Pb adsorvida e dessorvida em cada ciclo, respectivamente. Condição experimental: 50 mg de sólido adsorvente, 60 mL de Pb(II) a 338 mg L^{-1} , 240 min, 100 rpm, 20°C a pH 4,2.

Com isso, a dessorção dos íons Pb(II) foi viabilizada depositando 50 mg do sólido saturado com Pb(II) em HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ (60 mL). No primeiro, segundo e terceiro ciclo, foram dessorvidos 80,11, 75,38 e 65,29% do Pb(II) adsorvido, respectivamente. Estes resultados foram similares aos de outros agentes adsorventes descritos na literatura (JIANG et al., 2012; VIJAYALAKSHMI et al., 2017). Usando beads de QT/ALG/celulose, VIJAYALAKSHMI et al. (2017), obteve no segundo ciclo, dessorção de 65,10% dos íons Pb(II). Assim, o hidrogel QT/ALG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2(8)$ apresentou potencial de reutilização, mesmo após três ciclos de adsorção/dessorção (Tabela 7). No entanto, vale a pena destacar, que no primeiro ciclo, 19,89% dos íons Pb(II) não foram dessorvidos. Este resultado está em acordo com os dados reportados na secção do efeito de pH, uma vez que, mesmo em pH 0,7, o hidrogel QT/ALG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2(8)$ promoveu remoção de 14% dos íons Pb(II) em solução aquosa. Um campo magnético externo foi aplicado ao sistema para promover a separação do hidrogel da fase líquida.

2.4.4.6. Remoção de íons Pb(II) de efluente de bateria e caracterização do efluente

As propriedades físico-químicas do efluente (antes e após tratamento via processo de adsorção com os agentes adsorventes aqui descritos) foram comparadas com as normas de gerenciamento de efluentes previstas pelo CONAMA nº 430/2011 (Tabela 8). O pH do efluente (pH 3,8) está abaixo da faixa de pH prevista no CONAMA Nº 430/2011, que é entre 5,0 a 9,0. A concentração de íons Pb(II) determinada no efluente de bateria foi de 32,37 mg L⁻¹. Este valor está muito acima da concentração limite de 0,50 e 0,20 mg L⁻¹ estabelecidas pelo CONAMA nº 430/2011 e a agência EPA, respectivamente (INFORMATION et al., 1986). Sendo assim, o efluente não pode ser lançado em um corpo receptor, necessitando ser tratado. Outras propriedades que chamaram atenção foram a elevada condutividade elétrica do efluente (545,2 µS cm⁻¹), bem como a alta turbidez (73 NTU). Estes valores estão bem acima dos níveis estabelecidos pelo CONAMA nº 430/2011.

Os hidrogéis QT/ALG, QT/ALG/Fe₃O₄@SiO₂(1) e QT/ALG/Fe₃O₄@SiO₂(8) foram aplicados no efluente de bateria e a remoção de íons Pb(II) foi satisfatória, restando após o processo de adsorção, apenas a concentração de 0,53 mg L⁻¹ (remoção de 98,37%), 0,38 mg L⁻¹ (remoção de 98,86%) e 0,32 mg L⁻¹ (remoção de 99,04%), respectivamente (Tabela 8). Vale a pena destacar que a dosagem de 25 mg (0,833 g L⁻¹) foi utilizada neste estudo. Resultados semelhantes foram encontrados em outros trabalhos (JANG et al., 2008; ZHOU et al., 2016; ZHOU et al., 2014). Porém, ZHOU et al. (2016) necessitou-se utilizar 2,0 g de hidrogel a base de poli(ácido acrílico) como agente adsorvente, para remover 99,9% dos íons Pb(II) presente em um efluente industrial de fundição.

Desta forma, os sistemas adsorventes descritos neste trabalho, especialmente o hidrogel magnético QT/ALG/Fe₃O₄@SiO₂(8) foi capaz de remover 99,04% dos íons Pb(II) de um efluente de bateria na dosagem de 0,833 g L⁻¹, reduzindo a concentração do mesmo de 32,37 para 0,32 mg L⁻¹. Os hidrogéis também demonstraram eficiência para diminuir a turbidez do efluente. Inicialmente com 73 NTU, o mesmo indicou 1,9, 1,5 e 3,0 NTU após tratamento com os hidrogéis QT/ALG, QT/ALG/Fe₃O₄@SiO₂(1) e QT/ALG/Fe₃O₄@SiO₂(8), respectivamente. A Figura 23 apresenta imagem do efluente obtida antes e após o processo de adsorção com o hidrogel QT/ALG/Fe₃O₄@SiO₂(8). Após o tratamento o efluente apresentou-se límpido e a diminuição da turbidez foi nítida.

Tabela 8. Comparação das propriedades físico-químicas do efluente de bateria, antes e depois do processo de adsorção, com as normas exigidas pelo CONAMA nº 430/2011.

Parâmetros	Efluente	QT/ALG ^a	QT/ALG/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ (1) ^a	QT/ALG/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ (8) ^a	CONAMA
pH	3,8	3,8	3,8	3,8	5,0 – 9,0
[Pb(II)] (mg L ⁻¹)	32,37	0,53	0,38	0,32	<0,50
Cond. (µS cm ⁻¹)	545,2	592,2	573,6	561,0	<100
Turbidez (NTU)	73	1,9	1,5	3,0	<40

Todas as propriedades físico-químicas se referem à temperatura de 25°C.

^aPropriedades físico-químicas determinadas após tratar o efluente com os hidrogéis adsorventes.

Também, após tratamento com o hidrogel QT/ALG/Fe₃O₄@SiO₂(8), medidas de transmitância do efluente indicaram aumento de 82,3 para 98%. Este fato também indicou a redução da turbidez do efluente, após o tratamento com o hidrogel magnético. Por outro lado, a condutividade do efluente apresentou aumento após o processo de adsorção e o pH do efluente se manteve constante. Estes efeitos indicam que o mesmo não deve ser destinado a um corpo receptor, pois os valores de condutividade e pH não ficaram dentro das normas estabelecidas pelo CONAMA. A condutividade elétrica de uma suspensão do hidrogel QT/ALG/Fe₃O₄@SiO₂(8) (50 mg em 60 mL de água ultrapura a pH 4,2), apresentou valor de 37,08 µS cm⁻¹. O aumento de condutividade se deve a não neutralização dos hidrogéis no processo de lavagem. No entanto, os resultados apresentados nesta seção são muito importantes, uma vez que os hidrogéis promoveram significativa remoção dos íons Pb(II) no efluente e, também, promoveram significativa diminuição da turbidez. Estes resultados foram alcançados com apenas uma etapa de tratamento via processo de adsorção. Neste caso, outros processos comumente utilizados para tratar efluentes poderiam ser utilizados em conjunto com o processo de adsorção. Assim, as propriedades físico-químicas do efluente tratado poderiam apresentar-se abaixo dos níveis estabelecidos pelo CONAMA N° 430/2011 e agencia EPA.

Para que a concentração de íons Pb(II) no efluente esteja abaixo do limite estabelecido pelo EPA (0,20 mg L⁻¹) é necessário aumentar a dosagem do hidrogel no teste de adsorção para valores acima de 1,0 g L⁻¹. Além dos íons Pb(II), os hidrogéis compósitos devem ter propiciado remoção de outros contaminantes do

efluente (não avaliados), devido a significativa alteração das propriedades físico-químicas após os testes de adsorção. Neste sentido, destacamos que os hidrogéis propostos neste estudo são constituídos por polímeros abundantes de ocorrência natural na natureza. Os hidrogéis foram obtidos sem a presença de agentes reticulantes (geralmente) tóxicos (íons Ca, glutaraldeído, epícloridrina, genipin entre outros), comumente utilizados no preparo de hidrogéis a base de QT e ALG (SAMPATH et al., 2017; ZHENG et al., 2017).

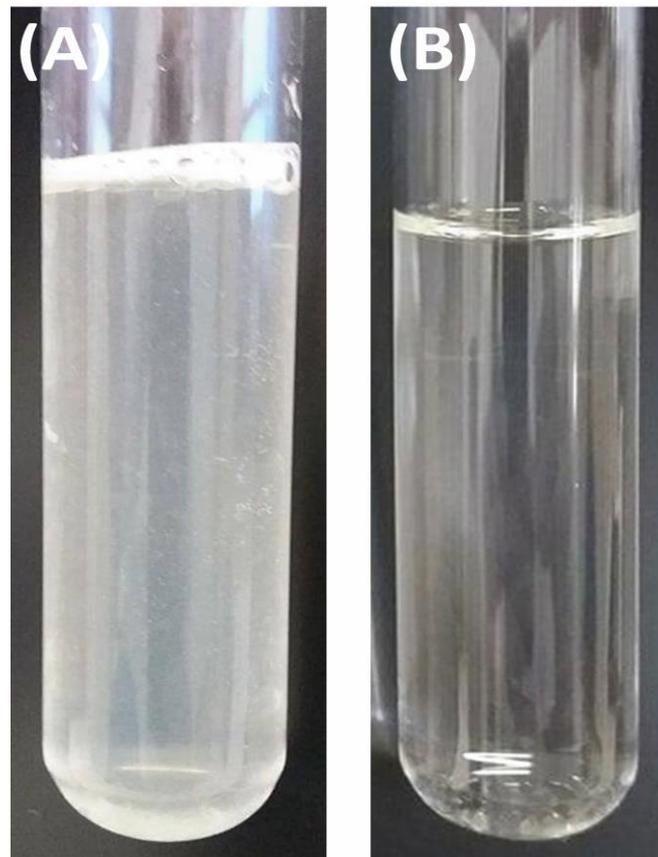


Figura 23: Foto digital do efluente antes (Fig. 23A) e após (Fig. 23B) o processo de adsorção na presença do hidrogel magnético QT/ALG/Fe₃O₄@SiO₂(8).

2.5. Conclusões

Este trabalho mostrou pela primeira vez que hidrogéis compostos a base de QT, ALG e Fe₃O₄@SiO₂ podem ser obtidos facilmente por meio do ajuste da força iônica da solução de QT. O sólido QT/ALG/Fe₃O₄@SiO₂(8) possui grande potencial para ser aplicado como agente adsorvente de íons Pb(II), pois possui potencial Zeta negativo em ampla faixa de pH (2,0 a 6,0), considerável potencial de recuperação, e

ainda, propriedade magnética. A aplicação de um campo magnético externo possibilitou a separação do hidrogel da fase líquida, minimizando a perda de massa do agente adsorvente nos testes de adsorção. Vale a pena destacar, que não há descrito na literatura um sistema com propriedades semelhantes ao proposto aqui. É a primeira vez que $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ são associadas à hidrogéis de QT/ALG (beads) para produção de agentes adsorventes magnéticos. De notar que as beads descritas neste estudo foram obtidas por meio de uma metodologia simples e inovadora, totalmente diferente daquelas reportadas na literatura. Os hidrogéis descritos neste estudo não apresentam em suas composições agentes tóxicos, tais como metais polivalentes ou compostos orgânicos comumente utilizados como agentes de reticulação de hidrogéis a base de QT e ALG.

Estudos de adsorção de íons Pb(II) indicaram que o mecanismo é governado por meio do processo de quimissorção, sendo o modelo cinético de Elovich o que melhor se ajustou aos dados experimentais. Dados de equilíbrio indicaram predominância dos modelos de Redlich-Peterson e Langmuir. A capacidade máxima de adsorção (q_m ; Tabela 5) foi superior a 220 mg g^{-1} para todos os agentes adsorventes investigados neste estudo. Quando comparado a sistemas adsorventes a base de QT, ALG e Fe_3O_4 já relatados na literatura, os hidrogéis compósitos apresentaram potencial superior para remover íons Pb(II) . De notar que os agentes adsorventes apresentaram renomado potencial para tratar efluentes de bateria, pois no geral, as propriedades físico-químicas do efluente após tratamento foram consideravelmente melhoradas. Este estudo retratou o uso de agentes adsorventes com elevada capacidade de remoção de espécies Pb(II) .

3. Referências

- AADIL, K. R.; PRAJAPATI, D.; JHA, H. Improvement of physico-chemical and functional properties of alginate film by Acacia lignin. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 10, p. 25–33, Dez./2016.
- ABDEL-TAWWAB, M.; EL-SAYED, G. O.; SHADY, S. H. Effect of dietary active charcoal supplementation on growth performance, biochemical and antioxidant responses, and resistance of Nile tilapia, *Oreochromis niloticus* (L.) to environmental heavy metals exposure. **Aquaculture**, v. 479, p. 17–24, Out./2017.
- AOUADA, F. A. **Síntese e caracterização de hidrogéis de poli(acrilamida) e metilcelulose para liberação controlada de pesticidas**. 2009. 141 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal de São Carlos, 2009.
- AZEVEDO, V. V. C.; CHAVES, S. A.; BEZERRA, D. C.; LIA FOOK, M. V.; COSTA, A. C. F. M. Quitina e Quitosana: aplicações como biomateriais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2, n. 3, p. 27–34, Dez./2007.
- BASU, M.; GUHA, A. K.; RAY, L. Adsorption of Lead on Cucumber Peel. **Journal of Cleaner Production**, v. 151, p. 603–615, Mai./2017.
- BAYRAMOGLU, G.; DOZ T.; OZALP V. C.; ARICA, M. Y.. Improvement stability and performance of invertase via immobilization on to silanized and polymer brush grafted magnetic nanoparticles. **Food Chemistry**, v. 221, p. 1442–1450, Abri./2017.
- BÉE, A.; TALBOT, D.; ABRAMSON, S.; DUPUIS, V. Magnetic alginate beads for Pb(II) ions removal from wastewater. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 362, n. 2, p. 486–492, Out./2011.
- BHATTACHARYYA, A.; MONDAL, D.; ROY, I.; SARKAR, G.; RANJANSAHA, N.; RANA, D.; GHOSH, T. K.; MANDAL, D.; CHAKRABORTY, M.; CHATTOPADHYAY, D. Studies of the kinetics and mechanism of the removal process of proflavine dye through adsorption by graphene oxide. **Journal of Molecular Liquids**, v. 230, p. 696–704, Mar./2017.
- BONKOVOSKI, L. C.; MARTINS, A. F.; BELLETTINI, I. C.; GARCIA, F. P.; NAKAMURA, C. V.; RUBIRA, A. F.; MUNIZ, E. C. Polyelectrolyte complexes of poly[(2-dimethylamino) ethyl methacrylate]/chondroitin sulfate obtained at different pHs: I. Preparation, characterization, cytotoxicity and controlled release of chondroitin sulfate. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 477, n. 1–2, p. 197–207, Dez./2014.
- BOSE-O'REILLY, S.; YABE J.; SCHUTZMEIER, P.; ERICSON, B.; CARAVANOS, J. Lead intoxicated children in Kabwe, Zambia. **Environmental Research**, Out./2017. MAKUMBA J.; SCHUTZMEIER, P.; ERICSON, B.; CARAVANOS, J. Lead intoxicated children in Kabwe, Zambia. **Environmental Research**, Out./2017.
- BRASIL. 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. **Diário Oficial da União República Federativa do Brasil**. Brasília - DF, 2011.
- BRATSKAYA, S.; SCHWARZ, S.; CHERVONETSKY, D. Comparative study of humic acids flocculation with chitosan hydrochloride and chitosan glutamate. **Water Research**, v. 38, n. 12, p. 2955–2961, Jul./2004.

BRDAR, M.; ŠĆIBAN, M.; TAKAČI, A.; DOŠENOVIĆ, T. Comparison of two and three parameters adsorption isotherm for Cr(VI) onto Kraft lignin. **Chemical Engineering Journal**, v. 183, p. 108–111, Fev./2011.

BUENO, P. V. A.; SOUZA, P. R.; FOLLMANN, H. D. M.; PEREIRA, A. G. B.; MARTINS, A. F.; RUBIRA A. F.; MUNIZ, E. C. N,N-Dimethyl chitosan/heparin polyelectrolyte complex vehicle for efficient heparin delivery. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 75, Abri./2015.

CARMONA-CARMONA, A. J.; PALOMINO-OVANDO, M. A.; HERNÁNDEZ-CRISTOBAL, O.; SÁNCHEZ-MORA, E.; TOLEDO-SOLANO, M. Synthesis and characterization of magnetic opal/Fe₃O₄ colloidal crystal. **Journal of Crystal Growth**, v. 462, p. 6–11, Dez./2017.

CAZETTA, A. L.; PEZOTI, O.; BEDIN, K. C.; SILVA, T. L.; PAESANO JUNIOR, A.; ASEFA, T.; ALMEIDA, V. C. Magnetic Activated Carbon Derived from Biomass Waste by Concurrent Synthesis: Efficient Adsorbent for Toxic Dyes. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 4, n. 3, p. 1058–1068, Set./2016.

CHAYID, M. A.; AHMED, M. J. Amoxicillin adsorption on microwave prepared activated carbon from *Arundo donax* Linn: Isotherms, kinetics, and thermodynamics studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 3, p. 1592–1601, Mai./2015.

CHENG, D.; PETERS, E. A. J. F.; KUIPERS, J. A. M. Performance study of heat and mass transfer in an adsorption process by numerical simulation. **Chemical Engineering Science**, v. 160, p. 335–345, mar./2017.

CORONA-HERNANDEZ, R. I.; ÁLVAREZ-PARRILLA, E.; LIZARDI-MENDOZA, J.; ISLAS-RUBIO, A. R.; LA ROSA, L. A. DE; WALL-MEDRANO, A. Structural stability and viability of microencapsulated probiotic bacteria: A review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 12, n. 6, p. 614–628, Out./2013.

CORSTENS, M. N.; BERTON-CARABIN, C. C.; ELICHIRY-ORTIZ, P. T.; HOL, K.; TROOST, F. J.; MASCLEE, A. A. M.; SCHROËN, K. Emulsion-alginate beads designed to control in vitro intestinal lipolysis: Towards appetite control. **Journal of Functional Foods**, v. 34, p. 319–328, Mai./2017.

CRINI, G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 30, n. 1, p. 38–70, Fev./2005.

CSUROS, M. CSUROS, C. **Environmental sampling and analysis for metals**. New York: Lewis Publishers, 2002.

DAVARCI, F.; TURAN, B.; PONCELET, D. The influence of solution viscosities and surface tension on calcium-alginate microbead formation using dripping technique. **Food Hydrocolloids**, v. 62, p. 119–127, Jan./2017.

DUBEY, R.; BAJPAI, J.; BAJPAI, A. K. Chitosan-alginate nanoparticles (CANPs) as potential nanosorbent for removal of Hg(II) ions. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 6, p. 32–44, Dez./2016.

DUBININ, M. M.; RADUSHKEVICH, L. V. The equation of the characteristic curve of activated charcoal. **Proceedings of the Academy of Sciences, Physical Chemistry Section**, v. 55, p. 331–337, 1947.

EPA. Protect Children, Protect Our Future. **Health Perspect - United States Environmental**

Protection Agency - EPA. EUA, v. 116, p. 1285–1293, 2008.

EPA. Basic Information about Lead in Drinking Water. **United States Environmental Protection Agency - EPA.** <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/basic-information-about-lead-drinking-water> (Acesso em Setembro, 2017).

ERDOG, S.; ONAL, Y.; AKMIL-BAAR, C.; BILMEZ-ERDEMOG, S.; SARICI- ZDEMIR, Ç.; KÖSEOG, E. Optimization of nickel adsorption from aqueous solution by using activated carbon prepared from waste apricot by chemical activation. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 5, p. 1324-1331, Dez./2005.

ESMAEILPOUR, M.; JAVIDI, J.; NOWROOZI DODEJI, F.; ABARGHOUI, M. M. Facile synthesis of 1-and 5-substituted 1H-tetrazoles catalyzed by recyclable ligand complex of copper(II) supported on superparamagnetic Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 393, p. 18–29, Nov./2014.

ETESAMI, H. Bacterial mediated alleviation of heavy metal stress and decreased accumulation of metals in plant tissues: Mechanisms and future prospects. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 175, p. 175-191, Jan./2018.

FACCHI, D. P.; DA CRUZ, J. A.; BONAFE, E. G.; PEREIRA, A. G.; FAJARDO, A. R.; VENTER, S. A.; MONTEIRO, J. P.; MUNIZ, E. C.; MARTINS, A. F. Polysaccharide-based materials associated with or coordinated to gold nanoparticles: Synthesis and medical application. **Current Medicinal Chemistry**, v. 24, n. 25, p. 2701 - 2735, 2017a.

FACCHI, D. P.; LIMA, A. C.; DE OLIVEIRA, J. H.; LAZARIN-BIDÓIA, D.; NAKAMURA, C. V.; CANESIN, E. A.; BONAFÉ, E. G.; MONTEIRO, J. P.; VISENTAINER, J. V.; MUNIZ, E. C.; MARTINS, A. F. Polyelectrolyte complexes based on alginate/tanfloc: Optimization, characterization and medical application. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 103, p. 129–138, Mai./2017b.

FACCHI, S. P.; SCARIOT, D. B.; BUENO, P. V. A.; SOUZA, P. R.; FIGUEIREDO, L. C.; FOLLMANN, H. D. M.; NUNES, C. S.; MONTEIRO, J. P.; BONAFÉ, E. G.; NAKAMURA, C. V.; MUNIZ, E. C.; MARTINS, A. F. Preparation and cytotoxicity of N-modified chitosan nanoparticles applied in curcumin delivery. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 87, Fev./2016.

FALLOU, H.; CIMETIÈRE, N.; GIRAUDET, S.; WOLBERT, D.; CLOIREC, P. L. Adsorption of pharmaceuticals onto activated carbon fiber cloths e Modeling and extrapolation of adsorption isotherms at very low concentrations. **Journal of Environmental Management**, v. 166, p. 544–555, Jan./2016.

FARHADI, S.; AMINI, M. M.; DUSEK, M.; KUCERAKOVA, M.; MAHMOUDI, F. A new nanohybrid material constructed from Keggin-type polyoxometalate and Cd(II) semicarbazone Schiff base complex with excellent adsorption properties for the removal of cationic dye pollutants. **Journal of Molecular Structure**, v. 1130, p. 592–602, Nov./2017.

FEBRIANTO, J.; KOSASIH, J.; SUNARSO, J.; JU, YI-H.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 3, p. 616-645, Mar./2009.

FEYZI, M.; NOROUZI, L. Preparation and kinetic study of magnetic Ca/Fe₃O₄@SiO₂ nanocatalysts for biodiesel production. **Renewable Energy**, v. 94, p. 579–586, Abri./2016.

FOLLMANN, H. D. M.; MARTINS, A. F.; NOBRE, T. M.; BRESOLIN, J. D.; CELLET, T. S. P.; VALDERRAMA, P.; CORREA, D. S.; MUNIZ, E. C.; OLIVEIRA, O. N. Extent of shielding by

counterions determines the bactericidal activity of N,N,N-trimethyl chitosan salts. **Carbohydrate Polymers**, v. 137, p. 418-425, Fev./2016.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, p. 2-10, Jan./2010.

FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 57, p. 385–471, 1906.

GACESA, P. Alginates. **Carbohydrate Polymers**, v. 8, n. 3, p. 161–182, Nov./1988.

GHOSAL, P. S.; GUPTA, A. K. Determination of thermodynamic parameters from Langmuir isotherm constant-revisited. **Journal of Molecular Liquids**, v. 225, p. 137–146, Jan./2017.

GIONA, R. M; BAIL, A. Editado por Andreoli, C. V. e Carneiro, C. **Tecnologias potenciais para o saneamento: produto da integração universidade – empresa. Capítulo 6: Utilização de nanopartículas magnéticas para remoção seletiva de poluentes contidos em águas superficiais e subterrâneas**. 2 ed., Curitiba; Companhia de Saneamento do Paraná - SANEPAR, 2015.

GUILHERME, M. R.; AOUADA, F. A.; FAJARDO, A. R.; MARTINS, A. F.; PAULINO, A. T.; DAVI, M. F. T.; RUBIRA, A. F.; MUNIZ, E. C. Superabsorbent hydrogels based on polysaccharides for application in agriculture as soil conditioner and nutrient carrier: A review. **European Polymer Journal**, v. 72, p. 365-385, Nov./2015.

GUIMARÃES, A. T. B.; FERREIRA, R. DE O.; RABELO, L. M.; SILVA, B. C.; SOUZA, J. M. DE; SILVA, W. A. M. DA; MENEZES, I. P. P. DE; RODRIGUES, A. S. DE L.; VAZ, B. G.; COSTA, D. R. DE O.; PEREIRA, I.; SILVA, A. R. DA; MALAFAIA, G. The C57BL/6J mice offspring originated from a parental generation exposed to tannery effluents shows object recognition deficits. **Chemosphere**, v. 164, p. 593–602, Dez./2016.

GUINESI, L. S.; CAVALHEIRO, É. T. G. The use of DSC curves to determine the acetylation degree of chitin/chitosan samples. **Thermochimica Acta**, v. 444, n. 2, p. 128–133, Mai./2006.

GUPTA, V. K.; NAYAK, A. Cadmium removal and recovery from aqueous solutions by novel adsorbents prepared from orange peel and Fe₂O₃ nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, v. 180, p. 81–90, Jan./2012.

GUPTA, S. S.; BHATTACHARYYA, K. G. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 162, n. 1–2, p. 39–58, Fev./2011.

HADDOU, N.; GHEZZAR, M. R.; ABDELMALEK, F.; OGNIER, S.; MARTEL, M.; ADDOU, A. Plasmacatalytic removal of lead acetate assisted by precipitation. **Chemosphere**, v. 107, p. 304–310, Jul./2014.

HAN, N.; WANG, Y.; BAI, J.; LIU, J.; WANG, Y.; GAO, Y.; JIANG, T.; KANG, W.; WANG, S. Facile synthesis of the lipid bilayer coated mesoporous silica nanocomposites and their application in drug delivery. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 219, p. 209–217, Ago./2016.

HASAN, Z.; JHUNG, S.H. Removal of hazardous organics from water using metal-organic frameworks (MOFs): Plausible mechanisms for selective adsorptions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 283, p. 329-339, Fev./2015.

HAUFE, S.; BOHRISCH, J.; SCHWARZ, D.; BRATSKAYA, S. Y.; STEINBACH, C.; SCHWARZ, S. Flocculation efficiency of reacylated water soluble chitosan versus commercial chitosan. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 532, p. 222–227, Nov./2017.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451–465, Jul./1999.

HO, Y. S.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. **Water Research**, v. 34, n. 3, p. 735–742, Fev./2000.

HO, Y. S.; WASE, D. A. J.; FORSTER, C. F. Adsorption of divalent copper ions from aqueous solution by sphagnum moss peat. **Process Safety and Environmental Protection: Transactions of the Institution of Chemical Engineers, Part B**, v. 72, p. 185–194, Ago./1994.

HOFFMAN, A. S. Hydrogels for biomedical applications. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 54, n. 1, p. 3–12, Jan./2002.

HONG, H. J.; JEONG, H. S.; KIM, B. G.; HONG, J.; PARK, I. S.; RYU, T.; CHUNG, K. S.; KIM, H.; RYU, J. Highly stable and magnetically separable alginate/Fe₃O₄ composite for the removal of strontium (Sr) from seawater. **Chemosphere**, v. 165, p. 231–238, Dez./2016.

HUANG, Z.; WU, Q.; LIU, S.; LIU, T.; ZHANG, B. A novel biodegradable β -cyclodextrin-based hydrogel for the removal of heavy metal ions. **Carbohydrate Polymers**, v. 97, n. 2, p. 496–501, Mai./2013.

INFORMATION, P. et al. (EPA) Environmental Protection Question regarding this notice may be addressed to Mr. Ernst P. Hall at (202) 382-7126. v. 51, n. 167, p. 30814–30817, 1986.

INYANG, H. I.; ONWAWOMA, A.; BAE, S. The Elovich equation as a predictor of lead and cadmium sorption rates on contaminant barrier minerals. **Soil & Tillage Research**, v. 155, p. 124–132, Jan./2016.

JANG, S. H.; JEONG, Y. G.; MIN, B. G.; LYOO, W. S.; LEE, S. C. Preparation and lead ion removal property of hydroxyapatite/polyacrylamide composite hydrogels. **Journal of Hazardous Materials**, v. 159, p. 294–299, Fev./2008.

JIANG, N.; XU, Y.; DAI, Y.; LUO, W.; DAI, L. Polyaniline nanofibers assembled on alginate microsphere for Cu²⁺ and Pb²⁺ uptake. **Journal of Hazardous Materials**, v. 215–216, n. 216, p. 17–24, Mai./2012.

JUANG, R.-S.; CHEN, M.-L. Application of the Elovich Equation to the Kinetics of Metal Sorption with Solvent-Impregnated Resins. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 36, n. 3, p. 813–820, Mar./1997.

KAYA, M.; MUJTABA, M.; EHRLICH, H.; SALABERRIA, A. M.; BARAN, T.; AMEMIYA, C. T.; GALLI, R.; AKYUZ, L.; SARGIN, I.; LABIDI, J. On chemistry of γ -chitin. **Carbohydrate Polymers**, v. 176, p. 177–186, Nov./2017.

KAYGUSUZ, H.; EVINGUR A. G.; PEKCAN, O.; KLITZING, V. R.; ERIM, B. F. Surfactant and metal ion effects on the mechanical properties of alginate hydrogels. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 92, p. 220–224, Jul./2016.

KHAN, M.; LO, I. M. C. Removal of ionizable aromatic pollutants from contaminated water using nano γ -Fe₂O₃ based magnetic cationic hydrogel: Sorptive performance, magnetic

- separation and reusability. **Journal of Hazardous Materials**, v. 322, p. 195–204, Jan./2017.
- KIM, K.; JU, H.; KIM, J. Surface modification of BN/Fe₃O₄ hybrid particle to enhance interfacial affinity for high thermal conductive material. **Polymer**, v. 91, p. 74–80, Mar./2016.
- KUBOTA, N.; TATSUMOTO, N.; SANO, T.; TOYA, K. A simple preparation of half N-acetylated chitosan highly soluble in water and aqueous organic solvents. **Carbohydrate Research**, v. 324, n. 4, p. 268–274, Mar./2000.
- KUMAR, I. A.; VISWANATHAN, N. Fabrication of metal ions cross-linked alginate assisted biocomposite beads for selective phosphate removal. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 2, p. 1438–1446, Abr./2017.
- KUMAR, P. S.; RAMALINGAM, C.; NIRANJANAA, M.; VIJAYALAKSHMI, P.; SIVANESAN, S. Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. **Desalination**, v. 261, n. 1–2, p. 52–60, Out./2010.
- SENTHAMARAI, C.; NIRANJANAA, M.; VIJAYALAKSHMI, P.; SIVANESAN, S. Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. **Desalination**, v. 261, n. 1–2, p. 52–60, Out./2010.
- LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. **Handlingar**, v. 24, p. 1–39, 1898.
- LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 38, n. 11, p. 2221–2295, 1916.
- LEE, S.-T.; MI, F. L.; SHEN, Y. J.; SHYU, S. S.. Equilibrium and kinetic studies of copper(II) ion uptake by chitosan-tripolyphosphate chelating resin. **Polymer**, v. 42, n. 5, p. 1879–1892, Mar./2001.
- LEVIN, R.; BROWN, M. J.; KASHTOCK, M. E.; JACOBS, D. E.; WHELAN, E. A.; RODMAN, J.; SCHOCK, M. R.; PADILLA, A.; SINKS, T. Lead exposures in U.S. children, 2008: Implications for prevention. **Environmental Health Perspectives**, v. 116, n. 10, p. 1285–1293, Mai./2008.
- LIM, G.-P.; AHMAD, M. S. Development of Ca-alginate-chitosan microcapsules for encapsulation and controlled release of imidacloprid to control dengue outbreaks. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 56, p. 382–393, Dez./2017.
- LIU, P.; ZHAO, X. Facile preparation of well-defined near-monodisperse chitosan/sodium alginate polyelectrolyte complex nanoparticles (CS/SAL NPs) via ionotropic gelification: A suitable technique for drug delivery systems. **Biotechnology Journal**, v. 8, n. 7, p. 847–854, Abri./2013.
- MAHDAVINIA, G. R.; MOSALLANEZHAD, A.; SOLEYMANI, M.; SABZI, M. Magnetic- and pH-responsive κ-carrageenan/chitosan complexes for controlled release of methotrexate anticancer drug. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 97, p. 209–217, Abr./2017.
- MARTINS, A. F. **Preparo, caracterização e estudos das propriedades físico-químicas de complexos polieletrólitos de N,N,N-trimetilquitosana/heparina obtidos em diferentes pHs para uso em liberação controlada de heparina**. 2011. 88 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Maringá, 2011.

MARTINS, A. F.; PIAI, J. F.; SCHUQUEL, I. T. A.; RUBIRA, A. F.; MUNIZ, E. C. Polyelectrolyte complexes of chitosan/heparin and N,N,N-trimethyl chitosan/heparin obtained at different pH: I. Preparation, characterization, and controlled release of heparin. **Colloid and Polymer Science**, v. 289, n. 10, p. 1133–1144, Jul./2011.

MARTINS, A. F.; BUENO, P. V. A.; ALMEIDA, E. A. M. S.; RODRIGUES, F. H. A.; RUBIRA, A. F.; MUNIZ, E. C. Characterization of N-trimethyl chitosan/alginate complexes and curcumin release. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 57, p. 174-184, Jun./2013.

MARTINS, A. F.; FACCHI, S. P.; MONTEIRO, J. P.; NOCCHI, S. R.; SILVA, C. T. P.; NAKAMURA, C. V.; GIROTTO, E. M.; RUBIRA, A. F.; MUNIZ, E. C. Preparation and cytotoxicity of N,N,N-trimethyl chitosan/alginate beads containing gold nanoparticles. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 72, p. 466-471, Jan./2015a.

MARTINS, A. F.; FACCHI, S. P.; FOLLMANN, H. D.M.; GEROLA, A. P.; RUBIRA, A. F.; MUNIZ, E. C. Shielding effect of “surface ion pairs” on physicochemical and bactericidal properties of N,N,N-trimethyl chitosan salts. **Carbohydrate Research**, v. 402, p. 252-260, Jan./2015b.

MEHDINIA, A.; SHEGEFTI, S.; SHEMIRANI, F. Removal of Lead(II), Copper(II) and Zinc(II) Ions from Aqueous Solutions Using Magnetic Amine-Functionalized Mesoporous Silica Nanocomposites. **Article J. Braz. Chem. Soc**, v. 26, n. 11, p. 2249–2257, Nov./2015.

MENDOZA-MARÍN, C.; OSORIO, P.; BENÍTEZ, N. Decontamination of industrial wastewater from sugarcane crops by combining solar photo-Fenton and biological treatments. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, n. 3, p. 851–855, Jan./2010.

MERTEN, G. H.; MINELLA, J. P. Qualidade da água em bacias hidrográficas rurais: um desafio atual para a sobrevivência futura. **Agroecologia e desenvolvimento rural sustentável**, v. 3, n. 4, p. 33-38, Dez./2002.

MOHAMED, R. R.; ELELLA, M. H. A.; SABAA, M. W. Cytotoxicity and metal ions removal using antibacterial biodegradable hydrogels based on N-quaternized chitosan/poly(acrylic acid). **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 98, p. 302–313, Mai./2017.

MOURA, C. M. DE; MUSZINSKI, P.; SCHMIDT, C.; ALMEIDA, J.; PINTO, L. Quitina e quitosana produzidas a partir de resíduos de camarão e siri: avaliação do processo em escala piloto. **VETOR - Revista de Ciências Exatas e Engenharias**, v. 16, n. 1, p. 37–45, 2007.

MOUSA, N. E.; SIMONESCU, C. M.; PĂTESCU, R. E.; ONOSE, C.; TARDEI, C.; CULIȚĂ, D. C.; OPREA, O.; PATROI, D.; LAVRIC, V. Pb²⁺ removal from aqueous synthetic solutions by calcium alginate and chitosan coated calcium alginate. **Reactive and Functional Polymers**, v. 109, p. 137–150, Nov./2016.

NASCIMENTO, R. F. do; LIMA, A. C. A. de; VIDAL, C. B.; MELO, D. de Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NEBAGHE, K.C.; BOUNDATI, Y. E.; ZIAT, K.; NAJI, A.; RGHIOUI, L.; SAIDI, M. Comparison of linear and non-linear method for determination of optimum equilibrium isotherm for adsorption of copper(II) onto treated Martil sand. **Fluid Phase Equilibria**, v. 430, p. 188–194, Dez./2016.

NEUFELD, L.; BIANCO-PELED, H. Pectin–chitosan physical hydrogels as potential drug

delivery vehicles. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 101, p. 852–861, Ago./2017.

NGAH, W. S. W.; FATINATHAN, S. Pb(II) biosorption using chitosan and chitosan derivatives beads: Equilibrium, ion exchange and mechanism studies. **Journal of Environmental Sciences**, v. 22, n. 3, p. 338–346, 2010.

NUNES, C. S.; RUFATO, K. B.; SOUZA, P. R.; ALMEIDA, E. A. M. S. DE; M. J. V. DA, SILVA; SCARIOT, D. B.; NAKAMURA, C. V.; ROSA, F. A.; MARTINS, A. F.; MUNIZ, E. C. Chitosan/chondroitin sulfate hydrogels prepared in [Hmim][HSO₄] ionic liquid. **Carbohydrate Polymers**, v. 170, p. 99–106, Ago./2017.

PATHAK, P. D.; MANDAVGANE, S. A. Preparation and characterization of raw and carbon from banana peel by microwave activation: Application in citric acid adsorption. **Biochemical Pharmacology**, v. 3, n. 4, p. 2435–2447, Dez./2015.

PAULINO, A. T.; BELFIORE, L. A.; KUBOTA, L. T.; MUNIZ, E. C.; ALMEIDA, V. C.; TAMBOURGI, E. B. Effect of magnetite on the adsorption behavior of Pb(II), Cd(II), and Cu(II) in chitosan-based hydrogels. **Desalination**, v. 275, n. 1–3, p. 187–196, Mar./2011a.

PAULINO, A. T.; BELFIORE, L. A.; KUBOTA, L. T.; MUNIZ, E. C.; TAMBOURGI, E. B. Efficiency of hydrogels based on natural polysaccharides in the removal of Cd²⁺ ions from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, n. 1, p. 68–76, Mar./2011b.

PEZOTI, O.; CAZETTA, A. L.; BEDIN, K. C.; SOUZA, L. S.; SOUZA, R. P.; MELO, S. R.; ALMEIDA, V. C. Percolation as new method of preparation of modified biosorbents for pollutants removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 1305–1314, Jan./2016a.

PEZOTI, O.; CAZETTA, A. L.; BEDIN, K. C.; SOUZA, L. S.; MARTINS, A. C.; SILVA, T. L.; SANTOS, O. O. Jr.; VISENTAINER, J. V.; ALMEIDA, V. C. NaOH-activated carbon of high surface area produced from guava seeds as a high-efficiency adsorbent for amoxicillin removal: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 288, p. 778–788, Mar./2016b.

PHYSICS, A. **Physical chemistry of polyelectrolyte solutions**. v. 158, Mitsuru Nagasawa - Wiley, 2015.

PUTRO, J. N.; KURNIAWAN, A.; ISMADJI, S.; JU, Y-H. Nanocellulose based biosorbents for wastewater treatment: Study of isotherm, kinetic, thermodynamic and reusability. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, v. 8, p. 134-149, Dez./2017.

QIN, Y. Alginate fibers: an overview of the production processes and applications in wound management. **Polymer international**, v. 57, p. 171–180, Mai./2008.

RAFATI, L.; EHRAMPOUSH, M. H.; RAFATI, A. A.; MOKHTARI, M.; MAHVI, A. H. Modeling of adsorption kinetic and equilibrium isotherms of naproxen onto functionalized nano-clay composite adsorbent. **Journal of Molecular Liquids**, v. 224, p. 832–841, Dez./2016.

RAHMAWATI, R.; PERMANA, M. G.; HARISON, B.; NUGRAHA; YULIARTO, B.; SUYATMAN; KURNIADI, D. Optimization of Frequency and Stirring Rate for Synthesis of Magnetite (Fe₃O₄) Nanoparticles by Using Coprecipitation- Ultrasonic Irradiation Methods. **Procedia Engineering**, v. 170, p. 55–59, 2017.

REDLICH, O.; Peterson, D. L. A useful adsorption isotherm. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 63, p. 1024–1026, 1959.

RINAUDO, M. Biomaterials based on a natural polysaccharide: alginate. **TIP**, v. 17, n. 1, p. 92–96, Jun./2014.

ROSTAMIAN, R.; NAJAFI, M.; RAFATI, A. A. Synthesis and characterization of thiol-functionalized silica nano hollow sphere as a novel adsorbent for removal of poisonous heavy metal ions from water: Kinetics, isotherms and error analysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, p. 1004–1011, Jul./2011.

SAMPATH, U. G. T. M.; CHING, Y. C.; CHUAH, C. H.; SINGH, R.; LIN, P.-C. Preparation and characterization of nanocellulose reinforced semi-interpenetrating polymer network of chitosan hydrogel. **Cellulose**, v. 24, n. 5, p. 2215–2228, 2017.

SCARLAT, N.; MOTOLA, V.; DALLEMAND, J. F.; MONFORTI-FERRARIO, F.; MOFOR, L. Evaluation of energy potential of Municipal Solid Waste from African urban areas. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 1269–1286, Jun./2015.

SHARIPOVA, A. A.; AIDAROVA, S. B.; BEKTURGANOVA, N. Y.; TLEUOVA, A.; KERIMKULOVA, M.; YESSIMOVA, O.; KAIRALIYEVA, T.; LYGINA, O.; LYUBCHIK, S.; MILLER, R. Triclosan adsorption from model system by mineral sorbent diatomite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 532, p. 97-101, Nov./2016.

ŠIMKOVIC, I.; LASZLO, J. A.; THOMPSON, A. R. Preparation of a weakly basic ion exchanger by crosslinking starch with epichlorohydrin in the presence of NH_4OH . **Carbohydrate Polymers**, v. 30, n. 1, p. 25–30, Mai./1996.

SIMONIN, J. P. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. **Chemical Engineering Journal**, v. 300, p. 254–263, Set./2016.

SIPS, R. Combined form of Langmuir and Freundlich equations. **Journal of Chemical Physics**, v. 16, p. 490–495, 1948.

SPYROGIANNI, A.; HERRMANN, I. K.; KEEVEND, K.; PRATSINIS, S. E.; WEGNER, K. The silanol content and in vitro cytolytic activity of flame-made silica. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 507, p. 95–106, Dez./2017.

TAYLOR, H. A.; THON, N. Kinetics of Chemisorption. **Journal of the American Chemical Society**, v. 74, n. 16, p. 4169–4173, Ago./1952.

TOMBÁČZ, E.; SZEKERES, M. Surface charge heterogeneity of kaolinite in aqueous suspension in comparison with montmorillonite. **Applied Clay Science**, v. 34, n. 1–4, p. 105–124, Out./2006.

TOZINI, D.; FORTI, M.; GARGANO, P.; ALONSO, P. R.; RUBIOLO, G. H. Charge Difference Calculation in $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ Interfaces from DFT Results. **Procedia Materials Science**, v. 9, p. 612–618, Jan./2015.

TRAFFANO-SCHIFFO, M. V.; CASTRO-GIRALDEZ, M.; FITO, P. J.; SANTAGAPITA, P. R. Encapsulation of lactase in Ca(II) -alginate beads: Effect of stabilizers and drying methods. **Food Research International**, v. 100, n. li, p. 296–303, Jul./2017.

TSAI, W. C.; Ibarra-Buscato, S.; KAN, C.-C.; FUTALAN, C. M.; DALIDA, M. L. P.; WAN, M.-W. Removal of copper, nickel, lead, and zinc using chitosan-coated montmorillonite beads in single- and multi-metal system. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 21, p. 9799–

9812, 2016.

ÜÇER, A.; UYANIK, A.; AYGÜN, Ş. F. Adsorption of Cu(II), Cd(II), Zn(II), Mn(II) and Fe(III) ions by tannic acid immobilised activated carbon. **Separation and Purification Technology**, v. 47, n. 3, p. 113–118, Jan./2006.

VERGILI, I.; GÖNDER, Z.B.; KAYA, Y.; GÜRDAĞ, G.; ÇAVUŞ, S. Sorption of Pb (II) from battery industry wastewater using a weak acid cation exchange resin. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 107, p. 498–507, Mar./2017.

VIJAYALAKSHMI, K.; DEV, B. M.; LATHA, S.; GOMATHI, T.; SUDHA, P. N.; VENKATESAN, J.; ANIL, S. Batch adsorption and desorption studies on the removal of lead (II) from aqueous solution using nanochitosan/sodium alginate/microcrystalline cellulose beads. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 104, p. 1483-1494, Nov./2017.

VOLESKY, B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. **Hydrometallurgy**, v. 59, n. 2–3, p. 203–216, Fev./2001.

VOO, W. P.; OOI, C.-W.; ISLAM, A.; TEY, B.-T.; CHAN, E.-S. Calcium alginate hydrogel beads with high stiffness and extended dissolution behaviour. **European Polymer Journal**, v. 75, p. 343–353, Fev./2016.

WANG, C.; Rong, Z.; Wang, J.; Jiang, N.; Pang, Y.; Xiao, R.; Wang, S. Seed-mediated synthesis of high-performance silver-coated magnetic nanoparticles and their use as effective SERS substrates. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 506, p. 393–401, Out./2016.

WANG, C.; BOITHIAS, L.; NING, Z.; HAN, Y.; SAUVAGE, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J.-M.; KURAMOCHI, K.; HATANO, R. Comparison of Langmuir and Freundlich adsorption equations within the SWAT-K model for assessing potassium environmental losses at basin scale. **Agricultural Water Management**, v. 180, p. 205–211, Jan./2017.

WANG, J.; ZHENG, S.; SHAO, Y.; LIU, J.; XU, Z.; ZHU, D. Amino-functionalized Fe₃O₄@SiO₂ core-shell magnetic nanomaterial as a novel adsorbent for aqueous heavy metals removal. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 349, n. 1, p. 293-299, Set./2010.

WONG, E.; LIU, S.; RETTIG, S.; ORVIG, C. Gallium and Indium Complexes of Hexadentate Ligands Containing Pendant Pyridyl and Phenolate Groups. **Inorganic Chemistry**, v. 34, n. 11, p. 3057–3064, 1995.

WU, F.-C.; TSENG, R.-L.; JUANG, R.-S. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 150, n. 2-3, p. 366–373, Ago./2009.

WU, J.; KIM, H. Impacts of road salts on leaching behavior of lead contaminated soil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 324, p. 291–297, Fev./2017.

WU, Y.; MING, Z.; YANG, S.; FAN, Y.; FANG, P.; SHA, H.; CHA, L. Adsorption of hexavalent chromium onto Bamboo Charcoal grafted by Cu²⁺-N-aminopropylsilane complexes: Optimization, kinetic, and isotherm studies. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 46, p. 222–233, Fev./2017.

YI, X.; HE, J.; GUO, Y.; HAN, Z.; YANG, M.; JIN, J.; GU, J.; OU, M.; XU, X. Encapsulating Fe₃O₄ into calcium alginate coated chitosan hydrochloride hydrogel beads for removal of Cu(II) and U(VI) from aqueous solutions. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 147,

p. 699–707, Jan./2018.

ZHANG, J.; DONG, S.; ZHANG, X.; ZHU, S.; ZHOU, D.; CRITTENDEN, J. C. Photocatalytic removal organic matter and bacteria simultaneously from real WWTP effluent with power generation concomitantly: Using an Er–Al–ZnO photo-anode. **Separation and Purification Technology**, v. 191, p. 101–107, Jan./2018a.

ZHANG, L.; MA, Y.; PAN, X.; CHEN, S.; ZHUANG, H.; WANG, S. A composite hydrogel of chitosan/heparin/poly (γ -glutamic acid) loaded with superoxide dismutase for wound healing. **Carbohydrate Polymers**, v. 180, p. 168–174, Jan./2018b.

ZHAO, X.; SHI, Y.; WANG, T.; CAI, Y.; JIANG, G. Preparation of silica-magnetite nanoparticle mixed hemimicelle sorbents for extraction of several typical phenolic compounds from environmental water samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1188, n. 2, p. 140–147, Abri./2008.

ZHENG, B.; ZHANG, Z.; CHEN, F.; LUO, X.; MCCLEMENTS, D. J. Impact of delivery system type on curcumin stability: Comparison of curcumin degradation in aqueous solutions, emulsions, and hydrogel beads. **Food Hydrocolloids**, v. 71, p. 187-197, Out./2017.

ZHIJIANG, W. C. X.; BING, Z.; CHAO, W. Synthesis, surface modification, and biolabeling with aptamer of $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ magnetic nanoparticles. **Nanoscience and Nanotechnology Letters**, v. 8, n. 12, p. 1061–1066, Dez./2016.

ZHOU, G.; LUO, J.; LIU, C.; CHU, L.; MA, J.; TANG, Y.; ZENG, Z.; LUO, S. A highly efficient polyampholyte hydrogel sorbent based fixed-bed process for heavy metal removal in actual industrial effluent. **Water Research**, v. 89, p. 151–160, Fev./2016.

ZHOU, Y.; FU, S.; ZHANG, L.; ZHAN, H.; LEVIT, M. V. Use of carboxylated cellulose nanofibrils-filled magnetic chitosan hydrogel beads as adsorbents for Pb(II). **Carbohydrate Polymers**, v. 101, n. 1, p. 75–82, Jan./2014.