

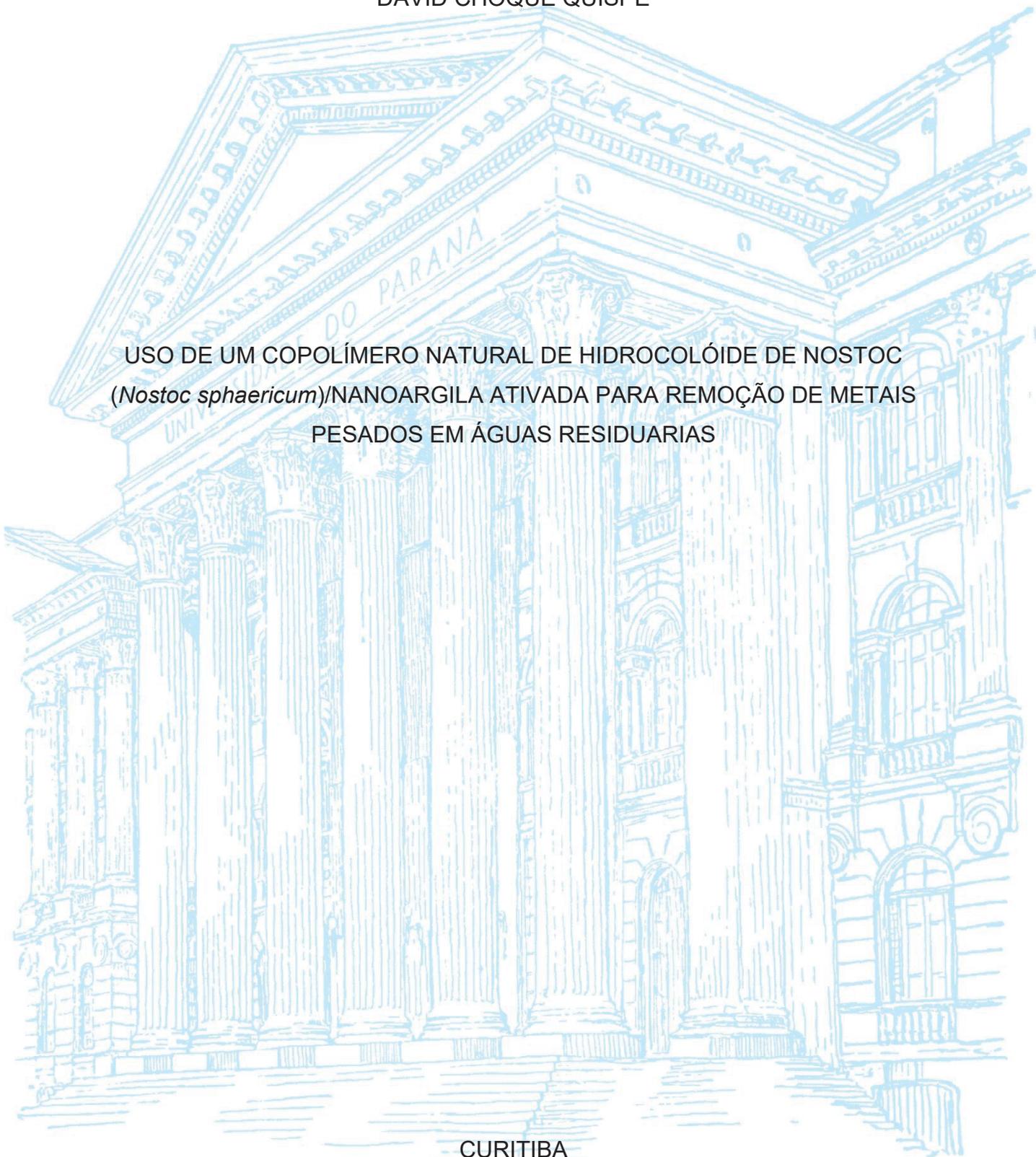
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

DAVID CHOQUE QUISPE

USO DE UM COPOLÍMERO NATURAL DE HIDROCOLÓIDE DE NOSTOC  
(*Nostoc sphaericum*)/NANOARGILA ATIVADA PARA REMOÇÃO DE METAIS  
PESADOS EM ÁGUAS RESIDUARIAS

CURITIBA

2024



DAVID CHOQUE QUISPE

USO DE UM COPOLÍMERO NATURAL DE HIDROCOLÓIDE DE NOSTOC  
(*Nostoc sphaericum*)/NANOARGILA ATIVADA PARA REMOÇÃO DE METAIS  
PESADOS EM ÁGUAS RESIDUARIAS

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Sandro José Froehner

Coorientador: Prof. Dr. Cristovão Vicente Scapulatempo  
Fernandes

CURITIBA

2024

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Quispe, David Choque

Uso de um copolímero natural de Hidrocolóide de Nostoc (Nostoc sphaericum)/nanoargila ativada para remoção de metais pesados em águas residuárias / David Choque Quispe. – Curitiba, 2024.

1 recurso on-line : PDF.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental.

Orientador: Sandro José Froehner

Coorientador: Cristovão Vicente Scapulatempo Fernandes

1. Argila. 2. Copolímeros. 3. Metais pesados. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental. III. Froehner, Sandro José. IV. Fernandes, Cristovão Vicente Scapulatempo. V. Título.

Bibliotecário: Leticia Priscila Azevedo de Sousa CRB-9/2029

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA DE RECURSOS HÍDRICOS E AMBIENTAL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **DAVID CHOQUE QISPÉ** intitulada: **Uso de um copolímero natural de hidrocolóide de NOSTOC (*Nostoc sphaericum*)/nanoargila ativada, para remoção de metais pesados em águas residuárias**, sob orientação do Prof. Dr. SANDRO JOSÉ FROEHNER, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 22 de Novembro de 2024.

Assinatura Eletrônica  
25/11/2024 13:46:06.0  
SANDRO JOSÉ FROEHNER  
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica  
25/11/2024 12:57:51.0  
MIGUEL MANSUR AISSE  
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica  
22/11/2024 21:26:03.0  
CARLOS EDUARDO RODRIGUES BARQUILHA  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ -UFPR)

Assinatura Eletrônica  
27/11/2024 13:29:04.0  
PATRICIO GUILHERMO PERALTA ZAMORA  
Avaliador Externo (UFPR DPTO QUÍMICA)

Assinatura Eletrônica  
23/11/2024 06:20:14.0  
MICHAEL MANNICH  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica  
26/11/2024 07:34:01.0  
CRISTOVÃO VICENTE SCAPULATEMPO FERNANDES  
Coorientador(a) (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

## **AGRADECIMENTOS**

À Universidade Federal do Paraná e todos os professores que ministraram as disciplinas, fundamentais para o desenvolvimento da pesquisa.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Sandro José Froehner, por ter me orientado com gentileza e pertinência desde o início de meus estudos de doutorado. Apesar da distância, seu apoio inestimável tornou esse sonho realidade; sem ele, isso não teria sido possível.

Ao meu co-orientador, Prof. Dr. Cristovão S. Fernandes, que me deu a oportunidade de continuar meus estudos de doutorado. Seus conselhos foram um incentivo para a conclusão.

Aos Professores Carlos Eduardo Rodrigues Barquilha, Miguel Mansur Aisse, Michael Mannich e Patricio Guillermo Peralta Zamora, que fizeram parte da banca de qualificação e defesa. Seus conselhos, recomendações e observações oportunas e precisas contribuíram significativamente para o melhoramento e a conclusão da pesquisa.

À Universidad Nacional José María Arguedas, por ter me dado a oportunidade de realizar meus estudos e por ter me proporcionado o espaço para o desenvolvimento experimental da tese.

## RESUMO

As atividades antropicas geram resíduos com impacto negativo ao meio ambiente, especialmente nos recursos hídricos, que podem acumular metais, conseqüentemente causar problemas ao ecossistema. Diferentes métodos tem sido propostos para adsorção de metais, seja empregando materiais naturais ou sintéticos. Assim como as argilas ativadas tem grande capacidade de adsorção de metais, as algas se tornaram um adsorvente promissor para tal finalidade. O objetivo deste trabalho foi de elaborar e caracterizar um copolímero composto de hidrocoloide de nostoc (*Nostoc sphaericum*) e nanoargila ativada para a remoção de metais pesados em águas residuárias sintéticas. Os copolímeros foram preparados com misturas de hidrocoloide de nostoc pulverizado (HA) e nanoargila ativada (NR) em uma proporção de 2:8 (em massa), respectivamente. As argilas foram coletadas em Huancabamba, Andahuaylas (HMB) e Huanta, Ayacucho (HUT) no Peru e foram ativadas com uma solução de cloreto de sódio 1M e em meio ácido. Já o hidrocoloide foi obtido pela pulverização, a partir do qual foram produzidos os copolímeros NR/HMB-HA e NR/HUT-HA. A capacidade de adsorção dos copolímeros foi testada pela remoção de metais de águas residuárias sintéticas em pH 4,5 e 5,5 com experimentos em batelada. Foram avaliadas a porcentagem de remoção, a cinética e as isotermas de adsorção. Observou-se que as argilas ativadas NR/HMB e NR/HUT aumentam sua CTC, com tamanhos médios em torno de 400 nm, apresentando grupos funcionais quelantes. Também observou-se valores de potencial zeta próximos de -40 mV e estabilidade acima de 600°C. Os copolímeros registraram valores de PCZ em torno de 5,1. O estudo estrutural dos copolímeros, pós-adsorção, foi avaliado por análise FTIR, na qual observou-se variação significativa na intensidade dos grupos funcionais indicando absorção dos íons estudados. Os copolímeros NR/HMB-HA e NR/HUT-HA apresentaram alta afinidade de adsorção no sistema multimetal, sendo maior em pH 5,5, atingindo valores de 99,74% para Pb, 34,78% para As, 17,11% para Cd e 14,29% para Zn pelo copolímero NR/HUT-HA. Enquanto com NR/HMB-HA, foram observados 99,65% para Pb, 33,64% para As, 17,32 para Zn e 15,61% para Cd a partir de concentrações iniciais de 10 ppm para cada íon metálico. Observou-se que o equilíbrio de adsorção ocorre em torno de 90 minutos de exposição para os copolímeros. Os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich registraram valores de  $R^2$  próximos à unidade e valores baixos de  $X^2$  e ARE. Já as isotermas seguindo os modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Temkin apresentaram ajustes com valores de  $R^2$  próximos à unidade e valores baixos para  $X^2$ , ARE, HYBRID e MPSD. A maior seletividade foi observada para o  $Pb^{2+}$ , avaliado através dos parâmetros dos modelos estudados, indicando processo de quimissorção. Finalmente, os copolímeros estudados apresentam alto potencial de remoção de metais em sistemas multimetálicos.

**Palavras-chave:** adsorção de metais; cinética de adsorção; isoterma de adsorção; nanoargila ativada; nostoc pulverizado.

## ABSTRACT

Anthropogenic activities generate waste with a negative impact on the environment, especially on water resources, which can accumulate metals, causing problems for the ecosystem. Several methods have been proposed for the adsorption of metals using either natural or synthetic materials. In addition to activated clays, which have a high adsorption capacity, algae have become a promising adsorbent for this purpose. This work aimed to develop and characterize a copolymer composed of Nostoc hydrocolloid (Nostoc sphaericum) and activated nanoclay to remove heavy metals from synthetic wastewater. The copolymers were prepared with mixtures of atomized nostoc hydrocolloid (HA) and activated nanoclay (NR) in a 2:8 ratio (w:w), respectively. The clays were collected from Huancabamba, Andahuaylas (HMB), and Huanta, Ayacucho (HUT) in Peru and were activated with 1M NaCl solution and in an acidic medium. The hydrocolloid was obtained by atomization, from which NR/HMB-HA and NR/HUT-HA copolymers were prepared. The adsorption capacity of the copolymers was tested by batch removal of metals from synthetic wastewater at pH 4.5 and 5.5. The percentage of elimination, kinetics, and adsorption isotherms were evaluated. It was observed that the activated clays NR/HMB and NR/HUT increased their CIC, with average sizes of 400 nm, presenting chelating functional groups. Zeta potential values close to -40 mV and stability above 600°C were also observed. The copolymers exhibited PCZ values around 5.1. The post-adsorption structural study of the copolymers was evaluated by FTIR analysis, which showed a significant variation in the intensity of the functional groups, indicating the absorption of the studied ions. NR/HMB-HA and NR/HUT-HA copolymers showed high adsorption affinity in a multimetal system, which was higher at pH 5.5, reaching values of 99.74% for Pb, 34.78% for As, 17.11% for Cd and 14.29% for Zn for the NR/HUT-HA copolymer, while for NR/HMB-HA 99.65% for Pb, 33.64% for As, 17.32 for Zn and 15.61% for Cd were observed from initial concentrations of 10 ppm for each metal ion. Adsorption equilibrium was observed to occur at approximately 90 min of exposure for the copolymers. The pseudo-first order, pseudo-second order and Elovich kinetic models as well as the Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson and Temkin isotherm models showed fits with R<sup>2</sup> values close to unity and low values for X<sub>2</sub>, ARE, HYBRID and MPSD. The highest selectivity was observed for Pb<sup>2+</sup>, according to the parameters of the studied models, indicating a chemisorption process. Finally, the studied copolymers show a high potential for metal removal in aqueous multimetallic systems.

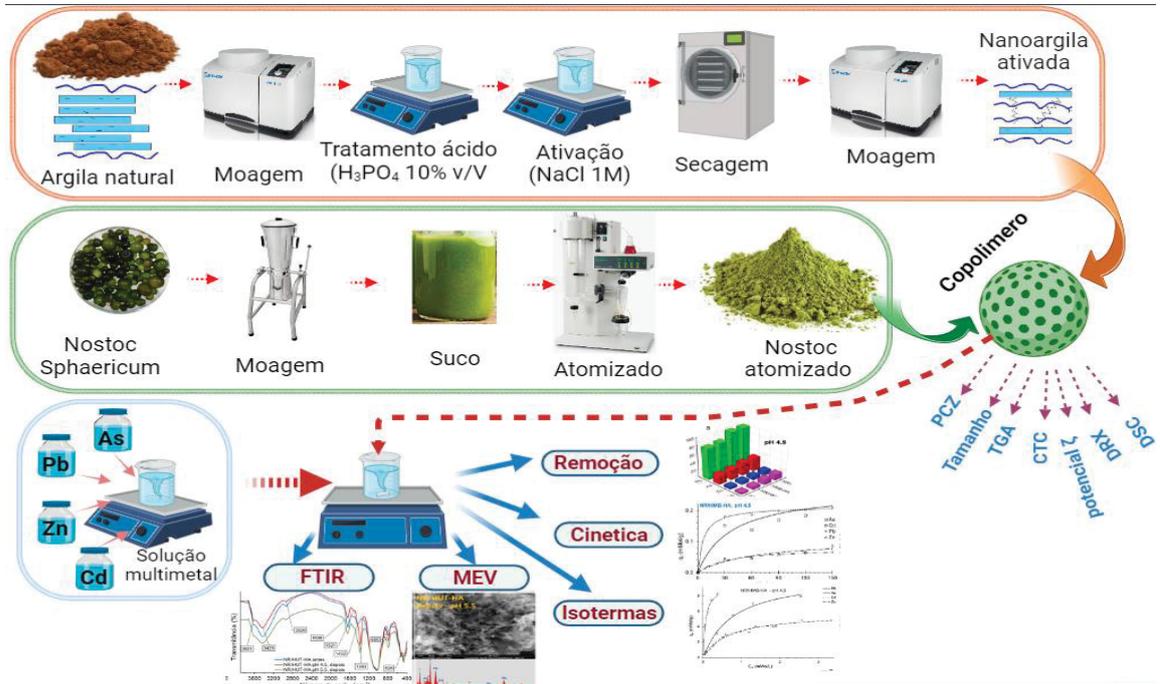
**Keywords:** metal adsorption; adsorption kinetics; adsorption isotherm; activated nanoclay; atomized nostoc.

## RESUMEN

Las actividades antropogénicas generan residuos con impacto negativo al ambiente, especialmente en los recursos hídricos, que pueden acumular metales, lo que provoca problemas para el ecosistema. Se han propuesto diferentes métodos para la adsorción de metales, ya sea utilizando materiales naturales o sintéticos. Así como las arcillas activadas que tienen una gran capacidad de adsorción, del mismo modo las algas se han convertido en un adsorbente prometedor para este fin. El objetivo de este trabajo fue desarrollar y caracterizar un copolímero compuesto por hidrocoloide de nostoc (*Nostoc sphaericum*) y nanoarcilla activada para la eliminación de metales pesados de aguas residuales sintéticas. Los copolímeros se prepararon con mezclas de hidrocoloide nostoc atomizado (HA) y nanoarcilla activada (NR) en una proporción de 2:8 (en peso), respectivamente. Las arcillas fueron recolectadas de Huancabamba, Andahuaylas (HMB) y Huanta, Ayacucho (HUT) en el Perú y se activaron con solución de NaCl 1M y en medio ácido. El hidrocoloide se obtuvo por atomización, a partir del cual se produjeron los copolímeros NR/HMB-HA y NR/HUT-HA. La capacidad de adsorción de los copolímeros se comprobó removiendo metales de aguas residuales sintéticas a pH 4,5 y 5,5 en lote. Se evaluó el porcentaje de eliminación, la cinética y las isothermas de adsorción. Se observó que las arcillas activadas NR/HMB y NR/HUT aumentan su CIC, con tamaños medios de 400 nm, presentando grupos funcionales quelantes. También se observaron valores de potencial zeta próximos a -40 mV y estabilidad superior a 600°C. Los copolímeros registraron valores de PCZ en torno a 5,1. El estudio estructural post-adsorción de los copolímeros se evaluó mediante análisis FTIR, que mostró una variación significativa en la intensidad de los grupos funcionales indicando absorción de los iones estudiados. Los copolímeros NR/HMB-HA y NR/HUT-HA mostraron alta afinidad de adsorción en un sistema multimetal, siendo mayor en pH 5,5, alcanzando valores de 99,74% para Pb, 34,78% para As, 17,11% para Cd y 14,29% para Zn para el copolímero NR/HUT-HA, mientras que para NR/HMB-HA se observó 99,65% para Pb, 33,64% para As, 17,32 para Zn y 15,61% para Cd a partir de concentraciones iniciales de 10 ppm para cada ion metálico. Se observó que el equilibrio de adsorción se produjo en torno a los 90 minutos de exposición para los copolímeros. Los modelos cinéticos de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden y Elovich, así como los modelos de as isothermas de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson y Temkin mostraron ajustes con valores  $R^2$  cercanos a la unidad y valores bajos para X2, ARE, HYBRID y MPSD. La mayor selectividad se observó para el  $Pb^{2+}$ , según los parámetros de los modelos estudiados, lo que indica proceso quimisorción. Por último, los copolímeros estudiados presentan un elevado potencial para la eliminación de metales en sistemas acuosos multimetálicos.

**Palabras clave:** adsorción de metales; cinética de adsorción; isoterma de adsorción; nanoarcilla activada; nostoc atomizado.

# RESUMO GRÁFICO



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Algas de <i>Nostoc sphaericum</i> .....	16
<b>Figura 2.</b> Classificação dos biopolímeros .....	19
<b>Figura 3.</b> Colheita do <i>Nostoc</i> , a) Lagoa Puccacocha, lugar de colheita, b) <i>Nostoc</i> recolhido, c) imagem do <i>Nostoc</i> natural.....	34
<b>Figura 4.</b> Representação gráfica da produção de hidrocoloide pulverizado (HÁ) .....	34
<b>Figura 5.</b> Representação gráfica da produção de nanoargila ativada (NR) .....	35
<b>Figura 6.</b> Espectrogramas IR para <i>nostoc</i> desidratado e hidrocoloide pulverizado.....	42
<b>Figura 7.</b> Termograma DSC para amostras de <i>nostoc</i> desidratado e pulverizado HA.....	44
<b>Figura 8.</b> Termograma TGA para o <i>nostoc</i> desidratado e pulverizado HA.....	45
<b>Figura 9.</b> Micrografia MEV do hidrocoloide pulverizado HA.....	47
<b>Figura 10.</b> Difratoograma do hidrocoloide pulverizado HA .....	47
<b>Figura 11.</b> Espectrogramas IR para as argilas .....	50
<b>Figura 12.</b> Termograma TGA para as argilas .....	52
<b>Figura 13.</b> PCZ de hidrocoloide pulverizado, argilas naturais, ativadas e copolímeros....	56
<b>Figura 14.</b> Difratoograma XRD de argilas naturais e ativadas .....	56
<b>Figura 15.</b> Comparação da remoção de metais nos materiais estudados .....	59
<b>Figura 16.</b> Espectros FTIR antes e depois de ser submetidos à adsorção .....	62
<b>Figura 17.</b> Microfotografias MEV antes e depois do processo de adsorção .....	63
<b>Figura 18.</b> Cinética do sistema multimetal através do modelo de PSSO .....	65
<b>Figura 19.</b> Isotermas ajustadas ao modelo de Langmuir .....	71

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Composição química do Nostoc. ....	18
<b>Tabela 2.</b> Diferenças de bioadsorção e bioacumulação.....	23
<b>Tabela 3.</b> Matriz de desenho experimental.....	35
<b>Tabela 4.</b> Planejamento experimental para o processo de adsorção multimetal.....	38
<b>Tabela 5.</b> Comprimentos de onda dos grupos funcionais do Nostoc .....	43
<b>Tabela 6.</b> Transições térmicas para amostras de nostoc.....	45
<b>Tabela 7.</b> Perda de massa para o nostoc desidratado e pulverizado HA.....	45
<b>Tabela 8.</b> Tamanho da partícula para hidrocoloide pulverizado HA.....	46
<b>Tabela 9.</b> Localização da coleta das argilas .....	48
<b>Tabela 10.</b> CTC das argilas .....	49
<b>Tabela 11.</b> Carbono orgânico total e carbono inorgânico nas argilas.....	49
<b>Tabela 12.</b> Espectros IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) para argilas .....	51
<b>Tabela 13.</b> Perda de massa medida através de TGA para argilas .....	52
<b>Tabela 14.</b> Tamanho de partícula das argilas.....	53
<b>Tabela 15.</b> Potencial zeta das argilas. ....	54
<b>Tabela 16.</b> Percentagem de remoção em sistema multimetal.....	58
<b>Tabela 17.</b> Parâmetros dos modelos cinéticos para sistemas multimetal .....	67
<b>Tabela 18.</b> Estatísticos do ajuste de modelos cinéticos .....	69
<b>Tabela 19.</b> Comparação de remoção (%) para isotermas unimetal e multimetal .....	72
<b>Tabela 20.</b> Parâmetros dos modelos de isoterma em sistema multimetal.....	73
<b>Tabela 21.</b> Valores $R_L$ para adsorção avaliados através do modelo Langmuir .....	74
<b>Tabela 22.</b> Estatísticos do ajuste de modelos de isotermas.....	77

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

COT	- carbono Orgânico Total
CTC	- capacidade de troca catiônica
DLS	- espalhamento dinâmico de luz
DRX	- difração de raios X
DSC	- calorimetria de varrimento diferencial
FTIR	- espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
GC	- grau de cristalinidade
HÁ	- nostoc ou hidrocoloide pulverizado
HMB	- argila coletada em Huamcabamba
HMB-HA	- copolímero elaborado com HMB e HA
HUT	- argila coletada em Huanta
HUT-HA	- copolímero elaborado com HUT e HA
ICP-OES	- espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado
IR	- infravermelho
MEV	- microscopia eletrônica de varredura
MMT	- montmorilonitas
NR	- nanoargila ativada
NR/HMB	- nanoargila HMB
NR/HMB-HA	- copolímero elaborado com NR/HMB e HA
NR/HUT	- nanoargila HUT
NR/HUT-HA	- copolímero elaborado com NR/HUT e HA
PCZ	- ponto de carga zero
TGA	- análise termogravimétrica
UNAJMA	- Universidad Nacional José María Arguedas
UNMSM	- Universidad Nacional Mayor de San Marcos

## LISTA DE SÍMBOLOS

$T$	- constante de ligação de equilíbrio correspondente à ligação máxima.
$C_e$	- concentração de adsorvato no equilíbrio.
$K_L$	- constante de Langmuir.
$b_T$	- variação da energia de adsorção.
$k_1$	- constante cinética do modelo de pseudo primeira ordem
$k_2$	- constante cinética do modelo de pseudo segunda ordem
$q_e$	- capacidade de adsorção do soluto no adsorvente em equilíbrio
$q_m$	- capacidade de adsorção da monocamada.
$q_t$	- capacidade de adsorção do soluto no adsorvente no tempo $t$
$^{\circ}\text{C}$	- graus Celsius
Al	- alumínio
$a_R$	- parâmetro constante do modelo Redlich – Peterson
ARE	- erro relativo médio
As	- arsênico
Cd	- cádmio
$\text{cm}^{-1}$	- número de onda
$C_o$	- concentração inicial da solução
$D_e$	- coeficiente de difusão intrapartícula
Fe	- hierro
G	- parâmetro constante do modelo Redlich – Peterson
H	- hidrogênio
HYBRID	- função de erro fracionário híbrido
$K_f$	- constantes de Freundlich
$k_i$	- taxa de difusão intrapartícula constante
kJ	- kiloJoule
$k_R$	- parâmetro que indica a capacidade máxima de adsorção
$m$	- massa
m	- metro
Mg	- magnésio
Mm	- milímetros
MPSD	- desvio padrão percentual de Marquardt
$N$	- constantes de Freundlich
Na	- sódio
Nm	- nanometro
O	- oxigênio
OH	- oxidrila

Pb	- chumbo
pH	- potencial de íon hidrogênio
$R^2$	- coeficiente de ajuste
$R_L$	- fator de separação adimensional
Rpm	- revoluções por minuto
T	- tempo de contacto
V	- volume
$\chi^2$	- qui-quadrado
Zn	- zinco
$\Delta H$	- variação de entalpia
Z	- potencial zeta
R	- constante universal dos gases (8.314 J/mol.K)
T	- temperatura em Kelvin.
$\alpha$	- taxa de adsorção inicial.
$\beta$	- parâmetro que pode assumir um valor entre 0 e 1

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	13
<b>1.1. HIPÓTESE</b> .....	15
<b>1.2. OBJETIVOS</b> .....	15
<b>2. REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	16
<b>2.1. NOSTOC</b> .....	16
<b>2.1.1. Características do nostoc</b> .....	17
<b>2.1.2. Usos de nostoc</b> .....	17
<b>2.1.3. Uso de nostoc como bioissorvente</b> .....	18
<b>2.2. BIOPOLÍMEROS</b> .....	19
<b>2.3. HIDROCOLÓIDES</b> .....	19
<b>2.4. ARGILAS</b> .....	20
<b>2.4.1. Mecanismos de adsorção de metais de argilas</b> .....	21
<b>2.4.2. Bentonita</b> .....	21
<b>2.4.3. Tipos de bentonita</b> .....	22
<b>2.5. BIOSSORÇÃO</b> .....	22
<b>2.5.1. Mecanismos propostos para adsorção</b> .....	24
<b>2.5.2. Fundamentação físico-química da adsorção</b> .....	24
<b>2.6. CINÉTICA DE ADSORÇÃO</b> .....	26
<b>2.7. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO</b> .....	30
<b>3. MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	34
<b>3.1. EXTRAÇÃO DE HIDROCOLÓIDE NOSTOC</b> .....	34
<b>3.2. TRATAMENTO E ATIVAÇÃO DE NANOARGILA</b> .....	34
<b>3.3. PREPARAÇÃO DO COPOLÍMERO</b> .....	35
<b>3.4. PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DE MATERIAIS PARA A ELABORAÇÃO DE COPOLÍMERO</b> .....	36
<b>3.4.1. Determinação do carbono orgânico total (COT)</b> .....	36
<b>3.4.2. Determinação da capacidade de troca catiônica (CTC)</b> .....	36
<b>3.4.3. Determinação do tamanho de partícula e potencial zeta (<math>\zeta</math>)</b> .....	36
<b>3.4.4. Determinação do ponto de carga zero (PCZ)</b> .....	36
<b>3.5. PROPRIEDADES TÉRMICAS DOS MATERIAIS</b> .....	37
<b>3.6. PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DE MATERIAIS</b> .....	37
<b>3.6.1. Propriedades cristalinas</b> .....	37
<b>3.6.2. Determinação de grupos funcionais</b> .....	38
<b>3.6.3. Caracterização de superfície</b> .....	38
<b>3.7. AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DE METAIS</b> .....	38
<b>3.8. AVALIAÇÃO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO</b> .....	39

<b>3.9. AVALIAÇÃO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO .....</b>	<b>39</b>
<b>3.10. AJUSTE DE MODELOS CINÉTICOS E ISOTÉRMICOS .....</b>	<b>40</b>
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>42</b>
<b>4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS .....</b>	<b>42</b>
<b>4.1.1. Caracterização do hidrocoloide pulverizado (HA) .....</b>	<b>42</b>
<b>4.1.2. Caracterização das argilas .....</b>	<b>48</b>
<b>4.2. CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE METAIS .....</b>	<b>57</b>
<b>4.3. ANÁLISE FTIR E MEV DOS COPOLÍMEROS PÓS-ADSORÇÃO .....</b>	<b>61</b>
<b>4.4. CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE METAIS EM COPOLÍMEROS .....</b>	<b>64</b>
<b>4.5. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE METAIS EM OS COPOLÍMEROS .....</b>	<b>70</b>
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>79</b>
<b>RECOMENDAÇÕES PARA FUTUROS TRABALHOS .....</b>	<b>81</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>82</b>

## 1. INTRODUÇÃO

As águas residuárias formadas de atividades de mineração, atividades industriais ou mesmo de esgotos domésticos, podem atingir rios, lagoas e outros corpos d'água. Sabe-se que tais efluentes contém diversos compostos orgânicos e inorgânicos. Dentre todos os compostos presentes nos efluentes, os metais oferecem grande dificuldade na remoção utilizando tratamentos convencionais.

A poluição por íons metálicos é identificada como um dos problemas ambientais mais relevantes devido aos seus efeitos nocivos ao ambiente e à saúde humana, quando ultrapassam os níveis estabelecidos pelas normas vigentes. Devido à sua mobilidade nos sistemas aquáticos, à sua toxicidade e à sua capacidade bioacumulativa podendo atingir concentrações muito elevadas, e podem provocar efeitos tóxicos para a vida aquática (KUMAR; RAMALINGAM; SATHYASELVABALA; KIRUPHA *et al.*, 2012), as quais são difíceis de remover por meio de tratamento convencional.

Tecnologias convencionais que aplicam princípios físicos e químicos como a precipitação, floculação-coagulação, oxidação, redução, troca iônica, filtração, tratamento eletroquímico, osmose reversa, adsorção e evaporação, têm sido frequentemente estudadas. Contudo podem ser dispendiosas e relativamente ineficazes, quando se trata de remover ou eliminar metais em baixas concentrações (RUBIO; CALDERÓN; GUALTERO; ACOSTA *et al.*, 2015). Além da geração de lamas residuais cujo tratamento e disposição constituem um gasto adicional ao processo de purificação (NAVARRO; MANRIQUE; IPARRAGUIRRE; DÍAZ *et al.*, 2010; TEJADA-TOVAR; VILLABONA-ORTIZ; GARCÉS-JARABA, 2015).

Atualmente, estão sendo desenvolvidas novas tecnologias ambientalmente amigáveis, através do uso de biopolímeros de resíduos de biomassa e materiais inorgânicos em nível nanoparticulado e ativados por meios físicos e químicos, que são capazes de reduzir as concentrações de íons metálicos de transição para partes por bilhão (BARAKAT, 2011; ZHAO; XU; ZHANG; RONG *et al.*, 2016), pelo fato de apresentarem diferentes grupos funcionais como hidroxila, carbonila, carboxila e amina, ou cátions inseridos, com maior área de contato superficial e alta porosidade, que aumentam a eficiência da adsorção de íons metálicos.

A bioadsorção é uma alternativa eficiente para o tratamento de efluentes, especialmente quando diluído. Isto é devido aos baixos custos de implantação e a possibilidade de recuperação de metais pesados em efluentes aquosos, além de fácil manuseio, ambientalmente amigáveis, baixa geração de resíduos e uso limitado de materiais de origem química (ESMAEILI; KHOSHNEVISAN, 2016; MALAYOGLU, UFUK 2018).

Os bioadsorventes podem ser materiais da flora microbiana, algas, plantas, resíduos de biomassas e produtos agroindustriais (RENTERÍA-VILLALOBOS; MARFIL; PALMA; ARIAS *et*

*al.*, 2014; TEJADA-TOVAR; VILLABONA-ORTIZ; GARCÉS-JARABA, 2015). O biopolímero, como alternativa para remoção de metais, deve-se ao seu baixo custo, além do fácil manuseio.

Os biopolímeros são promissores na remoção de metais (CHUQUILÍN GOICOCHEA; ROSALES LAGUNA, 2016; MEHTA; GAUR, 2005; SALAMA; ROH; DEV; KHAN *et al.*, 2019), pois contém alto teor de amidos e proteínas, que apresentam capacidade quelante, e permitem, a remoção de metais pesados de águas contaminadas, além de serem obtidos de fontes renováveis (BORJA; GARCÍA VILLEGAS; YIPMANTIN-OJEDA; GUZMÁN LEZAMA *et al.*, 2015; EFIMOVA; KRASNOPYOROVA; YUHNO; SCHEGLOVSKAYA, 2017; RANI; GOMATHI; VIJAYALAKSHMI; SARANYA *et al.*, 2019; SARAVANAN; SUDHA, 2014). O biopolímero *Nostoc sphaericum*, popularmente conhecido no Perú como Murmunta, Nostoc, Llullucha, Chusuro e Crespito tem qualidades que o tornam promissor na remoção de metais (PONCE, 2014).

A formulação de nanocompósitos permite otimizar a utilização de materiais, além de aumentar a eficácia em sua aplicação, especialmente na remoção de metais em águas residuárias. Por exemplo, argilas têm sido utilizadas no tratamento de águas para a remoção de metais pesados (MALAYOGLU, UFUK, 2018). Os materiais com apelo mais ecológicos, permitem o desenvolvimento sustentável das comunidades, principalmente em áreas onde o impacto ambiental é evidente, ainda mais em áreas mais sensíveis como nas áreas Altoandinas.

Por outro lado, é essencial conhecer e compreender os processos de adsorção. Isto é possível através do estudo das isotérmicas e da cinética de adsorção. Estes estudos fornecem informação sobre a eficiência e os mecanismos dos adsorventes, e a partir deles é possível desenvolver tecnologias eficazes de tratamento de águas.

Os modelos isotérmicos, como os de Langmuir e Freundlich, define a capacidade máxima de adsorção, a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato e a natureza do processo de adsorção, indicando se a adsorção se dá em monocamada ou multicamada (DINH; VAN TUNG; LIEN; MINH *et al.*, 2023; WANG; GUO, 2023). Além disso, os modelos cinéticos, como os de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, entre outros, determinam a taxa de adsorção e os mecanismos de controle, que são importantes para otimizar os processos de tratamento (ABBAS; SIDDIQUE; BATOOL; SHER *et al.*, 2023; CHOQUE-QUISPE; LIGARDA-SAMANEZ; CHOQUE-QUISPE; SOLANO-REYNOSO *et al.*, 2023). Estes estudos fornecem informações importantes sobre os mecanismos de adsorção, o tempo necessário para atingir o equilíbrio, os fatores que influenciam a eficiência (temperatura, pH, concentração) e as características da superfície do adsorvente.

Neste contexto propõe-se o uso de um adsorvente alternativo, natural e renovável como o copolímero formado pelo hidrocoloide Nostoc (*Nostoc sphaericum*) e nanoargila ativada com o propósito de remoção de metais pesados, o que permitirá o desenvolvimento de um novo material para o tratamento de águas residuais.

### **1.1. HIPÓTESE**

1. O copolímero nostoc/nanoargila torna-se em um excelente material com potenciais funcionalidades físicas e químicas para ser utilizado como adsorvente de metais pesados em meio aquoso, seja natural ou modificado;
2. O copolímero preparado possui capacidades de remoção de metais como As, Cd, Pb e Zn em sistemas multimetal e em batelada;
3. Os estudos de cinética de adsorção permitiu conhecer o tempo em que se estabelecem os processos de migração e difusão-adsorção;
4. As isotermas de adsorção permitiu determinar a afinidade estabelecida pela quimisorção dos íons metálicos nos copolímeros estudados.

### **1.2. OBJETIVOS**

#### **Objetivo geral**

Elaborar e caracterizar física e quimicamente um copolímero composto por hidrocoloide de Nostoc (*Nostoc sphaericum*) e nanoargila ativada com o propósito de remover metais por adsorção presentes em águas residuárias sintéticas.

#### **Objetivos específicos**

- Caracterizar a nanoargila ativada, hidrocoloide de Nostoc e o copolímero natural;
- Avaliar a capacidade de adsorção de metais pesados através do copolímero preparado;
- Caracterizar a cinética de adsorção de metais pesados no copolímero;
- Caracterizar as isotermas de adsorção de metais pesados no copolímero.

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1. NOSTOC

Nostoc é uma alga de cor azul-esverdeada ou Cyanophyta de água doce que se distribui em lagos e lagoas da Cordilheira dos Andes em altitudes acima de 3.000 m, sendo comum em épocas chuvosas ou muito úmidas; tem o aspecto como de uvas translúcidas, gelatinosas e esféricas, com diâmetro que varia de 10 a 25 mm (Figura 1). As colônias de Nostoc sp. formam tricomas simples, que flutuam livremente ao longo das bordas das superfícies das lagoas, poças, mananciais e diversos ambientes úmidos altoandinos (CHÁVEZ-HIDALGO, 2014). São resistentes aos raios ultravioleta do tipo B, o que favorece a sua fotossíntese e podem permanecer desidratados até que as chuvas os reidratem (ŘEHÁKOVÁ; JOHANSEN; CASAMATTA; XUESONG *et al.*, 2007) (HILL; HLADUN; SCHERER; POTTS, 1994).

Na Cordilheira dos Andes, pelos inúmeros de lagos, rios, mananciais e diversos ambientes aquáticos, é muito comum observar colônias de consistência gelatinosa de forma esférica, lobular ou laminar; plantas globosas ou laminares de cor verde azulada, comumente chamadas de: “llullucha”, “crespito”, “jugadores”, “yurupa”, “uvas de los ríos”, “cochayuyo” (Figura 1) (CHOQUE-QUISPE; MOJO-QUISANI; LIGARDA-SAMANEZ; CALLA-FLOREZ *et al.*, 2022; PONCE, 2014). O primeiro relato botânico publicado descrevendo esta alga foi em 1892 por Nils Gustaf Lagerheim, que a descobriu na Bolívia e no Equador, a partir do qual sugeriu sua inclusão em receitas e preparações medicinais (PONCE, 2014).

A classificação taxonômica do Nostoc é:

Nome científico: Nostoc sp.

Dominio Bacteria

Filo Cyanobacteria

Classe Cyanophyceae

Ordem: Nostocales

Família Nostocaceae

Gênero: Nostoc

Espécie Nostoc sphaericum

Outras espécies N. Commune, N. Pruniforme, N. Parmeloide, N. Verrucosum.

**Figura 1.** Algas de Nostoc sphaericum.



### 2.1.1. Características do nostoc

Nostoc (*Nostoc sphaericum*) tem uma parede celular de peptidoglicano e, portanto, está relacionado a bactérias Gram positivas. A estrutura molecular de *Nostoc sphaericum* possui apenas o pigmento fotossintético principal, a clorofila.

A nutrição dessas algas é conceitualmente simples. As algas usam nitrato ou amônio como fonte de nitrogênio, além de terem a propriedade de fixá-los dentro da célula antes de ser incorporado como moléculas orgânicas. O *Nostoc* se adapta à diferentes condições de temperatura. A maioria das algas cianobactérias como o *Nostoc*, ocorre entre 0 e 42 °C (GOMEZ; CALLATA; TEODORO; ALARCÓN *et al.*, 2021).

Na lagoa Chinchaycocha na Reserva Nacional Junín, Perú, localizada a 4.082 m de altitude, foi relatada a existência de *Nostoc*, onde a temperatura média da água é 17 °C. A relação entre o pH da água e seu desenvolvimento é favorecida em uma faixa entre 8 e 10. Na lagoa Conococha, localizada no Departamento de Ancash, próximo à lagoa Patacocha, sua presença é registrada em águas com pH 9.

No Chile foi encontrado em áreas chuvosas, no arquipélago Juan Fernández, na ilha de Chiloé e no sul do país, assim como no norte chileno perto de Arica: Copaquilla, Zapahuiria e Murmuntani (GOMEZ; CALLATA; TEODORO; ALARCÓN *et al.*, 2021; GUEVARA; ARMESTO; CARU, 2002).

### 2.1.2. Usos de nostoc

Desde os tempos pré-colombianos o *Nostoc*, era um alimento complementar à dieta dos andinos. Seu consumo foi recomendado a todos os vassallos durante o Império Inca, para o fortalecimento de dentes e ossos. Contudo, foi rejeitado pelos conquistadores espanhóis, ficando seu consumo limitado aos colonos da cordilheira dos Andes (PONCE, 2014).

O uso de *Nostoc* como alimento é comum pelos nativos andinos, sendo considerado uma atividade extrativista, não se sabe até agora de um sistema de reprodução artesanal ou industrial. Na América do Sul são poucos os estudos sobre cultivo que inter-relacionam parâmetros como temperatura, pressão atmosférica, luminosidade solar e característica de água onde crescem, como salinidade, pH, concentração de oxigênio dissolvido, nitrogênio e fósforo dissolvido, entre outros. Em contraste, na Europa e na China os estudos são mais exaustivos. Nota-se que na China e na Mongólia, nas estepes semi-áridas do Noroeste mongol, foi considerada uma iguaria delicada durante séculos. Atualmente, a super exploração e a alta demanda diminuíram sua produção natural (PONCE, 2014).

Estas algas são consumidas na alimentação nas terras altas do Peru, devido ao seu conteúdo nutricional (Tabela 1). É, então, considerada uma forma natural e econômica de se

obter um aditivo viscoso que pode ser usado na indústria alimentícia e farmacêutica. Conseqüentemente, beneficiaria as populações próximas às áreas onde cresce, promovendo, assim, seu cultivo e colheita para sua transformação industrial (JURADO; FUERTES; TOMAS; RAMOS *et al.*, 2014). Neste contexto estão direcionados para a busca de aditivos e sua introdução no mercado (JURADO; FUERTES; TOMAS; RAMOS *et al.*, 2014).

**Tabela 1.** Composição química do Nostoc.

Composição	(GOMEZ; CALLATA; TEODORO; ALARCÓN <i>et al.</i> , 2021)	(ALDABE, 1989)	(PONCE, 2014)	(REYES GARCÍA; GÓMEZ-SÁNCHEZ PRIETO; ESPINOZA BARRIENTOS, 2017)
Proteína (%)	30-35	30	25,4	29
Carboidratos (%)	50	50	62,4	46,9
Lipídios (%)	17	0,5	0,8	0,5
Água (%)		15	6,3	15,1
Cálcio (mg)		145	1076	147
Fósforo (mg)		64	258	64
Ferro (mg)		83,6	19,6	83,6

### 2.1.3. Uso de nostoc como biossorvente

O Nostoc pode ser usado como agente estabilizante na preparação de alimentos e produtos farmacêuticos. Alguns estudos relataram a eficácia na quelação de metais, tanto na forma de alga fresca ou desidratada (CHUQUILÍN GOICOCHEA; ROSALES LAGUNA, 2016; JIANG; ZHANG; YANG; SONG *et al.*, 2016; RAKIĆ; KEVREŠAN; KOVAČ; KRAVIĆ *et al.*, 2023). Contudo, a utilização do hidrocoloide extraído não foi demonstrada, pois, sendo constituído por moléculas de proteínas e carboidratos, apresenta grupos funcionais com a capacidade de reter metais pesados por diferentes mecanismos, como interações eletrostáticas, interações hidrofóbicas, complexação e pontes de hidrogênio (BARQUILHA; BRAGA, 2021; HAZARIKA; PAKSHIRAJAN; SINHAROY; SYIEM, 2015; KALEEM; MINHAS; HASHMI; ALI *et al.*, 2023).

Esta eficácia pode ser aumentada por meio da sinergia de outros constituintes poliméricos que, além de permitirem o estabelecimento de atrações ou ligações, podem melhorar a capacidade de adsorção, por meio da troca iônica de  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Al}^{+3}$  e  $\text{Na}^{+}$  por  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{As}^{+3}$ ,  $\text{As}^{+5}$ ,  $\text{Cu}^{+1}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$  entre outros (CÂMARA; FRAGA; BAPTISTTELLA; DE ARAUJO *et al.*, 2023; HUSSAIN; ALI, 2021).

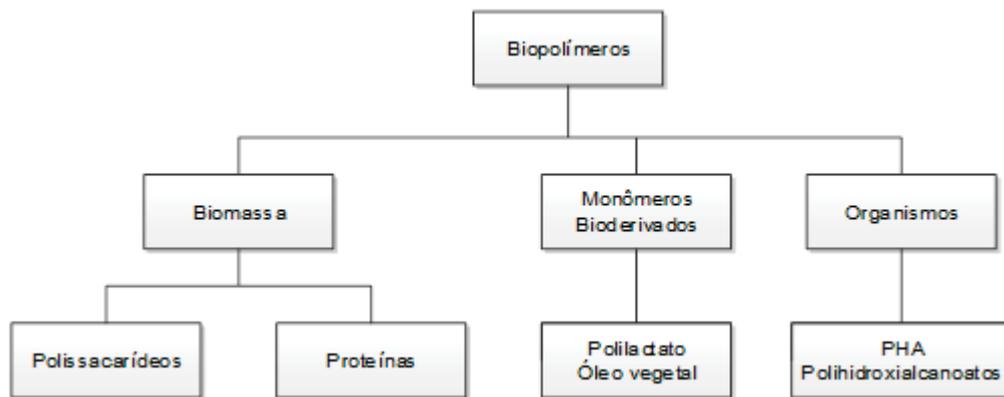
O Nostoc Sphaericum, por ser composto principalmente por proteínas e carboidratos, torna-se um excelente material com potenciais funcionalidades físicas e químicas. Essas características o tornam um material potencial para ser utilizado como adsorvente de metais pesados em meio aquoso, seja natural ou modificado.

## 2.2. BIOPOLÍMEROS

Os biopolímeros são macromoléculas presentes em seres vivos. São considerados materiais poliméricos ou macromoleculares sintetizados por seres vivos. Além disso, como resultado de novas disciplinas médicas como a engenharia de tecidos. Os biopolímeros também são incluídos materiais sintéticos com a particularidade de serem biocompatíveis com o ser vivo (geralmente com o ser humano) (KHAN; ASLAM; ABDULLAH; HASAN *et al.*, 2023).

As principais fontes de polímeros naturais são: origem animal (colágeno / gelatina), origem marinha (quitina/quitosana), origem agrícola (lipídios e gorduras e hidrocolóides: proteínas e polissacarídeos) e origem microbiana (ácido polilático – PLA e polihidroxicanoatos - PHA) (THARANATHAN, 2003; VALERO-VALDIVIESO; ORTEGON; USCATEGUI, 2013).

**Figura 2.** Classificação dos biopolímeros



Fonte: VALERO et al. (2013).

Na Figura 2, observam-se os três principais grupos de biopolímeros. Segundo Valero et al. (2013) os biopolímeros são classificados como polímeros a base de recursos renováveis (amido e celulose), polímeros biodegradáveis a base de monômeros bio-derivados (óleos vegetais e ácido láctico) e biopolímeros sintetizados por microrganismos (polihidroxicanoatos - PHA).

## 2.3. HIDROCOLÓIDES

O termo hidrocoloide é usado para descrever um grupo de polímeros de ampla aplicação, que são principalmente polissacarídeos e seus derivados, de origem vegetal ou microbiana (FLINDT; AL-ASSAF; PHILLIPS; WILLIAMS, 2005).

Os hidrocolóides ou gomas são um grupo diverso de polímeros de cadeia longa que se caracterizam por formar dispersões ou soluções viscosas quando dispersos em água. Apresentam uma grande quantidade de grupos hidroxila, que aumentam notavelmente a sua afinidade para ligar moléculas de água, transformando-as em compostos hidrofílicos. Além

disso, produzem uma dispersão intermediária entre uma solução e uma suspensão, exibindo as características de um coloide (MILANI; MALEKI, 2012).

As fontes naturais de hidrocoloides são diversas: plantas (paredes celulares, sementes, troncos, raízes, etc.), algas, bactérias ou mesmo animais, que produzem gomas, mucilagens, fibras ou compostos proteicos (MIRHOSSEINI; AMID, 2012). Também podem ser obtidos por modificação de hidrocoloides naturais, como celuloses modificadas quimicamente e hidrocoloides sintéticos.

Os hidrocoloides possuem propriedades gelificantes, espessantes, emulsificantes e estabilizantes, entre outras, as quais são úteis para atingir determinadas características dos produtos finais (TORRES; MOREIRA; CHENLO; VÁZQUEZ, 2012). Suas aplicações vão desde a indústria cosmética até a indústria têxtil. Os hidrocoloides têm utilidade na preparação de produtos de higiene pessoal e cosméticos, em biotecnologia para imobilização de células (organelas celulares) e como meio de cultura de fungos e microalgas (ERCELEBI; IBANOĞLU, 2007; MIRHOSSEINI; AMID, 2012). Já na indústria têxtil são usados na impressão de estampas de tecidos (GRÖßL; HARRISON; KAML; KENNDLER, 2005); na construção, para evitar a secagem prematura do cimento e na indústria do petróleo para aumentar a viscosidade dos fluidos de perfuração de poços de petróleo.

As algas têm múltiplas aplicações em produtos industriais. Isso possibilita a pesquisa e o desenvolvimento tecnológico do setor em parceria entre empresas e centros de pesquisa. Na agricultura, as algas são utilizadas como fertilizantes e na nutrição animal. Na cosmética são utilizados como antienvelhecimento em hidratantes, proteção solar, tratamento capilar e maquiagem. Na saúde, como produtos farmacêuticos na pesquisa do câncer, nutrição, terapias naturais. No meio ambiente, algas industrializadas são utilizadas como materiais biodegradáveis (sacolas plásticas), combustível orgânico, sequestrador de CO<sub>2</sub>, eliminação de radioatividade, limpeza de água como floculante (MOYA, 2011).

Em geral, os hidrocolóides derivados de *Nostoc sphaericum* podem apresentar potencial no tratamento de águas residuárias com metais pesados devido à sua capacidade de adsorção. Estas biomoléculas formam complexos com íons metálicos, permitindo a sua eliminação eficaz da água, o que poderá permitir a sua utilização relevante em processos de biorremediação e purificação de águas contaminadas.

#### **2.4. ARGILAS**

As argilas pertencem à família dos aluminossilicatos que se distinguem por apresentarem estruturas em camadas compostas por lâminas de polímeros de SiO<sub>4</sub> tetraédricos unidas a lâminas octaédricas (Al,Mg,Fe) (O,OH)<sub>6</sub>. Os zeólitos naturais são quimicamente semelhantes às argilas, suas moléculas são conectadas em uma estrutura

emoldurada caracterizada por espaços entre grupos moleculares, enquanto as argilas são caracterizadas por camadas tetraédricas e octaédricas empilhadas de certas maneiras, resultando em camadas ligeiramente conectadas (ISMADJI; SOETAREDJO; AYUCITRA, 2015).

As argilas são materiais abundantes na Terra e, por sua capacidade de adsorção de neutralizar elementos químicos poluentes, têm sido utilizadas na proteção do meio ambiente para o descarte e armazenamento de produtos químicos perigosos. Como barreira para o armazenamento de substâncias perigosas, uma das características mais importantes das argilas é sua capacidade de adsorção (ISMADJI; SOETAREDJO; AYUCITRA, 2015).

#### **2.4.1. Mecanismos de adsorção de metais de argilas**

As vantagens do uso de argilas como adsorventes para a remoção de metais pesados são a alta capacidade de adsorção e troca iônica, baixa permeabilidade, capacidade de inchamento, estabilidade química e física e alta área superficial (ISMADJI; SOETAREDJO; AYUCITRA, 2015).

A adsorção de metais pesados é um processo complexo que reflete a tendência das argilas em formar ligações covalentes. O grau de remoção do metal não é função apenas da capacidade de troca catiônica das argilas, a adsorção de íons envolve diversos processos que incluem a formação de complexos de superfície (que podem ser diretos da esfera interna ou indiretos da esfera externa).

A formação de complexos superficiais, que faz parte da adsorção específica, ocorre nas bordas da estrutura laminar das argilas, decorrente formação de ligações diretas entre os cátions metálicos, a superfície OH e os átomos de oxigênio ligados igualmente por ligações iônicas e covalentes (BERGAYA; LAGALY, 2013), a adsorção de ânions metálicos pode ocorrer em diferentes locais das partículas de argila, os quais podem variar de acordo com o metal, e depender, de fatores como força iônica, pH e ânions presentes na solução.

#### **2.4.2. Bentonita**

A bentonita é essencialmente composta por minerais do grupo da esmectita, com uma elevada área de superfície específica que lhe confere uma grande capacidade de absorção e adsorção. Por esta razão, é utilizada na descoloração e clarificação de vários materiais e em processos de purificação de águas industriais contendo diferentes tipos de óleos industriais e outros poluentes (ANDRADE; COVELO; VEGA, 2005).

Os critérios de classificação da bentonita, utilizados pela indústria baseiam-se em seu comportamento e propriedades físico-químicas, sendo que a classificação industrial mais aceita estabelece os tipos de bentonitas com base em sua capacidade de inchamento em

água. Às vezes, as bentonitas são submetidas a processos físicos e químicos que visam aprimorar algumas de suas propriedades para determinadas aplicações industriais.

Do ponto de vista industrial, os processos destinados a modificar as propriedades superficiais do mineral através de tratamentos de diferentes naturezas, ou a modificar o espaço interlaminar, são de grande importância. A alta área superficial específica da bentonita confere-lhe uma grande capacidade de absorção e adsorção. Eles são de grande importância nos processos de purificação de água industrial que contêm diferentes tipos de óleos industriais e poluentes orgânicos. Nos últimos anos, também está competindo com outras argilas absorventes, como sepiolita e paligorskita (SINGH; MA; HARRIS, 2001).

### **2.4.3. Tipos de bentonita**

As bentonitas de cálcio e sódio, também conhecidos como argilas sub-bentoníticas, estes são agentes branqueadores naturais e ativos. Nelas o íon cálcio é permutável e dissolve-se em água, porém mostra baixa capacidade de absorção, o que apresenta uma baixa capacidade de expansão. Já as bentonitas de sódio são identificadas por sua excepcional afinidade com a água e pela capacidade de inchar em sua estrutura, podendo aumentar de volume em até quinze vezes. Nela, o íon sódio é intercambiável (ROJAS VILLALVA; ZÁRATE VÁSQUEZ, 2015).

Por outro lado, as montmorilonitas (MMT), parte das argilas esmectíticas, estão abundantemente presentes na natureza. Montmorilonita é o nome especial dado a uma argila do tipo esmectita encontrada na área de montmorilonita da França, daí a sua denominação. A forma bruta da montmorilonita não tem sido utilizada como adsorvente devido à sua natureza hidrofílica, suas formas modificadas têm sido amplamente utilizadas, devido ao fato de que quando modificadas aumentam sua área superficial e sua capacidade de adsorção (UDDIN, 2017).

Assim, as argilas naturais e ativadas são de grande importância no tratamento e adsorção de metais pesados em águas residuais. Devido à sua elevada área superficial específica, capacidade de troca iônica e capacidade de adsorção, tornam-no adsorventes eficazes para a remoção de metais pesados. Estas qualidades são melhoradas após ativação térmica, química ou mecânica ou uma combinação destas. Portanto, as argilas tornam-se materiais versáteis e econômicos para utilização em processos de purificação de águas contaminadas, promovendo a sustentabilidade em comparação com outros materiais.

## **2.5. BIOSSORÇÃO**

A biossorção é um processo físico-químico que inclui os fenômenos de adsorção e absorção de moléculas e íons, este processo é utilizado para a eliminação de poluentes de

águas residuais, principalmente aqueles que não são facilmente degradáveis como os metais, compostos fenólicos, etc. Estes adsorventes podem ser preparados a partir de diversos materiais de origem biológica como: algas, fungos, bactérias, resíduos do agronegócio e alguns biopolímeros, a vantagem de utilizar esses materiais é o seu baixo custo, sua disponibilidade e abundância na natureza, sua transformação não é um processo custoso, pois também é aplicável a processos de descontaminação de água evitando a geração de resíduos persistentes (CUIZANO; LLANOS; NAVARRO, 2009; TEJADA-TOVAR; VILLABONA-ORTIZ; GARCÉS-JARABA, 2015).

O processo de biossorção envolve uma fase sólida (biomassa) e uma fase líquida (CHOQUE-QUISPE; LIGARDA-SAMANEZ; SOLANO-REYNOSO; RAMOS-PACHECO *et al.*) que contém a substância de interesse que será adsorvida (neste caso, os íons de metais pesados). Para que o processo de biossorção seja realizado com sucesso, deve haver uma grande afinidade entre os grupos funcionais da biomassa e o contaminante, uma vez que este último deve ser atraído para o sólido e ligado por diferentes mecanismos (GAUTAM; MUDHOO; LOFRANO; CHATTOPADHYAYA, 2014).

O fenômeno de biossorção de íons metálicos, utilizando materiais biológicos como adsorventes, além de ser um processo passivo, pode ocorrer por meio de diversos mecanismos físicos e químicos nos quais o processo de captação de metais pesados pode diferir (GAUTAM; MUDHOO; LOFRANO; CHATTOPADHYAYA, 2014; TEJADA-TOVAR; VILLABONA-ORTIZ; GARCÉS-JARABA, 2015).

**Tabela 2.** Diferenças de bioadsorção e bioacumulação

Bioadsorção	Bioacumulação
Processo passivo	Processo ativo
Biomassa sem vida	Biomassa viva
Metais fixados na superfície da parede celular	Metais fixados na superfície da parede celular e acumulados dentro da célula
Processo reversível	Processo parcialmente reversível
Não requer nutrientes	Requer nutrientes
Rápido	Lento
Não controlado pelo metabolismo	Controlado pelo metabolismo
Não afetado pelo efeito tóxico de poluentes	É afetado pelo efeito tóxico de poluentes
Sem crescimento celular	Envolve o crescimento celular
Alcança concentrações intermediárias de equilíbrio de poluentes	Alcança concentrações de poluentes em equilíbrio muito baixas
Possibilidade de recuperação e reaproveitamento de poluentes por meio de processo de dessorção	Metais não podem ser recuperados
A biomassa pode ser regenerada e usada em vários ciclos de adsorção	Biomassa não pode ser recuperada

Fonte: ESCUDERO (2009).

Bioacumulação é uma forma de remoção de espécies metálicas por meio de mecanismos de acumulação dentro de células vivas de biomassa; esse processo envolve uma primeira etapa, que é a bioissorção, porém, seguem-se outras etapas que permitem o transporte dos poluentes por meio de um sistema de transporte ativo que consome energia dentro da célula (ESCUADERO, 2009). Na Tabela 2, podem ser observadas as vantagens e desvantagens de ambos os processos.

### **2.5.1. Mecanismos propostos para adsorção**

Foi sugerida uma série de mecanismos que explicam a retenção ou sequestro do metal em diferentes partes do bioissorvente (JAVANBAKHT; ALAVI; ZILOUEI, 2014; KUMAR; RAMALINGAM; SATHYASELVABALA; KIRUPHA *et al.*, 2012; SATHYA; SIVASHANKAR; KANIMOZHI; DEVIKA *et al.*, 2022). Assim, a adsorção pode ocorrer via: i) Complexação ou quelação: o metal se liga aos centros ativos da parede celular por meio de ligações químicas formando complexos; ii) Adsorção física: fenômenos associados às forças de Van der Waals estão incluídas aqui. Neste caso, a adsorção é rápida e reversível; iii) Troca iônica: típica de íons metálicos que são trocados com íons de polissacarídeos encontrados na biomassa. O processo também é rápido e reversível; iv) Co-Precipitação: o mecanismo está associado à formação de um complexo na parede celular que é posteriormente hidrolisado; e v) Interação eletrostática: processo pelo qual átomos, íons ou moléculas aderem a uma superfície. A natureza destas interações que resultam em atração ou repulsão, dependerá das cargas envolvidas e das condições do sistema.

Geralmente considera-se que mais de um dos mecanismos mencionados acima pode aparecer na bioissorção, tornando muito difícil explicar o(s) mecanismo(s) que ditam o processo de bioissorção (OH; HASSAN; JOO, 2009).

Várias etapas são propostas no mecanismo de adsorção relacionados à transferência de metais através das camadas que circundam as células (TSEZOS, 2001): i) Transporte do metal de dentro da solução para a camada limite ao redor da parede celular; ii) Transporte da camada limite para a parede celular; iii) Transporte do metal desde a parede celular até os pontos ativos da ligação, e iv) Fases de ligação: complexação, adsorção e precipitação na intramembrana

### **2.5.2. Fundamentação físico-química da adsorção**

Em geral, a extração de metais pela biomassa residual é atribuída às suas proteínas, carboidratos e componentes fenólicos que contêm grupos amino, carboxila, hidroxila, sulfato, e fosfato, que possuem alta afinidade por íons metálicos, facilitando sua captação.

Três classes de adsorção podem ser distinguidas de acordo com o tipo de atração que existe entre o soluto e o adsorvente. Se a adsorção ocorre por troca iônica em que os íons de uma substância de interesse estão concentrados na superfície do material adsorvente em decorrência da atração eletrostática entre os dois, diz-se que a adsorção é do tipo elétrica (APPELO; POSTMA, 2004).

No entanto, se a molécula adsorvida não está fixada em um local específico da superfície, mas sim livre para se mover dentro da interface, a adsorção ocorre devido às forças de Van der Waals ou também chamada de fisissorção. Se o adsorbato formar ligações fortes localizadas nos centros ativos do adsorvente, pode-se dizer que a adsorção é de natureza química. Ressalta-se que, na fisissorção, a espécie adsorvida mantém sua natureza química, enquanto durante a quimissorção a espécie adsorvida sofre uma transformação, dando origem a uma espécie diferente (MANOSALVA, 2008).

O fenômeno de adsorção pode ser afetado positiva ou negativamente, por certas variáveis como temperatura, pH, tamanho de partícula ou simplesmente pela presença de outros íons. Esses parâmetros podem aumentar ou diminuir a adsorção de íons metálicos.

### **Efeito da temperatura**

Variações na temperatura podem causar uma mudança na textura do sorvente e uma deterioração do material levando a uma perda da capacidade de sorção.

O efeito da temperatura na biossorção depende da mudança de entalpia que acompanha o processo de adsorção. Se for sobre adsorção física, o  $\Delta H < 0$ , portanto, a reação de adsorção é exotérmica e ocorre preferencialmente em baixas temperaturas. Quando a adsorção é química  $\Delta H > 0$ , então a reação de adsorção é endotérmica e é favorecida em temperaturas mais altas (FLÓREZ; JIMENEZ-OROZCO; ACELAS, 2024; SAHMOUNE, 2019).

Em geral, a energia para a adsorção de metais pesados e leves está na seguinte faixa 7.0 – 11.0 kJ/mol e 2.1 – 6.0 kJ/mol, respectivamente. Esses intervalos são tão estreitas que o efeito da temperatura é desprezível para os fins práticos de aplicação de um processo de biossorção (VOLESKY, 2003).

### **Efeito do pH**

O pH da solução aquosa é um importante parâmetro que controla os processos de adsorção de metais em diferentes adsorventes, devido ao fato de os íons hidrogênio constituírem um adsorbato fortemente competitivo. A adsorção de íons metálicos depende da natureza da superfície de adsorção e da distribuição das espécies químicas do metal na solução aquosa.

O valor do pH da fase aquosa é o fator mais importante tanto na adsorção de cátions quanto de ânions, sendo o efeito diferente em ambos os casos. Assim, enquanto a adsorção de cátions é geralmente favorecida para valores de pH acima de 4,5, a adsorção de ânions prefere um valor de pH baixo, entre 1,5 e 4,0 (MORENO-GARRIDO, 2008). Descrever o efeito do pH requer uma compreensão da química da solução (hidrólise, complexação, reações redox, precipitação) (OFOMAJA; HO, 2007).

### **Efeito do tamanho da partícula**

A adsorção ocorre principalmente no interior das partículas, nas paredes dos poros em pontos específicos. A quantidade de adsorbato (soluto) que pode ser adsorvido é diretamente proporcional ao volume, sendo sabido que este volume é diretamente proporcional à área externa e também que uma partícula pequena possui uma área superficial maior, ou seja, uma área da superfície interna por seu número de poros por unidade de massa (TEJADA-TOVAR; VILLABONA-ORTIZ; GARCÉS-JARABA, 2015).

### **Presença de outros íons**

A presença de íons na solução os torna capazes de competir com o metal no interesse das zonas de sorção (TEJADA-TOVAR; VILLABONA-ORTIZ; GARCÉS-JARABA, 2015).

Um aumento na força iônica suprime a biossorção, pois o aumento da carga eletrostática e a presença de outros íons na solução podem competir com o metal de interesse pelos sítios de ligação.

Em geral, a bioadsorção é um processo importante para a remoção de metais pesados de águas residuais. Suas principais vantagens são o baixo custo, a fácil implementação e a eficácia. Os mecanismos incluem complexação, troca iônica e absorção por microrganismos. Porém, apresenta limitações como capacidade de adsorção finita (até 4 reusos), sensibilidade às condições ambientais e necessidade de tratamento posterior dos biossorbentes. Apesar disso, a bioadsorção é uma tecnologia sustentável que contribui para o desenvolvimento sustentável e complementa outros métodos de tratamento, tornando-se uma alternativa atraente para a remoção de metais pesados em meios aquosos.

## **2.6. CINÉTICA DE ADSORÇÃO**

A cinética descreve a taxa de adsorção do adsorbato no adsorbente e determina o tempo em que o equilíbrio é alcançado (MURILLO; GIRALDO; MORENO, 2011). A taxa de uma reação é definida como a mudança na concentração de um reagente ou produto por unidade de tempo. As concentrações do produto não aparecem na lei da taxa porque a taxa de reação é estudada em condições onde as reações reversas não contribuem para a taxa geral. A ordem de reação e a taxa constante devem ser determinadas por experimentos.

Modelos cinéticos reacionais consideram que a taxa de adsorção em um sítio ativo pode ser representada como a taxa de uma reação química, e que a taxa geral de adsorção é controlada pela taxa de adsorção do soluto em um sítio ativo na superfície do adsorvente e a difusão intraparticular e o transporte de massa externa são negligenciados (DOUVEN; PAEZ; GOMMES, 2015; WANG; GUO, 2020) .

### Modelo cinético de pseudo primeira ordem

Em 1898 Lagergren sugeriu o modelo cinético de pseudo primeira ordem (Equação 1). Esta foi a primeira equação que permitiu descrever a adsorção de um sistema líquido com base na capacidade de um sólido. A adsorção é baseada na diferença entre a capacidade de adsorção em equilíbrio e aquela obtida em um dado momento  $t$  (TSENG; WU; JUANG, 2010). No entanto, de acordo com a revisão feita por Ho e McKay (1998), a equação de pseudo-primeira ordem de Lagergren é geralmente aplicável durante os primeiros minutos do processo de adsorção, portanto não funciona para toda a faixa de tempo, e está representado,

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t), \quad (1)$$

A integração da equação, para tempo  $t = 0$  a  $t = t$ , a concentração de metal no adsorvente é  $q = 0$  a  $q = q_t$ , apresenta a forma,

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}), \quad (2)$$

em que,  $q_e$  ( $mmol/g$ ) é a capacidade de adsorção do soluto no adsorvente em equilíbrio;  $q_t$  ( $mmol/g$ ) é a capacidade de adsorção do soluto no adsorvente no tempo  $t$ ;  $k_1$  ( $min^{-1}$ ) é a constante cinética do modelo de pseudo primeira ordem e  $t$  ( $min$ ) é o tempo de contato.

### Modelo cinético de pseudo segunda ordem

Proposto em sua forma não linear por Blanchard et al. (1984), cuja explicação detalhada de seus parâmetros foi desenvolvida por Ho e McKay (1999), com base na capacidade de adsorção na fase sólida, este modelo descreve principalmente a interação química entre adsorvente e adsorbato (Equação 3). Também considera que a adsorção depende da concentração dos sítios ativos. A equação não tem a desvantagem do problema de atribuir um  $q_e$  efetivo, já que sua aplicação se baseia não apenas na monocamada, mas também em multicamadas de adsorvente (BLANCHARD; MAUNAYE; MARTIN, 1984; HO; MCKAY, 1999; HO, Y. S.; MCKAY, G., 1998).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2, \quad (3)$$

Considerando as condições de contorno da equação de pseudo primeira ordem, obtém-se,

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}, \quad (4)$$

em que,  $q_e$  ( $mmol/g$ ) é a capacidade de adsorção do soluto no adsorvente em equilíbrio,  $q_t$  ( $mmol/g$ ) é a capacidade de adsorção do soluto no adsorvente no tempo  $t$ ,  $k_2$  ( $g/mmol.min$ ) é a constante cinética do modelo de pseudo segunda ordem e  $t$  ( $min$ ) é o tempo de contato.

### Modelo cinético de Elovich

Este modelo é aplicável para processos de quimissorção e define que os sítios ativos do material adsorvente são heterogêneos, o que gera diferentes energias de ativação, com base em um mecanismo de reação heterogêneo (CHEUNG; PORTER; MCKAY, 2001; HO, Y. S.; MCKAY, G., 1998). O modelo assume que a taxa de adsorção de soluto diminui exponencialmente à medida que a quantidade de soluto adsorvido aumenta, e é representado por,

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \cdot \exp^{-\beta q_t}, \quad (5)$$

Quando  $q_t \rightarrow 0$ ,  $\frac{dq_t}{dt} \rightarrow \alpha$  que é a taxa de adsorção inicial ( $mmol/g.min$ ) e  $\beta$  é a constante de sorção. Integrando e aplicando os limites para  $t$  ( $0, t$ ) e  $q_t$  ( $0, q_t$ ), o modelo de Elovich é,

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t), \quad (6)$$

Para um sistema em equilíbrio,  $t \gg \frac{1}{\alpha \beta}$ , A equação pode ser escrita como,

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t), \quad (7)$$

em que,  $q_t$  ( $mmol/g$ ) é a capacidade de adsorção do soluto no adsorvente no tempo  $t$ ,  $\alpha$  ( $mmol/g.min$ ) é a taxa de adsorção inicial,  $\beta$  ( $mmol/g.min$ ) é o parâmetro que pode assumir um valor entre 0 e 1, que está relacionado à superfície coberta e à energia de ativação por quimissorção e  $t$  ( $min$ ) é o tempo de contato.

### Modelo cinético de difusão intrapartícula

A descrição da difusão intrapartícula do sorbato na partícula porosa é baseada nas leis de difusão de Fick. O processo de difusão considerando sorventes pode ser descrito pela equação de balanço de massa (PLAZINSKI; DZIUBA; RUDZINSKI, 2013; WANG; GUO, 2022), na forma,

$$\frac{\partial C_t}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C_t}{\partial x^2} + \frac{2}{x} \frac{\partial C_t}{\partial x} \right), \quad (8)$$

em que  $D$  é o coeficiente de difusão intrapartícula,  $x$  é a coordenada espacial medida normal à superfície das partículas esféricas.

A análise teórica da difusão intrapartícula apresenta formas matemáticas complexas, que estão intimamente relacionadas à geometria das partículas adsorventes. Weber e Morris (1963) analisaram sistematicamente os dados cinéticos sobre a adsorção de alguns compostos orgânicos em partículas de carbono. Observando uma boa linearização de  $q_t$  versus  $t^{1/2}$  no estágio inicial da reação, eles propõem um modelo de difusão intrapartícula (HU; MA; HE; LIU *et al.*, 2024; WANG; GUO, 2022; WEBER JR; MORRIS, 1963), na forma:

No modelo de difusão intrapartícula (equação 9), considera-se a probabilidade de o adsorvato ser transportado de uma zona concentrada para o adsorvente por meio de difusão, sendo esta a etapa que limita a velocidade em muitos processos de adsorção, geralmente para processos descontínuos de agitação, onde a adsorção varia quase proporcionalmente a  $t^{1/2}$  em vez do tempo de contato  $t$  (OYELUDE; AWUDZA; TWUMASI, 2018), segundo a seguinte equação,

$$q_t = k_i t^{1/2} + C, \quad (9)$$

em que,  $k_i$  é a taxa de difusão intrapartícula constante ( $\text{mmol/g}\cdot\text{min}^{1/2}$ ), e  $C$  é uma constante.

Se  $C$  for igual a zero, a única etapa de controle é a difusão intrapartícula; Se  $C \neq 0$  indica que o processo de adsorção é bastante complexo e envolve mais de uma resistência difusiva em o adsorvente.

### Modelo de difusão de Crank

A adsorção em materiais porosos é caracterizada pela lenta transferência de massa nos espaços porosos, isto é caracterizado por um coeficiente de difusão intrapartícula  $D_e$ . Ao considerar uma difusão homogênea de um adsorvato em um adsorvente esférico, e assumindo difusividade superficial constante em todo o sólido, sugere-se que ela seja governada pela equação de difusão de Fick (LARGITTE; PASQUIER, 2016), representado por,

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D_e}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right), \quad (10)$$

em que,  $r$  é a distância na direção radial.

Crank (1979) propôs uma solução particular para a equação, para uma concentração média no sólido em um determinado momento, considerando que a esfera (adsorvente) está inicialmente livre de soluto e a concentração do sorvente na superfície permanece constante, ou seja, qualquer transferência de massa externa é suprimida (CRANK, 1979; LARGITTE; PASQUIER, 2016).

Assim, para tempos de adsorção longos, a equação pode ser escrita como,

$$q_t = q_e \left( 1 - \left( \frac{6}{\pi^2} \right) \exp \left( \frac{-D_e \pi^2 t}{r^2} \right) \right), \quad (11)$$

em que  $D_e$  ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) é o coeficiente de difusão intrapartícula.

De modo geral, o estudo da cinética de adsorção é crucial para a compreensão dos processos físicos e químicos no tratamento de metais pesados em meio aquoso. Nela são descritos a velocidade e o mecanismo de adsorção, o que permite otimizar o processo. Suas principais vantagens são a estimativa da eficiência de remoção, o projeto de sistemas de tratamento e a compreensão de fenômenos limitantes. Porém, apresenta limitações como a dificuldade de modelar sistemas complexos e a dependência de fatores como pH, temperatura e concentração inicial. Os mecanismos incluem difusão, quimissorção e precipitação. Porém, o estudo da cinética de adsorção é essencial para o desenvolvimento de tecnologias eficientes e sustentáveis para a remoção de metais pesados em águas residuais.

## 2.7. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção mostram como a adsorção ocorre em diferentes concentrações de adsorvente e a interação entre o adsorbato e o adsorvente no equilíbrio de adsorção é descrita através de isotermas de adsorção (SARAVANAN; SUDHA, 2014; YANG; HOU; WANG; TIAN *et al.*, 2019). As isotermas também servem como parâmetros de desenho para sistemas de tratamento de metais pesados em águas residuais (IGWE, 2007).

Os dados de equilíbrio podem ser representados com alguns modelos de isotermas como Langmuir, Freundlich, Tempkin, Dubinin-Raduskevich, essas isotermas permitem descrever os processos de adsorção, e são baseadas em princípios físicos e/ou químicos, enquanto outras são empíricas ou podem ser uma combinação de modelos propostos. Em geral, as isotermas mostram como ocorrem as adsorções e também servem como parâmetro de projeto no tratamento de metais pesados de águas residuais (IGWE, 2007).

Assim, os modelos de isoterma de adsorção são ferramentas fundamentais para compreender e otimizar os processos de remoção de íons metálicos em sistemas aquosos. Por meio de análise crítica e discriminante, esses modelos fornecem informações sobre os mecanismos de interação entre contaminantes e materiais bioadsorventes, a fim de avaliar a capacidade máxima de adsorção. Esses modelos permitem a caracterização dos processos de bioadsorção, por meio da seleção de bioadsorventes eficientes, permitindo que as interações físicas e químicas sejam conhecidas, o que possibilita a modelagem preditiva, contribuindo para o avanço das tecnologias de descontaminação de metais pesados.

### Isoterma de Langmuir

A equação foi determinada por Irving Langmuir em 1916, supõe que a superfície de qualquer material adsorvente contém vários sítios ativos onde o adsorvato adere, corresponde a uma adsorção monocamada, onde a energia de adsorção é constante e não há transmigração do adsorbato na superfície (HO, Y.-S.; MCKAY, G., 1998). A capacidade de adsorção aumenta com a concentração de equilíbrio até atingir um valor de saturação correspondente à superfície total da monocamada do adsorvente e nenhuma adsorção adicional ocorrerá (IGWE, 2007; RAMACHANDRAN; VAIRAMUTHU; PONNUSAMY, 2011).

O modelo da isoterma de Langmuir em sua forma não-linear é dado por,

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e}, \quad (12)$$

em que,  $q_e$  (mmol/g) é a capacidade de adsorção de equilíbrio,  $k_L$  (L/mmol) é a constante de Langmuir,  $C_e$  (mmol/L) é a concentração de adsorvato no equilíbrio, e  $q_m$  (mmol/g) é a capacidade de adsorção da monocamada.

A afinidade entre adsorvato e adsorvente pode ser prevista usando o parâmetro de Langmuir para formar o fator de separação adimensional  $R_L$  (Equação 13), e é um indicador importante que fornece informações sobre a natureza da adsorção, que é usado para prever se um sistema de adsorção é "favorável" ou "desfavorável" (SARAVANAN; GOMATHI; SUDHA, 2013).

$$R_L = \frac{1}{(1 + k_L C_0)}, \quad (13)$$

em que,  $C_0$  é a concentração inicial da solução (mmol/L).

Quando  $R_L > 1$  Desfavorável (pouca ou nenhuma quantidade de adsorvato adsorvida),  $R_L = 1$  Linear,  $0 < R_L < 1$  Favorável (boa afinidade entre o adsorbato e o adsorvente, facilitando a adsorção e a retenção do adsorbato),  $R_L = 0$  Irreversível (As ligações entre o adsorvente e o adsorbato são tão fortes que o adsorbato não pode ser facilmente dessorvido e fica permanentemente retido).

### Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich é baseado na suposição de que a adsorção ocorre em uma superfície de adsorção heterogênea (adsorção ideal) composta por grupos ativos com diferentes potenciais de adsorção e diferentes energias de adsorção. Isto é, descreve sistemas de adsorção reversíveis heterogêneos e não se limita à formação de monocamadas (HO, Y.-S.; MCKAY, G., 1998; RAMACHANDRAN; VAIRAMUTHU; PONNUSAMY, 2011; SELIEM; KOMARNENI; BYRNE; CANNON *et al.*, 2013).

A forma não linear desta isoterma é dada por,

$$q_e = k_f C_e^{1/n}, \quad (14)$$

em que,  $C_e$  (mmol/L) é a concentração de adsorvato no equilíbrio,  $q_e$  (mmol/g) é a capacidade de adsorção de equilíbrio,  $K_f$  (mmol<sup>1-1/n</sup>/L<sup>n</sup>) e  $n$  são as constantes de Freundlich, indicadores de capacidade de adsorção e intensidade de adsorção, respectivamente.

### Isoterma de Redlich–Peterson

A isoterma de Redlich–Peterson, permite explicar a heterogeneidade dos materiais adsorventes, através da distribuição de energia dos sítios adsorventes. O modelo de três parâmetros ( $a_R$ ,  $k_R$  e  $g$ ) é formulado combinando o modelo de Langmuir e Freundlich, permitindo representar o equilíbrio de adsorção em uma ampla faixa de concentrações de adsorbato. Quando  $g = 1$  o modelo torna-se a equação de Langmuir. O modelo é representado na forma (REDLICH; PETERSON, 1959),

$$q_e = \frac{k_R C_e}{1 + a_R C_e^g}, \quad (15)$$

em que,  $k_R$  (L/g) é o parâmetro que indica a capacidade máxima de adsorção,  $a_R$  (L/mmol)<sup>g</sup> é o parâmetro constante do modelo Redlich – Peterson, e  $g$  é o parâmetro que varia entre 0 e 1. Quando  $g = 1$ , a equação se reduz à isoterma de Langmuir. Se  $g$  for diferente de 1, representa uma combinação das isotermas de Langmuir e Freundlich.

### Isoterma de Temkin

A isoterma de Temkin assume que o calor de adsorção de todas as moléculas nas camadas diminui linearmente com a cobertura devido às interações adsorvato-adsorvente, e a adsorção é caracterizada pela distribuição uniforme das energias de ligação até uma energia máxima (VADI; SALMANPOUR; BOLQAR, 2014), portanto, a equação de Temkin permite determinar a variação da energia de adsorção (ABBOU; LEBKIRI; OUADDARI; KADIRI *et al.*, 2021; SHIKUKU; MISHRA, 2021). A forma não linear desta isoterma é dada por,

$$q_e = \frac{RT}{b_t} \ln(A_t C_e), \quad (16)$$

em que,  $q_e$  (mmol/g) é a capacidade de adsorção de equilíbrio,  $C_e$  (mmol/L) é a concentração de adsorvato no equilíbrio,  $R$  é a constante universal dos gases (8.314 J/mol.K),  $T$  é a temperatura (K),  $b_t$  (J/mol) é a variação da energia de adsorção, e  $A_t$  (L/mmol) é a constante de ligação de equilíbrio correspondente à ligação máxima.

Se a adsorção obedecer à equação de Temkin, a variação da energia de adsorção e a constante de equilíbrio de Temkin podem ser calculadas a partir da inclinação.

Em geral, o estudo das isotermas de adsorção permite descrever a capacidade de adsorção dos materiais adsorventes. Suas principais vantagens incluem a estimativa da

eficiência de remoção, a seleção de adsorventes adequados e o desenho de sistemas de tratamento. No entanto, eles têm limitações, como a dificuldade de modelar sistemas complexos de vários metais e a dependência de fatores como pH, temperatura e concentração inicial de metal. Os mecanismos de adsorção envolvidos incluem quimissorção, complexação e precipitação. A aplicação de modelos matemáticos, como Langmuir, Freundlich, Redlich–Peterson e Temkin, permite a quantificação e a otimização desses processos, o que é essencial para o desenvolvimento de tecnologias eficientes e sustentáveis para a remoção de metais pesados de águas residuais.

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1. EXTRAÇÃO DE HIDROCOLÓIDE NOSTOC

Amostras do Nostoc foram colhidas na lagoa Puccacocha localizada a uma altitude de 4,251 m com coordenadas 13°47'52"S e 73°17'5"O, na província de Andahuaylas, Apurímac, Peru.

**Figura 3.** Colheita do Nostoc, a) Lagoa Puccacocha, lugar de colheita, b) Nostoc recolhido, c) imagem do Nostoc natural

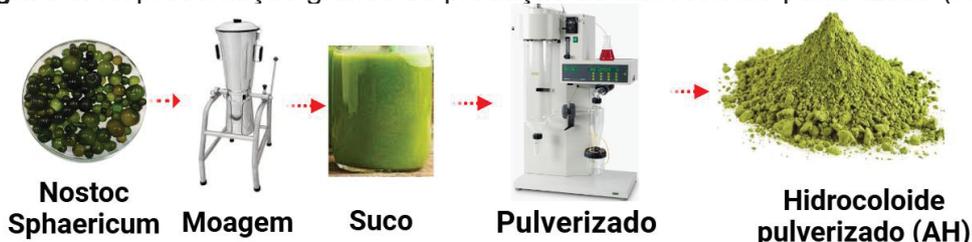


As amostras de Nostoc (1.0 kg) in natura foram moídas em um liquidificador, em seguida, foram peneiradas em peneira com 45 microns. O caldo obtido foi levado a um secador por pulverização (modelo B-290, Buchi) com temperatura de entrada de 100 °C, vazão de ar de 600 L/h, velocidade de sucção 38 m³/h, obtendo o hidrocoloide pulverizado (HA) (Figura 4).

Para a análise das características do Nostoc natural, 500 g foram levadas para um secador de bandeja a 60 °C por 24 horas, depois levadas para um dessecador por 24 horas, em seguida as amostras foram coletadas em sacos de PEAD e levadas para armazenamento em condições ambientes e no escuro.

As amostras secas foram caracterizadas por FTIR, carbono orgânico total - COT, caracterização superficial em MEV, análise DSC (calorimetria diferencial de varredura) e TGA (análise termogravimétrica).

**Figura 4.** Representação gráfica da produção de hidrocoloide pulverizado (HÁ)



#### 3.2. TRATAMENTO E ATIVAÇÃO DE NANOARGILA

As argilas naturais foram coletadas nos distritos de Huancabamba (HMB) (com coordenadas 13°43'58,90"S, 73°20'38,17"O e 3.682 m de altitude) e Huanta (HUT) (com

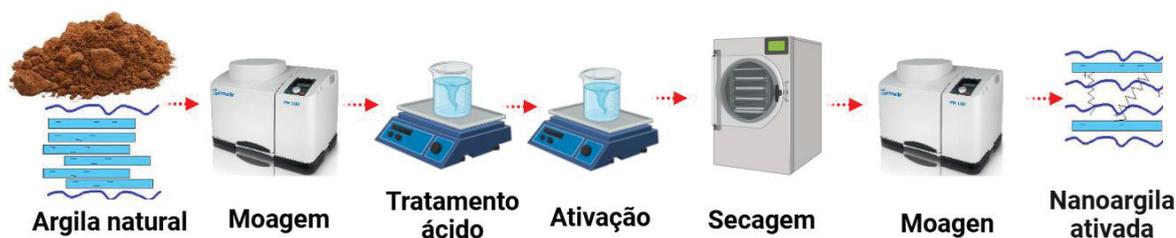
coordenadas 12°53'37,09"S, 74°15'57,65"O e 2.720 m de altitude) da província de Andahuaylas e Ayacucho respectivamente, Peru.

A argila natural HUT e HMB foi moída em um moinho planetário PM100, marca Retsch (Haan, Alemanha), a 250 rpm por 10 minutos, com um intervalo de rotação de 2 minutos, e as amostras moídas foram peneiradas a 125 microns. O material peneirado foi tratado com ácido fosfórico a 10% para remover a matéria orgânica em uma proporção de 1,0 g de argila/4,0 mL de ácido e agitado a 300 rpm a 60 °C por 6 h; em seguida, foi enxaguado com água ultrapura até pH 7, e seco a 60 °C.

Depois foi ativada com uma solução de 1,0 M de NaCl em uma proporção de 1,0 g de argila/5,0 mL e agitada a 200 rpm por 24 h. Em seguida, foi enxaguada com água ultrapura em abundância até atingir uma condutividade inferior a 10 S/cm da água residual e foi seca a 60 °C, obtendo-se a argila ativada, de acordo com a Figura 5 (MALAYOGLU, UFUK, 2018)

Da mesma forma, as argilas natural e ativada foram caracterizadas por espectroscopia de FTIR, difração de raios X, caracterização de superfície em MEV, capacidade de troca catiônica - CTC, carbono orgânico total.

**Figura 5.** Representação gráfica da produção de nanoargila ativada (NR)



### 3.3. PREPARAÇÃO DO COPOLÍMERO

O hidrocolóide Nostoc (HA) foi misturado com a nanoargila ativada HMB e HUT, nas proporções mostradas na Tabela 3. As misturas foram prensadas para obtenção das pastilhas para fácil manuseio e pesagem.

**Tabela 3.** Matriz de desenho experimental

Tratamento	Copolímero	
	HA (g)	NR (g)
HMB-HA	0,2 (20%)	0,8 (80%)
NR/HMB-HA	0,2 (20%)	0,8 (80%)
HUT-HA	0,2 (20%)	0,8 (80%)
NR/HUT-HA	0,2 (20%)	0,8 (80%)

HA é o nostoc pulverizado, NR é a argila ativada, HUT e HMB são os tipos de argila.

### **3.4. PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DE MATERIAIS PARA A ELABORAÇÃO DE COPOLÍMERO**

#### **3.4.1. Determinação do carbono orgânico total (COT)**

O COT na argila natural, argila ativada e hidrocoloide pulverizado de nostoc (HA) foi determinado por combustão em alta temperatura e o CO<sub>2</sub> produzido foi determinado por infravermelho não dispersivo, da marca Shimadzu, modelo SSM-5000A.

#### **3.4.2. Determinação da capacidade de troca catiônica (CTC)**

A CTC da argila natural e argila ativada foi determinada pela soma das trocas compulsivas de Al, Ca, Mg, K e Na por Ba. Neste método, os cátions trocáveis são removidos com uma solução de 0,1 mol/L de BaCl<sub>2</sub>, por centrifugação por duas horas e a concentração de íons é determinada por ICP-OES (Shimadzu, modelo 9820). O valor de CTC (cmol/kg) é igual à soma dos cátions (FONSECA; ALLEONI; MELFI; MONTES, 2005; JAREMKO; KALEMBASA, 2014).

#### **3.4.3. Determinação do tamanho de partícula e potencial zeta ( $\zeta$ )**

Foram pesados 4 mg de amostra seca (argila natural, argila ativada e hidrocoloide pulverizado de nostoc) foram dispersos em 5 mL de água ultrapura, agitado a 1000 rpm por 5 min, em seguida foi ultrassonicado por 10 min à temperatura ambiente. Uma alíquota foi retirada em um capilar e o diâmetro hidrodinâmico e a distribuição de tamanho foram determinados por espalhamento dinâmico de luz (DLS) por meio do equipamento Zetasizer ZSU3100 com largura de banda de 33  $\mu$ seg e ângulo de espalhamento de 90°.

Da mesma forma, 2 mL foram carregados em uma célula de poliestireno e lidos no mesmo equipamento, com comprimento de onda do laser de 632,8 nm, ângulo de dispersão de -14,14° e intensidade de campo elétrico de 5 V/cm.

#### **3.4.4. Determinação do ponto de carga zero (PCZ)**

Soluções com pH 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 e 12 foram preparadas utilizando NaOH e HCl para a realização dos ensaios e determinação de PCZ. Foram adicionados 0,05 g de amostra (argila natural, argila ativada, hidrocoloide pulverizado de nostoc e copolímero) a 50 mL de cada solução e conduzidos à agitação contínua a 150 rpm durante 24 horas em temperatura ambiente. Ao final, o pH da solução resultante foi medido (LIGARDA-SAMANEZ; CHOQUE-QUISPE; PALOMINO-RINCÓN; RAMOS-PACHECO *et al.*, 2022).

Para encontrar o PCZ, foram plotados os valores de pH iniciais versus o pH final da solução, a intersecção entre as curvas informa o valor de PCZ.

### 3.5. PROPRIEDADES TÉRMICAS DOS MATERIAIS

A estabilidade térmica foi determinada por análise termogravimétrica (TGA). As amostras (argila natural, argila ativada e hidrocoloide pulverizado de nostoc) foram carregadas em cadinhos de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e levadas para um equipamento da marca TA Instruments, modelo TGA550 (Delaware, EUA), com software Trios V, com faixa de 20 a 600 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e suprimento de nitrogênio de 50 mL/min.

As propriedades de transição térmica das matérias-primas foram analisadas em um calorímetro diferencial de varredura (DSC), marca TA Instruments, modelo DSC2500, sob atmosfera de nitrogênio (50 mL/min). As amostras foram seladas em uma panela de alumínio e escaneadas de 20 a 200°C a uma taxa de aquecimento de 5°C/min. O equipamento foi estabilizado através de uma corrida de linha de base nas condições de análise por 1 h.

### 3.6. PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DE MATERIAIS

#### 3.6.1. Propriedades cristalinas

A análise de difração de raios X, dos materiais foi realizada por meio de um difratômetro, marca Bruker, modelo D8-Focus, ( $\text{Cu K}\alpha_1 = 1,5406 \text{ \AA}$ ) a 40 kV e 40 mA, com um detector PSD Linceeye. A radiação dispersa foi detectada no intervalo angular de 4 - 70° ( $2\theta$ ) e passo de 0,04°.

O grau de cristalinidade foi determinado por meio da relação entre a área correspondente à fase cristalina e a área total abaixo da curva DRX (DOME; PODGORBUNSKIKH; BYCHKOV; LOMOVSKY, 2020), de acordo com,

$$GC (\%) = \frac{S_{cr.p}}{S_t} \times 100, \quad (17)$$

em que, GC é o grau de cristalinidade (%);  $S_{cr.p}$  é a área correspondente à fase cristalina; e  $S_t$  é a área total do difratograma.

O tamanho dos cristais não é sinônimo de tamanho de partícula, pois os cristais se encontram dentro das partículas, assim como o tamanho médio dos cristais (D) foi determinado a partir do difratograma por meio da equação de Scherrer (MONSHI; FOROUGH; MONSHI, 2012),

$$D = \frac{k_{DRX} \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}, \quad (18)$$

em que,  $k_{DRX}$  é a constante de Scherrer (0,9);  $\lambda$  é a longitude de onda da fonte de raios x (0,15406 nm);  $\beta$  é o ângulo do pico do perfil do pico de difração na metade da altura máxima resultante do pequeno tamanho dos cristais (em radianos),  $\theta$  é a posição do pico (em radianos).

### 3.6.2. Determinação de grupos funcionais

Foram preparadas pastilhas com 0,1% de cada material e copolímero em KBr grado IR, que foram levados ao módulo de transmissão do espectrômetro FTIR Thermo Fisher modelo Nicolet IS50, num intervalo de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  com uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.6.3. Caracterização de superfície

As amostras dos materiais, foram preparadas com discos adesivos de carbono de 12,0 mm com suporte de alumínio de 12,7x8,0 mm. A análise foi realizada sob baixo vácuo a uma pressão de 0,07 Torr. As micrografias foram observadas com aumento de 5000x a uma distância de 10 mm em um microscópio eletrônico de varredura Thermo Fisher modelo Prisma E.

## 3.7. AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DE METAIS

A partir de uma solução padrão de 1000 ppm de Pb ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  em  $\text{HNO}_3$  2%), As ( $\text{As}_2\text{O}_3$  em  $\text{HNO}_3$  2%), Cd ( $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  em  $\text{HNO}_3$  2%) e Zn ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  em  $\text{HNO}_3$  2%) da marca Scharlau, uma solução multimetal de 10 ppm dos íons metálicos ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ ) foi preparada por diluição com água deionizada, o pH foi posteriormente ajustado para 4,5 e 5,5 com NaOH 0,1 M.

Foi seguida a metodologia proposta por Rani et al (2019), para a qual 5 mg de copolímero nas suas diferentes formulações (Tabela 4) foram imersos em 50 mL de solução em agitação contínua a 50 rpm, durante 24 h à temperatura ambiente, de acordo com o planejamento experimental da Tabela 6. Uma alíquota filtrada através de um filtro hidrofóbico de 0,45 micros foi tomada no final do tempo a ser analisado por meio de um ICP-OES. A capacidade de absorção do polímero foi determinada pela diferença de concentração e por triplicata, e expressa como porcentagem de remoção.

**Tabela 4.** Planejamento experimental para o processo de adsorção multimetal

pH	Copolímero	Massa de copolímero (mg)	Solução metálica (mL)	Remoção (%)
4.5	HMB-HA	5	50	---
	NR/HMB-HA	5	50	---
	HUT-HA	5	50	---
	NR/HUT-HA	5	50	---
5.5	HMB-HA	5	50	---
	NR/HMB-HA	5	50	---
	HUT-HA	5	50	---
	NR/HUT-HA	5	50	---

HA é o nostoc pulverizado, NR é a argila ativada, HUT e HMB são os tipos de argila.

### 3.8. AVALIAÇÃO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Foram preparadas 250 mL de solução multimetal de  $Pb^{2+}$ ,  $As^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  de 10 ppm cada uma, a partir de uma solução multimetálica de 1000 ppm (Scharlau) e foram adicionados a 25,0 mg do copolímero (adsorvente), agitando a 50 rpm à temperatura ambiente. O pH da solução foi ajustado em 4,5 e 5,5 com NaOH 0,1 M e  $HNO_3$  0,1 M. Foram considerados os tempos de contato de 0, 5, 10, 30, 60, 90, 120 e 150 min, e para cada tempo, uma alíquota foi filtrada por meio de um filtro hidrofóbico de 0,45 microns, e levada a um ICP-OES 9820 Shimadzu, calibrado com os padrões de cada metal (solução de calibração STD, SCP Science). As leituras das amostras foram realizadas no modo axial, em quadruplicata, com enxágue de 30 segundos entre as amostras a 60 rpm, fluxo de 10 L/min de gás e exposição de plasma de 30 segundos.

A adsorção experimental dos metais no tempo ( $q_{t,e}$ ) foi determinada por meio da equação (SINGHA; GULERIA, 2014),

$$q_{t,e} = \frac{V(C_0 - C_t)}{m}, \quad (19)$$

em que,  $C_t$  (mmol/L) é a concentração do metal no tempo t,  $C_0$  (mmol/L) é a concentração inicial do metal em t = 0 min,  $V$  (L) é o volume da solução, e  $m$  (mg) é a massa do copolímero.

Os dados obtidos, foram ajustados os parâmetros das equações 2, 4, 7, 9 e 11, por meio do método de diferença mínima de quadrados, usando o software Solver e o Statistica V12 (RAJESHWARI; LATHA; GOMATHI; SANGEETHA *et al.*, 2018).

### 3.9. AVALIAÇÃO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Foram preparados 250 mL de soluções unimetal e multimetal com concentrações de 10, 50, 100, 150, 200 e 250 ppm (adsorbato), adicionados a 25 mg de nanocompósito, agitados a 50 rpm por 90 min e a 20°C e pH 4,5, em seguida uma alíquota foi filtrada (filtro 0,25  $\mu$ m) e concentração remanescente determinada por meio do equipamento ICP-OES 9820.

A capacidade de adsorção de metais pesados ( $q_e$ ) foi determinada por,

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m}, \quad (20)$$

em que,  $q_e$  (mmol/g) é a capacidade de adsorção de equilíbrio,  $V$  (L) é o volumen da solução,  $C_e$  (mmol/L) é a concentração de adsorbato no equilíbrio,  $C_0$  (mmol/L) é a concentração inicial do metal, e  $m$  (mg) é a massa do copolímero.

A partir dos dados de  $q_e$  e  $C_e$  foram construídas as isotermas de adsorção, e ajustadas aos parâmetros das equações 12, 14, 15 e 16, por meio do método de diferença mínima de quadrados, usando o software Solver e o Statistica V12 (SINGHA; GULERIA, 2014).

### 3.10. AJUSTE DE MODELOS CINÉTICOS E ISOTÉRMICOS

Os parâmetros dos modelos cinético e isotérmico foram determinados por meio de regressão não linear, e a diferença de mínimos quadrados foi ajustada aos dados experimentais com o critério de convergência, avaliado pelo método Quasi-Newton (QN) (EMIOLA; ADEM, 2021).

Para discriminar numericamente os modelos utilizados, foram utilizadas ferramentas estatísticas que medem o ajuste dos modelos aos dados experimentais. Para isso foi calculado o coeficiente de ajuste  $R^2$ , que mede a variabilidade da variável dependente do modelo ajustado; o erro relativo médio ( $ARE$ ) que permite minimizar a distribuição do erro fracionário; o teste Qui-quadrado ( $X^2$ ) que mede a diferença dos quadrados dos dados experimentais com os dados ajustados pelo modelo. A função de erro fracionário híbrido ( $HYBRID$ ) inclui adicionalmente um divisor como um termo para o número de graus de liberdade do sistema (o número de dados menos o número de parâmetros dentro da equação isotérmica).

A função do desvio padrão percentual de Marquardt (MPSD) é baseada na distribuição média geométrica do erro que é modificada para permitir o número de graus de liberdade do sistema (ALLEN; MCKAY; PORTER, 2004; BALAN; ROBU; BULAI; BILBA *et al.*, 2017; EL-SAID; EL-SADAAWY; ALY-ELDEEN, 2017). Estes foram determinados usando as equações:

$$ARE = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{q_{adj} - q_{exp}}{q_{exp}} \right|_i, \quad (21)$$

$$X^2 = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{(q_{exp} - q_{adj})^2}{q_{adj}} \right]_i, \quad (22)$$

$$HYBRID = \frac{100}{N-n} \sum_{i=1}^N \left[ \frac{(q_{adj} - q_{exp})^2}{q_{exp}} \right]_i, \quad (23)$$

$$MPSD = 100 \sqrt{\frac{1}{N-n} \sum_{i=1}^N \left[ \frac{(q_{adj} - q_{exp})^2}{q_{exp}} \right]_i}, \quad (24)$$

em que  $q_{adj}$  é a capacidade de adsorção reportada pelo modelo;  $q_{exp}$  é a capacidade de adsorção experimental;  $N$  corresponde ao número de dados e  $n$  é o número de parâmetros do modelo.

Valores de  $R^2$  próximos da unidade indicam um bom ajuste do modelo, enquanto para  $ARE$ ,  $X^2$ ,  $HYBRID$  e  $MPSD$  estes devem ser os mais baixos possíveis (MOROI; AVRAM; BULGARIU, 2016; POPOOLA; YUSUFF; ADESINA; LALA, 2019; ZHANG; TANG; HUANG; KELLER *et al.*, 2019).

Da mesma forma, avaliou-se a dispersão dos resíduos, ou seja, a diferença individual entre os dados experimentais e os relatados pelo modelo, cujos critérios foram: Aleatório (A),

levemente tendencioso (LT) e tendencioso (T). Os modelos com melhor ajuste devem ter distribuição aleatória, pois compara individualmente os desvios dos dados experimentais com um modelo (AMIN; AMANULLAH; ASLAM, 2016; WU; LI, 2016).

Para avaliar os efeitos dos fatores de entrada ou variáveis, a ANOVA foi aplicada assim como o teste de comparações múltiplas de Tukey para identificar qual dos tratamentos apresenta diferença significativa.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

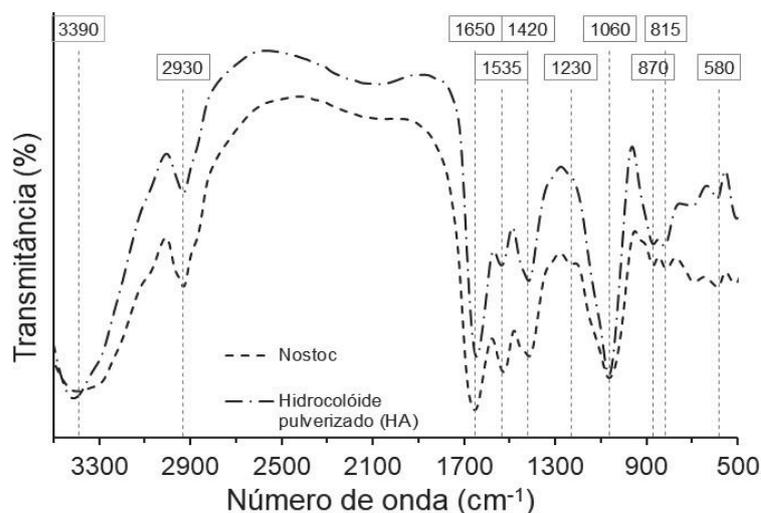
### 4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

#### 4.1.1. Caracterização do hidrocólóide pulverizado (HA)

##### Análise de grupo funcionais

As amostras da alga nostoc desidratadas e do hidrocólóide pulverizado (HA) foram analisadas por meio de análise de espectroscopia por IR (infravermelho), os espectrogramas são mostrados na Figura 6. Observou-se que todas as amostras apresentaram comprimento de onda próximo de  $3390\text{ cm}^{-1}$ , o que corresponde a uma vibração da ligação -OH e -NH-, característica da presença de álcoois primários, amidas e ácidos carboxílicos, que estabelecem pontes de hidrogênio (AFTAB; HAMEED; UMBREEN; ALI *et al.*, 2020b). O comprimento de onda em  $2930\text{ cm}^{-1}$  corresponde às vibrações de alongamento assimétrico da ligação C-H (Tabela 5), que podem estar associados às cadeias de hidrocarbonetos de lipídios e carboidratos, bem como aos radicais proteicos (RODRIGUEZ; TORRES; LÓPEZ, 2017).

**Figura 6.** Espectrogramas IR para nostoc desidratado e hidrocólóide pulverizado



Outra banda com alta intensidade nas algas ocorre em torno de  $1650\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a uma vibração do estiramento do grupo carbonila C=O, presente no grupamento ácido das proteínas e lipídios, da mesma forma é atribuída ao estiramento -OH da água de constituição presente nas amostras de nostoc, portanto essas amostras teriam alta capacidade de reter água em sua estrutura (RODRIGUEZ; GONZALES; ROMERO; TRONCOSO *et al.*, 2017).

Na faixa entre  $2.000$  e  $2.500\text{ cm}^{-1}$  observa-se uma banda com leve intensidade próximo a  $2100\text{ cm}^{-1}$ , isso se deve à presença da tensão de ligação -CN, característica dos cianocompósitos, que apresentam nostoc. Já em  $1535\text{ cm}^{-1}$ , observa-se uma banda de baixa

intensidade, que corresponde às vibrações de estiramento da ligação -N-H, COO- e C=O, associados a grupos proteicos (HAMRUN; TALIB; RUSLIN; PANGERAN *et al.*, 2022).

Em 1420  $\text{cm}^{-1}$  observa-se o estiramento das ligações simples C-O, C-H e -OH, associados a carboidratos, lipídios e proteínas como globulina, prolamina e glutenina (AFTAB; HAMEED; UMBREEN; ALI *et al.*, 2020a; HAMRUN; TALIB; RUSLIN; PANGERAN *et al.*, 2022). O pico em 1230  $\text{cm}^{-1}$  está associado a vibrações de estiramento e tensão das ligações C-O-C de ésteres, lipídios e aminoácidos (Tabela 5), embora isso seja ligeiramente apreciado nas amostras desidratadas, enquanto nenhum sinal é observado na pulverizada, indicando que o processo de pulverização remove principalmente ésteres.

**Tabela 5.** Comprimentos de onda dos grupos funcionais do Nostoc

Comprimento de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Grupo funcional	Tipo de vibração	Tipo de composto
3390	-NH e -OH	Alongamento	Álcoois, amida secundária e ácidos carboxílicos
2930	-CH <sub>2</sub> -	Alongamento assimétrico	Grupos metileno (lipídios, carboidratos e radicais proteicos)
1650	H-OH, C=O e CN	Vibrações angulares, alongamento	Água, Amida, Fenóis, ácidos carboxílicos e aldeídos
1535	COO-, -C(=O)-NH, C=O, -NH	Alongamento	Grupo carboxila em éster, amina (proteína)
1420	-OH, C-O	Alongamento	Álcoois, celulose
1300-1100	C-O-C e -OH	Alongamento e vibrações angulares	Fenóxi, Éster, Carboidratos
1076- 1060	C-O, C-O-C, C-OH	Alongamento	Álcoois, lipídios, carboidratos
945	-OH fora do plano	Deformação	Ácidos carboxílicos
870	-CH <sub>2</sub> -	Deformação	Grupos metileno, pigmento anelar aromático, glicose
756	C-O-C	Alongamento	Éter
580	O=S=O	vibrações angulares assimétrica e simétrica	Sulfato

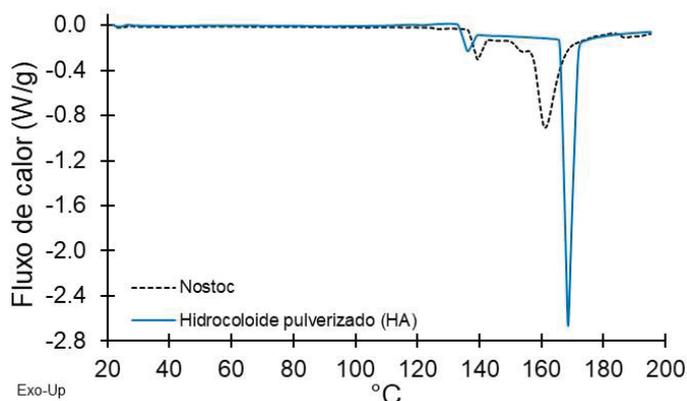
A banda em 1060  $\text{cm}^{-1}$  apresenta alta intensidade, a qual pode ser atribuído ao estiramento das ligações C-O, C-O-C, C-OH correspondentes principalmente a lipídios e carboidratos, ou seja, uma indicação da presença de gomas e mucilagens em algas (BUREAU; COZZOLINO; CLARK, 2019; CHOQUE-QUISPE; MOJO-QUISANI; LIGARDA-SAMANEZ; CALLA-FLOREZ *et al.*, 2022), sendo maior nas amostras pulverizadas, por apresentarem maior intensidade (Figura 6). Em 815  $\text{cm}^{-1}$  observa-se um pico de baixa intensidade correspondente à deformação da ligação -CH<sub>2</sub> dos grupos metileno. Entre 800 e 580  $\text{cm}^{-1}$  aparecem diferentes bandas, área conhecida como “impressão digital” dos materiais,

atribuídos aos estiramentos das ligações C-H e C-O dos amidos e glicose (SEBEIA; JABLI; GHITH; ELGHOUL *et al.*, 2019). Da mesma forma, observa-se uma banda em torno de 580  $\text{cm}^{-1}$ , correspondendo à curvatura assimétrica da ligação O-S-O, e a pigmentos vegetais como a clorofila a e b (AFTAB; HAMEED; UMBREEN; ALI *et al.*, 2020a; BUREAU; COZZOLINO; CLARK, 2019).

### Análise térmica DSC e TGA

A variação térmica das amostras de nostoc foi avaliada pela análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC -sigla em inglês), cujos resultados são mostrados na Tabela 6 e na Figura 7. Foi observado que o nostoc desidratado e pulverizado (HA) apresenta um pico endotérmico correspondente a transição vítrea ( $T_g$ ), o que indica que o nostoc apresenta estrutura amorfa, ou seja, as cadeias poliméricas do nostoc apresentam flexibilidade ao redor do valor de  $T_g$ , isso é atribuído à presença de ligações C-C e C-O, tal como se evidencia no espectro de IR (Tabela 5). Embora esses valores sejam relativamente altos, isso se deve à ramificação das estruturas que apresentam as gomas no nostoc (condensados de xilose, galactose e glucose) (Perdomo *et al.*, 2009). Assim, foram observados valores para o nostoc desidratado de 137,10 °C e pulverizado HA de 134,02 °C, também se observou que  $T_g$  é maior para o nostoc desidratado, isso deve ao conteúdo de fibras nas mostras desidratadas (Tabela 6).

**Figura 7.** Termograma DSC para amostras de nostoc desidratado e pulverizado HA



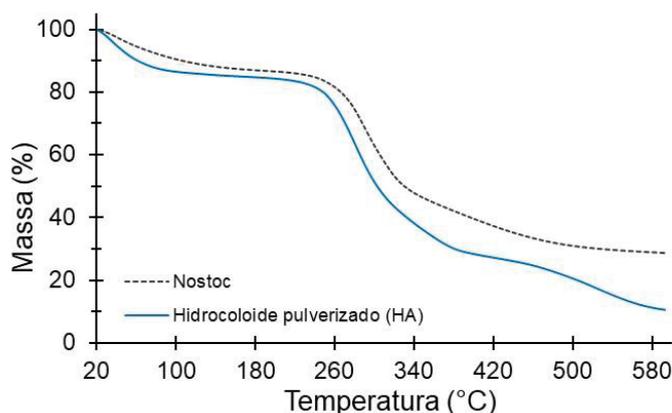
Por outro lado, a transição térmica da gelatinização inicia-se em 157,36 °C ( $T_0$ ), atingindo um pico máximo ( $T_m$ : temperatura de pico de gelatinização) em 166,1 °C, e conclusão ( $T_f$ ) a 168,22 °C; enquanto para HA,  $T_0$ ,  $T_m$  e  $T_f$  aumentam ligeiramente. Esse fato se deve ao teor de carboidratos, gomas, mucilagens e hidrocoloides, o que pode ser evidenciado pelo maior valor da entalpia de gelatinização no HA (154,99 J/g). Esses resultados são concordantes com os materiais de origem biológica, com teor de pectina e goma, já que criam estruturas tridimensionais ao quebrar as conformações moleculares devido ao aumento da temperatura (WANG; MA; JIANG; HU *et al.*, 2016).

**Tabela 6.** Transições térmicas para amostras de nostoc

Tipo	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>0</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	H <sub>f</sub> (J/g)	T <sub>f</sub> (°C)
Nostoc desidratado	137,10	157,36	161,20	77,58	168,22
Nostoc pulverizado (HÁ)	134,02	166,11	168,60	154,99	172,33

Em que, T<sub>g</sub> é a transição vítrea, T<sub>0</sub> é a início de transição térmica da gelatinização, T<sub>m</sub> é a temperatura de pico de gelatinização, H<sub>f</sub> é a entalpia de gelatinização, T<sub>f</sub> é a conclusão de transição térmica da gelatinização.

A variação da massa em função da temperatura é apresentada na Figura 8, observando três intervalos de considerável variação de massa, o primeiro em torno de 20 a 147 °C, o segundo estágio entre 197 a 398 °C, e o terceiro entre 339 °C a 591 °C (Tabela 7), esses intervalos são semelhantes aos apresentados pelas carrageninas, gomas e pectinas (COMBO; AGUEDO; QUIÉVY; DANTHINE *et al.*, 2013; WANG; MA; JIANG; HU *et al.*, 2016). A primeira etapa corresponde à perda de água livre e ligada do nostoc desidratado e HA, observando-se que as amostras desidratadas apresentam uma perda um pouco maior, embora a uma temperatura mais elevada, isso pode ser atribuído ao maior teor de umidade. Da mesma forma, nesta etapa, ocorre também uma perda de compostos voláteis, como alguns ácidos graxos de baixo ponto de ebulição encontrados em algas deste tipo (HORINCAR; PARFENE; TYAGI; GOTTARDI *et al.*, 2014; LI; HU; TONG; XIA *et al.*, 2023).

**Figura 8.** Termograma TGA para o nostoc desidratado e pulverizado HA**Tabela 7.** Perda de massa para o nostoc desidratado e pulverizado HA

Tipo	Teor de umidade (% em base seca)	Primeiro estágio		Segundo estágio		Terceiro estágio		Resíduo (%)	Máx. perda de massa (%)
		Perda de massa (%)	Faixa de temp. (°C)	Perda de massa (%)	Faixa de temp. (°C)	Perda de massa (%)	Faixa de temp. (°C)		
Desidratado	10,61±0,35	14,72	20,0 147,85	37,19	219,44 339,02	19,52	339,02 567,45	28,57	71,43
HA	9,42±0,26	13,42	20,0 114,54	58,06	197,8 398,27	17,87	414,14 591,39	10,65	89,35

O segundo estágio corresponderia à desnaturação de carboidratos e proteínas, e ácidos graxos de alto peso molecular, devido à decomposição pirolítica que forma carvão, gases carbônicos e compostos nitrogenados. A amostra de HA registrou perdas maiores, o que

indica o alto teor de gomas, carrageninas e hidrocoloides, bem como proteínas solúveis em água no produto seco por pulverização (WANG; MA; JIANG; HU *et al.*, 2016).

No terceiro estágio ocorre uma perda lenta de massa, principalmente devido à decomposição térmica dos carvões provenientes de gorduras, carboidratos e fibras, sendo que o nostoc apresentou perda maior de 19,52%, enquanto HA apresentou perdas menores (Tabela 7), isso se deve ao fato do processo de pulverização aquosa permitir a coleta de componentes e substâncias solúveis em água.

### **Conteúdo de matéria orgânica no nostoc pulverizado HA**

A matéria orgânica de uma substância é constituída principalmente por carbono (carboidratos, gorduras, fibras e proteínas), isso foi avaliado por meio do teor de carbono orgânico total. Foi observado um teor de  $38,68 \pm 0,89\%$  para o HA, enquanto o carbono inorgânico foi de  $0,18 \pm 0,02\%$ , o que indica a presença de sais de carbono como carbonatos e bicarbonatos.

### **Tamanho da partícula e potencial zeta ( $\zeta$ ) de HA**

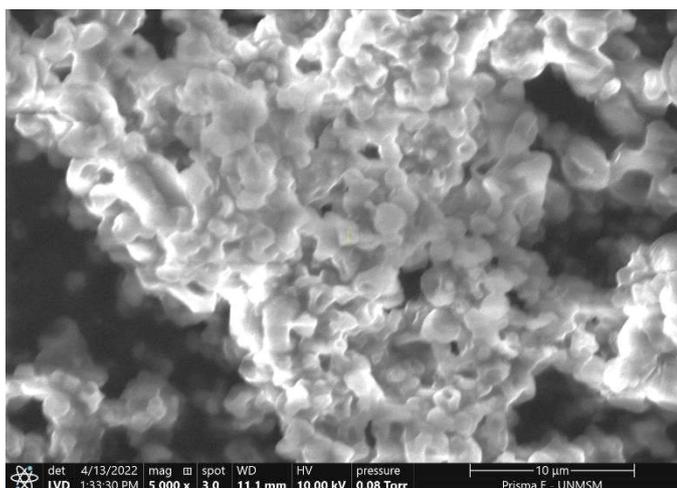
A Tabela 8 mostra o tamanho da partícula do HA, com dois picos bem definidos de 43,4 nm (4,2%) e 421,7 nm (95,8%). O fato de apresentar mais de dois picos se deve ao processo de pulverização, pois as condições do processo geram interações eletrostáticas e químicas, o que promoveria a formação de partículas aglutinadas maiores, conforme mostrado na imagem de MEV (Figura 9). Da mesma forma esse comportamento se deve à decomposição dos constituintes do espaço do nostoc pulverizado, que quando dissolvido em água, seus constituintes são solubilizados, podendo encontrar partículas isoladas de proteínas, gorduras e carboidratos, os quais possuem diferentes diâmetros moleculares, sendo este um comportamento característico (LIN; CAI; TANG; WANG, 2015; PUTRO; LUNARDI; SOETAREDJO; YULIANA *et al.*, 2021).

**Tabela 8.** Tamanho da partícula para hidrocoloide pulverizado HA

<b>Pico Tamanho (nm) %</b>		
1	43,4	4,2
2	421,7	95,8

O  $\zeta$  de HA pulverizado, apresentou um valor de  $-17,14$  mV, o que indica uma boa capacidade de agregação e formação de flocos em soluções aquosas. Isso favorece a adsorção de cátions metálicos, pois o resultado obtido indica que a carga total da HA é negativa. Esse fato é devido à presença de grupos carboxila, oxidrila e carbonila no nostoc pulverizado, o que permitiria que ele se hidratasse facilmente (LIN; CAI; TANG; WANG, 2015; SINGH; BOTHARA, 2014).

**Figura 9.** Micrografia MEV do hidrocoloide pulverizado HA

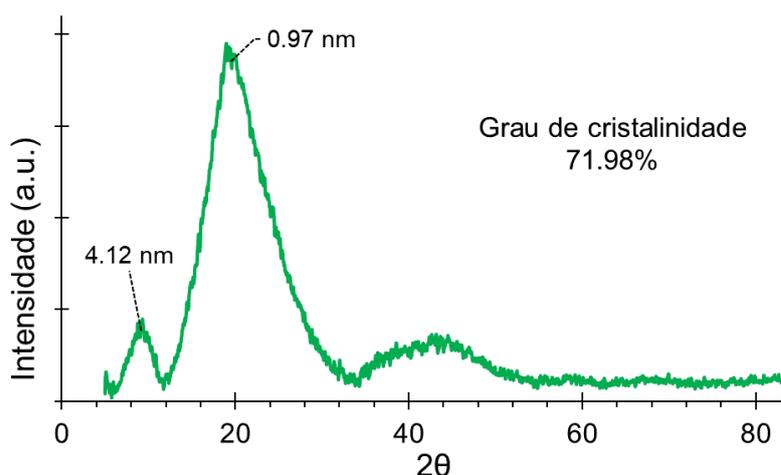


### Grau de cristalinidade

O estudo da difração de raios X permite conhecer o arranjo estrutural e composição dos materiais, bem como o arranjo espacial dos átomos ou moléculas destes.

Observou-se que o HA apresentou um padrão de difração do tipo B (Figura 10) devido à presença de picos característicos de maior intensidade em ângulos  $2\theta$  em torno de  $20^\circ$ , que correspondem a duplas hélices dispostas em formato hexagonal e com presença em sua estrutura de 36 moléculas de água, esta característica é típica de gomas e hidrocoloides (MUTUNGI; ROST; ONYANGO; JAROS *et al.*, 2009; PARK; BAKER; HIMMEL; PARILLA *et al.*, 2010; YAO; WENG; CATCHMARK, 2020).

**Figura 10.** Difratoograma do hidrocoloide pulverizado HA



O grau de cristalinidade encontrado foi de 71.98% com tamanho de cristal de 4,12 e 0,97 nm. Isso indica que as partículas de HA possuem alta permeabilidade, favorecendo, portanto a hidratação.

De acordo com as análises realizadas, a caracterização do nostoc pulverizada (HA) revelou a presença de grupos funcionais típicos de polissacarídeos e proteínas que oferecem alta capacidade de quelação, bem como propriedades térmicas e estruturais que tornam o material estável durante o manuseio. A HA apresentou maior estabilidade térmica, maior teor de matéria orgânica e um  $\zeta$  negativo, indicando boa capacidade de hidratação e formação de flocos no uso de tratamento de água e adsorção de metais pesados. Por outro lado, o padrão de difração de raios X mostrou uma estrutura cristalina do tipo B com um alto grau de cristalinidade, o que favorece a hidratação da HA. Essas características físico-químicas e estruturais do HA sugerem seu potencial como hidrocoloide funcional para uso como material adsorvente de metais pesados.

#### 4.1.2. Caracterização das argilas

##### Determinação da CTC das argilas

As argilas foram coletadas em campo, cujas coordenadas estão descritas na Tabela 9. Foi determinada a capacidade de troca catiônica (CTC), que permite conhecer o quanto que a argila absorve de cátions de tal forma que possam ser facilmente substituídos por íons competitivos, pode ser considerado como equivalente às cargas negativas das argilas (ZGORELEC; GRAHOVAC; PERCIN; JURKOVIC *et al.*, 2019), sendo este um fator preditivo da extratibilidade dos metais (ARAN; MAUL; MASFARAUD, 2008).

**Tabela 9.** Localização da coleta das argilas

Código	Origem	Distrito	Região	Coordenadas		Altitude (m)
				S	W	
HMB	Huancabamba	Andahuaylas	Apurímac, Perú	13°43'58.90"	73°20'38,17"	3682
HUT	Huanta	Luricocha, Huanta	Ayacucho, Perú	12°53'37.09"	74°15'57,65"	2720

A argila HUT sem tratamento (natural) apresentou CTC  $10,47 \pm 0,52$  cmol/kg, enquanto o HMB foi  $4,95 \pm 0,17$  cmol/kg (Tabela 10), por outro lado, as argilas ativadas com NaCl melhoraram os valores de CIC, conseguindo um maior aumento, sendo um comportamento comum das argilas (DO ROSÁRIO; MIGUEL; DO ROSÁRIO; KUHNEN *et al.*, 2019), por exemplo, ao se tratar a bentonita com substâncias sódicas, isso se deve à ativação dos sítios de adsorção (FYODOROV; SEREDIN; LUNEGOV).

A ativação com NaCl, permite a troca do cátion divalente  $\text{Ca}^{2+}$  pelo cátion monovalente  $\text{Na}^+$  presente nas argilas, permitindo melhorar o comportamento tixotrópico das suspensões e dispersões das partículas de argila (BENDOU; AMRANI, 2014), aumentando a área superficial, a capacidade de adsorção/absorção nos espaços interlamelares e produzindo alta capacidade de inchaço.

**Tabela 10.** CTC das argilas

Argila	HUT			HMB		
	$\bar{x}$	$\pm s$	CV (%)	$\bar{x}$	$\pm s$	CV (%)
Natural	10,47	$\pm 0,52$	4,94	4,95	$\pm 0,17$	3,34
Ativada (NR)	41,79	$\pm 1,25$	2,99	42,64	$\pm 1,08$	2,54
p-value	< 0.05			< 0.05		

HUT e HMB são os tipos de argila.

Da mesma forma, a ativação permite o aumento do CTC (PRAMANIK; DAS; KARAK, 2013), melhorando assim a capacidade de adsorção de metais como  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  (KHALIFA; CIZER; PONTIKES; HEATH *et al.*, 2020), por meio de mecanismos físicos, químicos e de troca iônica entre o soluto e o adsorvente (MAKHOUKHI; DIDI; VILLEMIN; AZZOUZ, 2009; ZHANG; JIANG; CHEN; LI, 2011). Esta atração pode ser representar como,



#### Determinação de COT e CI de argilas

Na Tabela 11, pode-se observar que as argilas não tratadas apresentaram valores elevados de carbono orgânico total (COT), enquanto as argilas ativadas com NaCl reportaram valores de 0,19% para HUT e 0,34 % para HMB ativado. Já o teor de carbono inorgânico (CI), observou-se que apenas as amostras não ativadas reportaram valores baixos de 0,6% para HUT e 0,01% para HMB.

**Tabela 11.** Carbono orgânico total e carbono inorgânico nas argilas

Argila	COT (% m/m)				CI (% m/m)			
	$\bar{x}$	$\pm s$	CV (%)	*	$\bar{x}$	$\pm s$	CV (%)	*
HUT	0,59	$\pm 0,02$	3,11	a	0,60	$\pm 0,027$	4,46	a
HUT ativada (NR/HUT)	0,19	$\pm 0,01$	3,32	b	0	$\pm 0$	-	b
HMB	0,54	$\pm 0,02$	3,11	a	0,01	$\pm 0,001$	4,79	a
HMB ativada (NR/HMB)	0,34	$\pm 0,01$	1,60	b	0	$\pm 0$	-	b

Em que, COT é o carbono orgânico total, CI é o teor de carbono inorgânico.

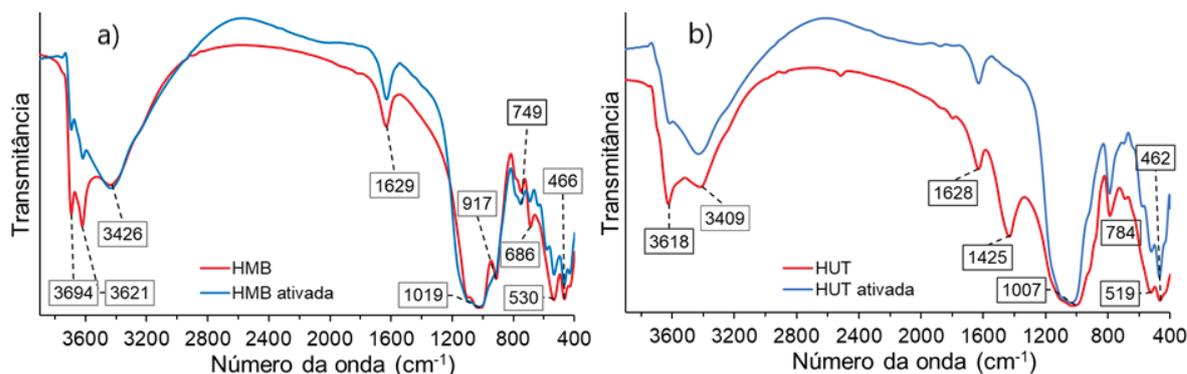
\*Avaliado pelo teste de Tukey com nível de significância de 0,05. Letras iguais indicam que não há diferença significativa

O fato da redução do COT nas amostras ativadas se deve ao tratamento prévio das argilas com  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , que degrada os componentes orgânicos das amostras de argila, eliminando assim o carbono inorgânico presente nas argilas na forma de carbonatos e bicarbonatos (DJEBBAR; DJAFRI; BOUCHEKARA; DJAFRI, 2012); permitindo a ativação completa.

## Análise IR (infravermelho) das argilas

O espectro de IR das argilas foi reportado na faixa espectral de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  para argilas naturais e ativadas, encontrando espectros característicos para caulinita, que estão detalhados na Tabela 12. Em torno de 1100  $\text{cm}^{-1}$  observa-se uma banda de alta intensidade (Figura 11), o que confirmaria a presença deste material.

**Figura 11.** Espectrogramas IR para as argilas



A banda observada em 3694  $\text{cm}^{-1}$  para HMB e HMB ativado (Figura 11a) corresponde ao estiramento OH dos grupos hidroxila da superfície interna (Si-OH) da camada tetraédrica, enquanto que as bandas em 3621  $\text{cm}^{-1}$  e 3618  $\text{cm}^{-1}$  correspondem ao estiramento OH dos grupos hidroxila internos (Al-OH) da camada octaédrica, o que confirma que o material é uma caulinita com conformação 2:1. Por outro lado, a banda em 3400  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída às vibrações de estiramento OH das moléculas de água adsorvidas (DJEJBAR; DJAFRI; BOUCHEKARA; DJAFRI, 2012), apresentando picos de alta intensidade (Figura 10); estas também se manifestam em torno de 1600  $\text{cm}^{-1}$  como vibrações angulares do grupo OH da água absorvida com picos fracos.

Em 1425  $\text{cm}^{-1}$ , um pico de intensidade média é mostrado para a argila HUT não tratada (Figura 11b), que corresponde a uma vibração de estiramento de carbonato presente nas partículas de calcita da argila (CHEN; ZOU; MASTALERZ; HU *et al.*, 2015; ESTEP; KOVACH; KARR, 1968), que desaparece completamente após o tratamento ácido ou ativado.

A banda em 1090  $\text{cm}^{-1}$  para o HMB e o HMB ativado corresponde ao estiramento de Si-O (fora do plano), enquanto a banda em 1019  $\text{cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento de Si-O (no plano). Por outro lado, em 917  $\text{cm}^{-1}$  a argila natural HMB apresenta um pico, enquanto para o HUT é leve, o que é atribuído às vibrações angulares de AlAlOH, AlFeOH e AlMgOH, decorrentes da deformação de OH dos grupos hidroxila da superfície interna (PLEVOVA; VACULIKOVA; VALOVICOVA, 2020; XI; DING; HE; FROST, 2005). No entanto, argilas tratadas e ativadas não apresentam essas bandas, o que confirma a substituição de cátions tri e bivalentes por  $\text{Na}^+$  (AL JUHAIMAN; AL-ENEZI; MEKHAMER, 2016; PATEL; SOMANI;

BAJAJ; JASRA, 2006). Por outro lado, os espectros na faixa de 686 a 789  $\text{cm}^{-1}$  correspondem a vibrações do quartzo presente na matriz da argila (CRIADO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2007; LOUATI; BAKLOUTI; SAMET, 2016).

**Tabela 12.** Espectros IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) para argilas

Kaolinite*	Montmorillonite*	Chlorite*	Espécie correspondente	HMB	HMB ativada	HUT	HUT ativada
3694	–	–	Alongamento de grupos hidroxila da superfície interna (Si-OH)	3694	3694		
3620	3620	–	Alongamento de grupos hidroxila internos (Al-OH)	3621	3621	3618	3618
–	–	3530	Alongamento de grupos hidroxila (Al,Fe)-OH				
3480			Alongamento de grupos hidroxila da água (OH (OH <sub>2</sub> ) estrutural)				
3433	3432	3423	Alongamento de grupos hidroxila da água (OH (OH <sub>2</sub> ) estrutural)	3428	3426	3409	3409
1626	1637	1631	Deformação de grupos hidroxila da água (OH (OH <sub>2</sub> ) estrutural)	1629	1629	1628	1628
1433			Vibração de alongamento de CO <sub>3</sub> (Calcita CaCO <sub>3</sub> )			1425	
1100	–	–	Alongamento Si-O (modo perpendicular) (Quartzo, SiO <sub>2</sub> )	1090(s)	1090(s)		
1033	1031	–	Alongamento Si-O no plano				
1010	–	–	Alongamento Si-O (Oligoclásio, (Na,Ca)[Al(Si,Al)Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ])	1019	1019	1007	1007
939	–	–	Deformação de grupos hidroxila da superfície interna			930(s)	930(s)
914	914	–	Deformação OH dos grupos hidroxila internos (Al-OH da caulinita); AlAlOH, AlFeOH e vibrações de angulares de AlMgOH	917	917		
–	839		Deformação de Al-Mg-OH (AlFeOH, Ankerite Ca(Fe,Mg)(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )				
792	791 (s)	–	Si-O (Quartzo + perda de H <sub>2</sub> O)	788(s)	789(s)	784	784
–	–	760	Deformação Si-O (duplete de quartzo)				
754	–	–	Si-O, perpendicular	712	712		
696	–	–	Si-O, perpendicular (Si-O-Si do quartzo)	686	686	690	690
644	621 (s)	652	Si-O				
521	518	–	Deformação Al-O-Si (caulinita Al <sub>2</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )(OH) <sub>4</sub> )	530	530	519	519
472	465	457 (s)	Deformação Si-O-Si (caulinita vibrações de angulares Al <sub>2</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )(OH) <sub>4</sub> ), Si-O-Mg, Si-O-Fe	466	466	462	462

\*(CHEN; ZOU; MASTALERZ; HU *et al.*, 2015; EKOSSE, 2005; MADEJOVÁ, 2003; PATEL; SOMANI; BAJAJ; JASRA, 2006; PLEVOVA; VACULIKOVA; VALOVICOVA, 2020).

As bandas em 530 e 466  $\text{cm}^{-1}$  para HMB e HMB ativado, e em 519  $\text{cm}^{-1}$  e 462  $\text{cm}^{-1}$  para HUT e HUT ativado correspondem à deformação Al-O-Si (Tabela 12), e à flexão vibracional Si-O-Mg e Si-O-Fe, respectivamente (LOUATI; BAKLOUTI; SAMET, 2016), apresentando maior intensidade para aquelas tratadas com NaCl, o que evidencia a substituição de íons trivalentes (Al<sup>3+</sup> e Fe<sup>3+</sup>) por Na<sup>+</sup> monovalente na folha octaédrica (AL

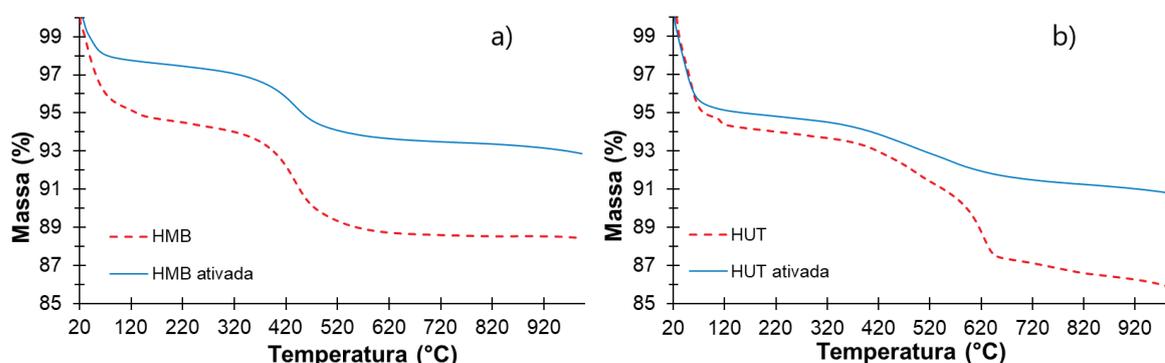
JUHAIMAN; AL-ENEZI; MEKHAMER, 2016; DJEBBAR; DJAFRI; BOUCHEKARA; DJAFRI, 2012).

### Análise térmica das argilas

O comportamento térmico das argilas foi avaliado por meio de uma análise TGA para a argila HUT natural, foram observadas três regiões definidas (Figura 12b), a primeira de 20 a 203,2 °C, com perda de massa de 5,89%, que corresponde basicamente à água livre; outra região de 203 a 803,5 °C que corresponde à perda principalmente de matéria orgânica, o que representa 7,38%; e de 803 a 993,2 °C região onde se manifesta a perda de água estrutural, representando 0,89% (Tabela 13),

Da mesma forma, a argila HMB natural apresentou 3 regiões (Figura 12a), a primeira de 20 a 164,0 °C, observando-se uma perda de massa de 4,94% na forma de água livre superficial e interlaminar, outra região de 164 a 630,7 °C com perda de massa de 6,05% como matéria orgânica e a região de 630,7 a 993,3 °C com 0,27% de perda de massa como água estrutural dos grupos oxidrílicos localizados na camada octaédrica da argila. Nesta mesma região manifestam-se mudanças e reorganizações estruturais, devido ao baixo percentual de perda de massa, sendo um comportamento usual nestes materiais (MACÍAS-QUIROGA; GIRALDO-GÓMEZ; SANABRIA-GONZÁLEZ, 2018).

**Figura 12.** Termograma TGA para as argilas



**Tabela 13.** Perda de massa medida através de TGA para argilas

Argila	Primeiro estágio		Segundo estágio		Terceiro estágio			Resíduo (%)	Perda total de massa (%)
	Perda de massa (%)	Faixa temp. (°C)	Perda de massa (%)	Faixa temp. (°C)	Perda de massa (%)	Faixa temp. (°C)	Faixa temp. (°C)		
HUT	5,887	20 203,2	7,38	203,2 803,5	0,888	803,5 993,2	85,848	14,152	
NR/HUT	4,564	20 82,4	3,67	82,4 649,3	0,97	649,3 993,2	90,796	9,204	
HMB	4,944	20 163,9	6,05	164,0 630,7	0,265	630,7 993,3	88,741	11,259	
NR/HMB	2,098	20 87,3	3,69	87,3 504,1	1,337	504,1 993,3	92,871	7,129	

NR é a argila ativada, HUT e HMB são os tipos de argila.

A ativação das argilas permite que a matéria orgânica seja removida. Essas argilas ativadas são predominantemente compostas por silicatos e aluminatos (DJEBBAR; DJAFRI; BOUCHEKARA; DJAFRI, 2012; ELGAMOUZ; TIJANI; SHEHADI; HASAN *et al.*, 2019;

OMBAKA, 2016), o que é evidenciado pela menor perda de massa avaliada por meio da análise TGA para HMB e HUT.

### Tamanho de partícula da argila

A argila natural HMB apresentou três grupos (Tabela 14), 53,0% corresponderam ao tamanho médio de 839,5 nm, 46,4% ao tamanho médio de 239,8 nm e 0,6% ao tamanho médio de 37,6 nm, enquanto a argila HMB ativada relatou que 97,4% tinham um tamanho médio de 487,5 nm e 2,6% tinham 65,0 nm, esses valores são característicos de argilas ativadas (AL JUHAIMAN; AL-ENEZI; MEKHAMER, 2016; CHOROM; RENGASAMY, 1995).

A argila HUT natural apresentou distribuição bimodal, com dois grupos bem definidos, observou-se que 85,8% apresentaram tamanho médio de 589,6 nm, e 14,2% 169,1 nm; enquanto para o HUT ativado, 88,6% apresentaram tamanho médio de 417,4 nm e 11,4% relataram tamanho médio de partícula de 194,4 nm (Tabela 14).

O fato das argilas ativadas apresentarem menor tamanho de partícula se deve ao tratamento com ácido fosfórico, pois estas dissolvem partículas de carbonato. Isso pode ser confirmado pela observação do espectrograma IR (Figura 11), onde pode ser observado o desaparecimento do sinal de carbonato ( $1425\text{ cm}^{-1}$ ) para HUT ativada. Da mesma forma, são eliminados os óxidos presentes na estrutura octaédrica da argila nativa. Por outro lado a parte mineral é destruída, gerando sílica amorfa e centros ácidos que irão melhorar os sítios de adsorção, assim, a ação ácida durante a ativação produz desidroxilação e eliminação de cátions metálicos de sítios octaédricos, produzindo novos poros adequados para adsorção (NOVIKOVA; AYRAULT; FONTAINE; CHATEL *et al.*, 2016; TUESTA; VIVAS; SUN; GUTARRA, 2005).

**Tabela 14.** Tamanho de partícula das argilas

Argila	Pico	Tamanho (nm)	%
HUT	1	169,1	14,2
	2	589,6	85,8
HUT ativada (NR/HUT)	1	194,4	11,4
	2	417,4	88,6
HMB	1	37,6	0,6
	2	239,8	46,4
	3	839,5	53,0
HMB ativada (NR/HMB)	1	65,0	2,6
	2	487,5	97,4

NR é a argila ativada, HUT e HMB são os tipos de argila.

### Potencial zeta ( $\zeta$ ) de argilas

Uma das propriedades eletrocinéticas importantes das argilas é o  $\zeta$ , que mede o potencial elétrico desenvolvido na interface sólido-líquido devido ao movimento relativo das partículas de argila na água. Essa interação acontece entre cargas opostas, geralmente as

argilas têm carga negativa (AL MAHROUQI; VINOGRADOV; JACKSON, 2017; KAYA; YUKSELEN, 2005; YUKSELEN; KAYA, 2003).

Os resultados são apresentados na Tabela 15, onde a argila HMB relatou um  $\zeta$  de  $-9,31$  mV, enquanto o HMB ativada relatou  $-39,91$  mV e o HUT ativada apresentou  $-40,79$  mV.

**Tabela 15.** Potencial zeta das argilas.

Argila	$\zeta$ (mV)	Viscosidade em solução (cP)	Temperatura da solução (°C)
HUT	-22,80	0,933	23,0
HUT ativada (NR/HUT)	-40,79	0,933	23,0
HMB	-19,31	0,933	23,0
HMB ativada (NR/HMB)	-39,91	0,933	23,0

NR é a argila ativada, HUT e HMB são os tipos de argila.

Observou-se que as argilas naturais apresentaram maiores valores de  $\zeta$ , conforme relatado por outros autores (ALONSO; MISSANA; PATELLI; CECCATO *et al.*, 2009; CHOROM; RENGASAMY, 1995; KAYA; YUKSELEN, 2005), entretanto, a diferença de  $\zeta$  entre argilas se deve ao tamanho das partículas, grau de hidratação, natureza química, topografia superficial e densidade de carga na superfície (FIJAŁKOWSKA; WIŚNIEWSKA; SZEWCZUK-KARPISZ; JEĐRUCHNIEWICZ *et al.*, 2021; YUKSELEN; KAYA, 2003). Isto é evidenciado pelo menor tamanho de partícula das argilas estudadas (Tabela 16).

Por outro lado, observou-se que o  $\zeta$  aumentou consideravelmente (em valor absoluto) para as argilas tratadas e ativadas, assim a ativação com NaCl permite melhorar o potencial, pois os íons  $\text{Na}^+$  se acomodam em uma dupla camada elétrica difusa de acordo à teoria difusa da dupla camada (KAYA; YUKSELEN, 2005). Este fato se deve à presença de grupos hidroxila, o que é evidenciado no espectrograma IR (Figura 11), conferindo-lhe maior capacidade de adsorver cátions ao tratar argilas com NaCl (AL MAHROUQI; VINOGRADOV; JACKSON, 2017; CHOROM; RENGASAMY, 1995; FIJAŁKOWSKA; WIŚNIEWSKA; SZEWCZUK-KARPISZ; JEĐRUCHNIEWICZ *et al.*, 2021).

A modificação das argilas torna-as altamente estáveis em meio aquoso, devido ao enfraquecimento das forças de Van der Waals, aumentando as forças de repulsão, visto que valores absolutos superiores a 30 mV (AGNIHOTRI; MUKHERJI; MUKHERJI, 2014; AL MAHROUQI; VINOGRADOV; JACKSON, 2017; SOUZA; CIMINELLI; MOHALLEM).

Assim, o aumento de  $\zeta$  nas argilas ativadas confere a elas uma melhor capacidade de troca catiônica, devido ao aumento das cargas negativas da superfície do material. Isso as torna mais repulsivas em meios aquosos, convertendo as argilas ativadas em materiais com alta estabilidade coloidal, o que permite melhorar a interação em todo o meio aquoso e ter

melhor afinidade com cátions metálicos. Isso sugere que as argilas ativadas HUT e HMB apresentariam, a priori, boa capacidade de adsorção.

### **Ponto de carga zero**

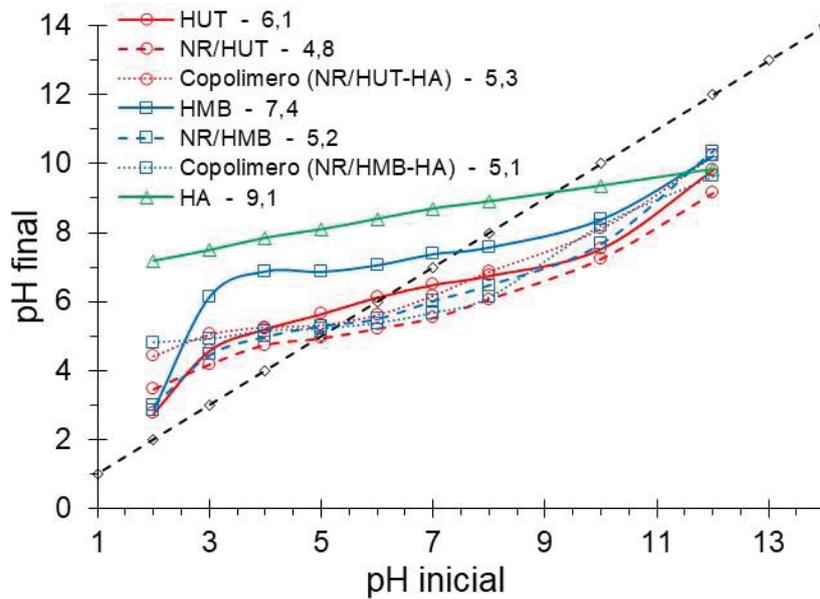
O ponto de carga zero (PCZ) é o valor do pH no qual o número de sítios negativos e positivos é equivalente (BARQUILHA; COSSICH; TAVARES; SILVA, 2019; LIU; CHEN; HAN; SU *et al.*, 2018). Observou-se que o PCZ dos copolímeros e argilas ativadas está em torno de 5,1 (Figura 13). Isso sugere que, para valores de  $\text{pH} \geq 5,1$ , a superfície está carregada negativamente, portanto teria disponibilidade para atrair cátions, devido à presença de grupos funcionais carregados negativamente, presentes em a argila e HA (CHOQUE-QUISPE; LIGARDA-SAMANEZ; CHOQUE-QUISPE; SOLANO-REYNOSO *et al.*, 2023; KOKATE; PARASURAMAN; PRAKASH, 2022; KOLLANNUR NIKHIL; ARNEPALLI DALI, 2019).

Enquanto as argilas não ativadas (HUT e HMB) e o hidrocoloide pulverizado (HA) registram valores mais altos do que os materiais ativados e os copolímeros. Isso se deve à predominância de cargas negativas nesses materiais. Assim, no HA, a disponibilidade de grupos COO, OH e CO é predominante, enquanto nas argilas naturais predominam os grupos OH.

A ativação das argilas permite que o PCZ diminua consideravelmente, influenciando significativamente os copolímeros, o que permite que esses materiais sejam utilizados na adsorção de metais provenientes de meios ácidos. Isto está relacionado ao pH de especiação dos metais As, Cd, Pb e Zn, cujos valores são encontrados em pH ácido (LIU; CHEN; HAN; SU *et al.*, 2018; VIJAYARAGHAVAN; BALASUBRAMANIAN, 2015). Observou-se que o pH em que o valor de PCZ encontrado está próximo do pH ideal para adsorção de metais em diferentes materiais de origem biológica (BARQUILHA; BRAGA, 2021; CHOQUE-QUISPE; LIGARDA-SAMANEZ; CHOQUE-QUISPE; SOLANO-REYNOSO *et al.*, 2023; KOKATE; PARASURAMAN; PRAKASH, 2022). Neste sentido, os copolímeros apresentaram alta afinidade para a adsorção de metais em uma superfície carregada negativamente. Embora seja desejável que os materiais adsorventes ofereçam capacidade de adsorção em meios ácidos, como lixiviados de áreas de mineração ou refino.

Essa condição encontrada para o PCZ dos adsorventes estudados favorece os processos de quimissorção, permitindo a formação de ligações químicas do tipo ponte de hidrogênio, complexação ou coordenação covalente entre os grupos funcionais do hidrocoloide e da argila com os metais, bem como a troca iônica dos cátions metálicos por  $\text{H}^+$  ou  $\text{Na}^+$  da argila ativada. Embora os processos de quimissorção exijam mais energia, eles são mais seletivos para os sítios ativos em comparação com os processos de fisissorção, o que permite a formação estável do complexo formado.

**Figura 13.** PCZ de hidrocoloide pulverizado, argilas naturais, ativadas e copolímeros

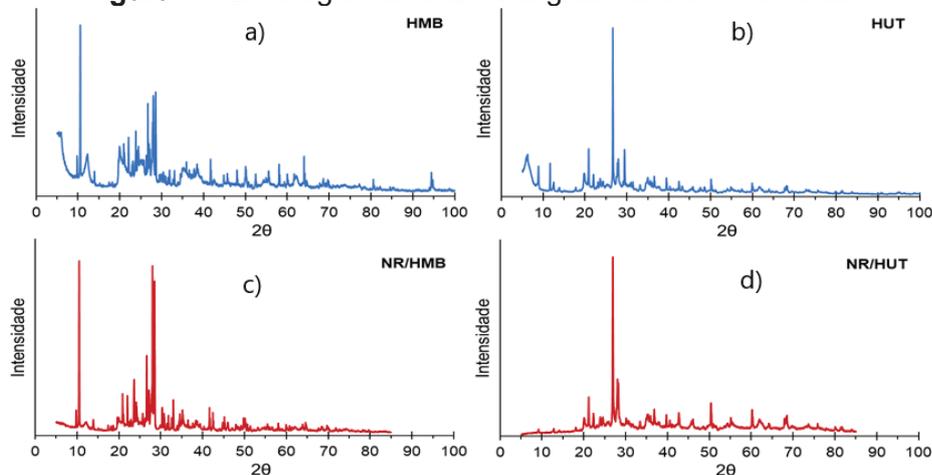


HA é o nostoc pulverizado, NR é a argila ativada, HUT e HMB são os tipos de argila.

### Análise DRX

O difratograma das argilas naturais relata a composição mineralógica semiquantitativa, observando picos característicos de montmorilonita, caulinita, muscovita, ilita, vermiculita, quartzo e clorita (BEDELEAN; MĂICĂNEANU; BURCĂ; STANCA, 2009; ES-SAHBANY; HSISSOU; EL HACHIMI; ALLAOUI *et al.*, 2021). Quando as argilas são submetidas ao tratamento, observa-se o desaparecimento dos picos (Figura 14), principalmente na montmorilonita em torno de  $2\theta = 6,2^\circ$  e moderadamente na caulinita  $2\theta = 12,3^\circ$ ; embora este último persiste ligeiramente em NR/HMB e NR/HUT, enquanto os demais picos permanecem em menor intensidade. Contudo, o quartzo é o componente majoritário nas argilas tratadas e ativadas.

**Figura 14.** Difratograma XRD de argilas naturais e ativadas



Em que, a) argila natural HMBNR, b) argila natural HUT, c) argila ativada NR/HMB, d) argila ativada NR/HUT.

A ativação com NaCl permite a fixação de íons  $\text{Na}^+$  na matriz da argila, aumentando a capacidade de troca catiônica, principalmente com metais, assim nas argilas tratadas por este procedimento permite o aumento de cátions monovalentes (como o  $\text{Na}^+$ ) principalmente na Riebeckita e Albite (MACÍAS-QUIROGA; GIRALDO-GÓMEZ; SANABRIA-GONZÁLEZ, 2018; PAWAR; LALHMUNSIAMA; BAJAJ; LEE, 2016).

Com base nos resultados da caracterização das argilas HUT e HMB ativadas com NaCl, pode-se concluir que o processo de ativação melhorou significativamente suas propriedades físicas e químicas. Ele mostrou um aumento significativo na capacidade de troca catiônica e no grau de cristalinidade, com uma diminuição significativa no conteúdo de matéria orgânica. Essas características, juntamente com o  $\zeta$  que representa alta estabilidade, sugerem que as argilas ativadas HUT e HMB apresentam um grande potencial para aplicações de adsorção e remediação ambiental de poluentes catiônicos, como metais pesados.

#### **4.2. CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE METAIS**

Os resultados da capacidade de adsorção de metais pesados, são apresentados na Tabela 16, observou-se que a argila natural HMB, numa mistura multicomponente e com pH 4,5 removeu 22,25% de As, 3,88% de Cd, 78,35% de Pb, 5,23% de Zn; enquanto que para a HUT natural foi de 23,82% de As, 5,39% de Cd, 85,25% de Pb, 7,79% de Zn. A remoção aumenta para todos os metais quando a argila é ativada (NR/HMB e NR/HUT). Enquanto que a pH 5,5 são observados aumentos significativos tanto para as argilas naturais como para as ativadas (Figura 15).

Por outro lado, os copolímeros formulados com hidrocoloide nostoc pulverizado (HA), argila natural e argila ativada HMB-HA, HUT-HA, NR/HMB-HA e NR/HUT-HA apresentaram aumentos na remoção de metais em mistura multimetal, sendo observados em pH 4,5 para Pb em HMB 78,35%, NR/HMB 81,43% de remoção, com o copolímero HMB-HA a remoção foi de 98,59% e NR/HMB-HA 99,51% e para NR/HUT-HA foi de 99,52%. Enquanto que a pH 5,5, foi observada uma remoção de Pb de até 99,65% para NR/HMB-HA e 99,74% para NR/HUT-HA (Tabela 16).

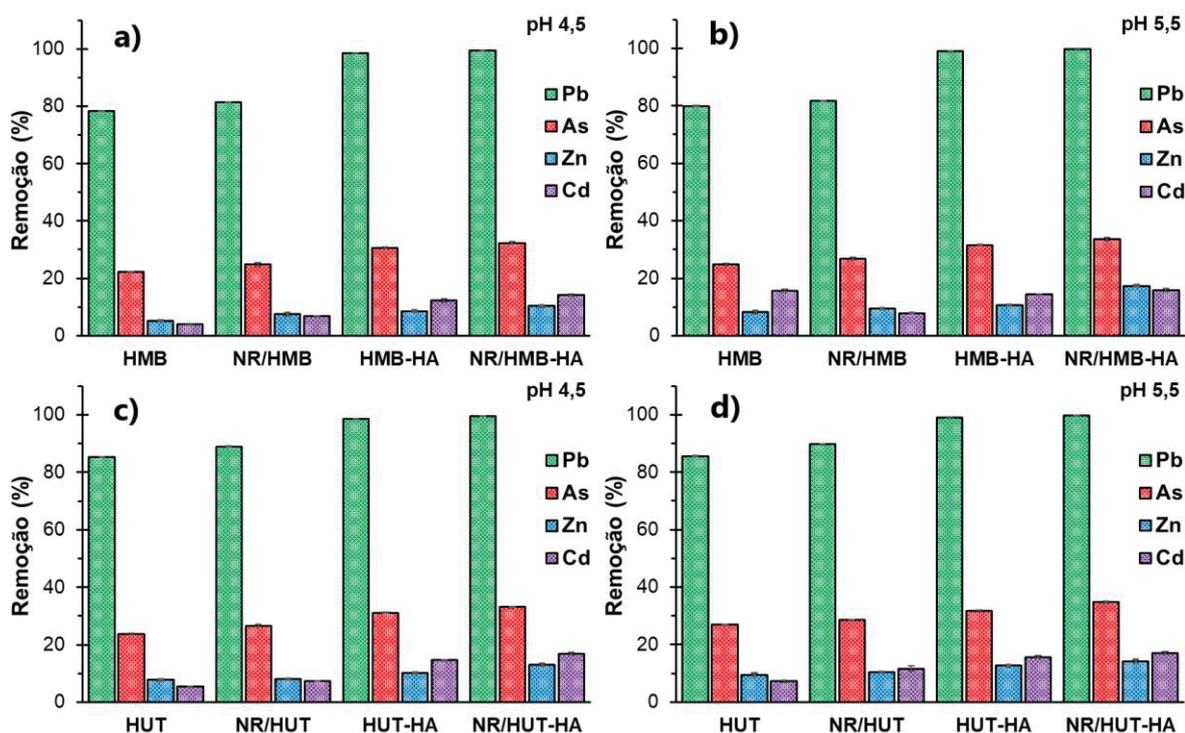
Tabela 16. Percentagem de remoção em sistema multimetal

pH	Argila/ Copolímero	As (WL 197,262 nm)			Cd (WL 326,106 nm)			Pb (WL 405,783 nm)			Zn (WL 213,856 nm)							
		q <sub>e</sub>	R (%)	±S	CV *	q <sub>e</sub>	R (%)	±S	CV *	q <sub>e</sub>	R (%)	±S	CV *	q <sub>e</sub>	R (%)	±S	CV *	
4,5	HMB	0,253	22,25	0,24	1,10	0,021	3,88	0,09	2,41	0,411	78,35	0,10	0,13	0,056	5,23	0,30	5,68	a
	NR/HMB	0,283	24,91	0,51	2,05	0,037	6,73	0,16	2,40	0,427	81,43	0,06	0,07	0,080	7,46	0,51	6,89	b
	HMB-HA	0,238	30,61	0,45	1,48	0,054	12,21	0,60	4,95	0,517	98,59	0,14	0,14	0,083	8,61	0,33	3,85	c
	NR/HMB-HA	0,252	32,32	0,51	1,59	0,063	14,16	0,42	2,96	0,522	99,51	0,17	0,17	0,099	10,31	0,40	3,89	d
4,5	HUT	0,271	23,82	0,36	1,50	0,030	5,39	0,25	4,58	0,447	85,25	0,08	0,09	0,084	7,79	0,36	4,60	a
	NR/HUT	0,303	26,67	0,42	1,59	0,041	7,38	0,16	2,19	0,466	88,92	0,23	0,26	0,087	8,13	0,30	3,65	a
	HUT-HA	0,242	31,13	0,17	0,55	0,065	14,63	0,20	1,38	0,517	98,53	0,09	0,09	0,097	10,15	0,24	2,40	b
	NR/HUT-HA	0,258	33,12	0,20	0,60	0,075	16,91	0,46	2,75	0,522	99,52	0,01	0,01	0,125	13,07	0,40	3,07	c
5,5	HMB	0,281	24,76	0,41	1,66	0,086	15,68	0,52	3,31	0,419	79,88	0,19	0,24	0,088	8,17	0,51	6,29	a
	NR/HMB	0,305	26,87	0,47	1,76	0,044	7,92	0,34	4,25	0,429	81,72	0,19	0,23	0,102	9,51	0,30	3,12	b
	HMB-HA	0,245	31,52	0,26	0,83	0,063	14,36	0,31	2,14	0,519	98,90	0,16	0,16	0,101	10,57	0,28	2,61	c
	NR/HMB-HA	0,262	33,64	0,60	1,79	0,070	15,91	0,62	3,87	0,523	99,65	0,03	0,03	0,166	17,32	0,33	1,92	d
4,0	HUT	0,306	26,95	0,24	0,91	0,040	7,22	0,48	6,72	0,449	85,55	0,28	0,32	0,102	9,55	0,50	5,24	a
	NR/HUT	0,324	28,55	0,23	0,82	0,064	11,64	0,89	7,65	0,470	89,66	0,32	0,36	0,111	10,36	0,30	2,86	a
	HUT-HA	0,246	31,64	0,34	1,08	0,069	15,70	0,42	2,67	0,519	98,93	0,05	0,05	0,121	12,65	0,42	3,33	b
	NR/HUT-HA	0,271	34,78	0,43	1,24	0,076	17,11	0,51	2,96	0,523	99,74	0,02	0,02	0,137	14,29	0,66	4,64	c
4,0	Celulose/Quitina, 1000 mg/L, multimetal					0,32				0,33								(ZHOU; ZHANG; ZHOU; GUO, 2004)
5,0	Celulose/Ácido cítrico, 2500 mg/L, unimetal									94,0								(KURO; WU; CHEN, 2015)
5,5	Celulose tricarbóxilica, 1000 mg/L, multimetal									0,47								(ABOU-ZEID; DACRORY; ALI; KAMEL, 2018)
5,5	Celulose ativada, 1000 mg/L, multimetal					0,58				0,55			0,40					(SINGHA; GULERIA, 2014)
7,0	Celulose/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , 1666 mg/L, multimetal					0,30				0,56								(LIU; LIAO; DAI; QI <i>et al.</i> , 2020)
4,0	Casca de arroz/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 300 mg/L, multimetal	0,13																(BUI; PHAM; THANH-NHO; TRIEU, 2021)
5,0	Celulose/Thiosemicarbazide, 70 mg/L, multimetal									≈100								(MANGOOD; EL-SAIED; EL-SHINAWY; ABO-ELENAN, 2023)
6,0	Argila ativada, 2000 mg/L, unimetal									0,37								(ISMAEL; MELEGY; KRATOCHVÍL, 2012)
4,5	Argila/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Carvão ativado, 2000 mg/L, multimetal	0,07								0,36								(PAWAR; KIM; KIM; HONG <i>et al.</i> , 2018)
5,5	Argila/HCl, 2000 mg/L, unimetal									98,0								(DRWEESH; FATHY; WAHBA; HANNA <i>et al.</i> , 2016)
7,5	Carvão ativado, 10000 mg/L, multimetal					0,43				0,43								(OKPARA; OGBEIDE; NWORU; CHUKWUEKEH <i>et al.</i> , 2023)
5,0	Carvão ativado, 20000 mg/L, multimetal					0,34				0,20								1,48 (ALKHERRAZ; ALI; ELSHERIF, 2020)

Em que, WL é comprimento de onda, HA é o nosóc pulverizado, NR é a argila ativada, HUT e HMB são os tipos de argila, R é a percentagem média de adsorção para n = 3, S é o desvio padrão, CV é o coeficiente de variabilidade (%), q<sub>e</sub> é a capacidade de adsorção de equilíbrio (mmol/g).

\*Avaliado através do teste de Tukey ao nível de significância de 0,05.

**Figura 15.** Comparação da remoção de metais nos materiais estudados



Em que, a) remoção em pH 4,5 com a argila natural, ativada e em copolímero HMB, b) remoção em pH 5,5 com a argila natural, ativada e em copolímero HMB, c) remoção em pH 4,5 com a argila natural, ativada e em copolímero HUT, d) remoção em pH 5,5 com a argila natural, ativada e em copolímero HUT.

Isto demonstra a viabilidade da argila ativada como adsorvente eficaz, devido à capacidade de troca iônica, diminuição do tamanho das partículas, ponto de carga zero y o  $\zeta$ . Outros fatores que afetariam diretamente a capacidade de adsorção de materiais nanométricos incluem o aumento da área de contacto e volume de poros (BARQUILHA; COSSICH; TAVARES; SILVA, 2019; DJEBBAR; DJAFRI; BOUCHEKARA; DJAFRI, 2012; DRWEESH; FATHY; WAHBA; HANNA *et al.*, 2016; PAWAR; LALHMUNSIAMA; BAJAJ; LEE, 2016), o que permite melhorar a adsorção específica nas bordas da estrutura da argila, devido à formação de complexos com os grupos hidroxilo e oxigênio de Si-O (BUDSAEREECHAI; KAMWIALISAK; NGERNYEN, 2012).

No entanto em pH superior a 5,5 os metais tendem a precipitação, principalmente o Pb devido à formação de complexos de sais (DRWEESH; FATHY; WAHBA; HANNA *et al.*, 2016; JIANG; JIN; LU; CHEN, 2010). Assim, o pH determina o grau de ionização das espécies de íons metálicos e, em valores de pH acima de 5,0, eles podem formar espécies com carga positiva, dificultando o processo de quimissorção, embora possam ocorrer processos de fisissorção, o que reduziria os níveis de íons metálicos no meio aquoso.

Porém, a competição pelos sítios ativos do compósito por íons metálicos em sistemas multimetálicos resulta em um efeito antagônico, que depende em grande parte do raio iônico, raio de hidratação, entalpia de hidratação e solubilidade dos cátions (OBAYOMI; AUTA, 2019; ŠURÁNEK; MELICHOVÁ; KUREKOVÁ; KLJAJEVIĆ *et al.*, 2021a; ZENDELSKA; GOLOMEOVA, 2014).

O  $Pb^{2+}$  possui maior raio iônico (1,20 Å), o que justifica sua maior adsorção (ALEXANDER; SURAJUDEEN; ALIYU; OMEIZA *et al.*, 2017; ALEXANDER; ZAINI; ABDULSALAM; ALIYU EL-NAFATY *et al.*, 2019; DE CARVALHO IZIDORO; FUNGARO; WANG, 2012; KOCAOBA; ARISOY, 2018), seguido por Cd (0,97 Å) > Zn (0,74 Å) > As (0,58 Å), substituindo os íons  $Na^+$  (0,95 Å) da rede tridimensional de argilas ativadas (ELOUSSAIEF; HAMZA; KALLEL; BENZINA, 2013; KOZERA-SUCHARDA; GWOREK; KONDZIELSKI, 2020; KOZERA-SUCHARDA; GWOREK; KONDZIELSKI; CHOJNICKI, 2021), ocorrendo o oposto com o raio de hidratação (DE LUCA; BERNAUDO; ELLIANI; TAGARELLI *et al.*, 2018; JOSEPH; TOSHEVA; MILLER; DOYLE, 2021; ZENDELSKA; GOLOMEOVA, 2014).

Embora isso também dependa do tipo de material adsorvente e da concentração inicial de metais, diminuindo a adsorção quando esta é maior, devido à sobreposição de sítios ativos (ALANDIS; ALDAYEL; MEKHEMER; HEFNE *et al.*, 2010; ALEXANDER; ZAINI; ABDULSALAM; ALIYU EL-NAFATY *et al.*, 2019; MOHAMED ZIYATH; MAHBUB; GOONETILLEKE; ADEBAJO *et al.*, 2011; RAMOS, 2018).

ISMAEL *et al.* (2012) observaram que a argila ativada adsorveu 80% de  $Pb^{2+}$ . Resultados semelhantes também foram encontrados por PAWAR *et al.* (2016) que obtiveram 90% de remoção de Pb com argila ativada por ácido na proporção de 0,2% m/v, com concentração inicial de 10 ppm. Da mesma forma DRWEESH *et al.* (2016), obtiveram remoção de 98% de  $Pb^{2+}$  com argila ácida na relação m/V de 0.2% e concentração inicial de 100 ppm, CHOI *et al.* (2016), relataram remoção próxima de 100% de  $Pb^{2+}$  com dose de 40 mg/L de adsorvente e concentração inicial de 5 ppm de mistura multimetálica, embora a remoção tenha diminuído para 91% com concentração inicial de multimetal de 10 ppm. Por outro lado, os materiais celulósicos modificados apresentam alta capacidade de adsorção, excedendo 90% de adsorção de íons metálicos em sistemas multimetal (Tabela 16). Da mesma forma, a remoção com carvão ativado e modificado reporta valores ligeiramente superiores para o sistema multimetálico, conforme visto na Tabela 16 (ALKHERRAZ; ALI; ELSHERIF, 2020; OKPARA; OGBEIDE; NWORU; CHUKWUEKEH *et al.*, 2023). Embora os resultados obtidos para os copolímeros estudados são mais favoráveis.

Esses resultados foram significativamente superados com os copolímeros propostos (HR/HMB-HÁ e NR/HUT-HA) neste trabalho, para sistemas unimetálicos. Mostrando que a sinergia de um composto derivado de origem biológica e inorgânico pode ser considerada uma alternativa promissora na adsorção de metais. Uma das vantagens desses copolímeros é a maneira como eles são ativados ou extraídos. Assim, a argila foi tratada em um meio ácido fraco, ao contrário de outros que geralmente usam ácidos fortes (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>), o que o torna um método ecologicamente amigável. Da mesma forma, a HA requer apenas água para extração e posterior pulverização.

Atualmente são utilizados diversos adsorventes industriais naturais e sintéticos, como carvão ativado e nanocarvão com eficiência de remoção > 90% para Pb, Zn, Cu, Ni. Da mesma forma, embora com uso mais difundido, as resinas de troca iônica removem entre 80-95% para sistemas multimetálicos, óxidos/hidróxidos metálicos (>90%), estruturas metal-orgânicas e membranas de filtração (>90%), dependendo a escolha de fatores como a composição do contaminante, volume a ser tratado, sistema de adsorção e custos (MOI; KHAN, 2024; SAINI; SINGH; MALIK; SAHARAN *et al.*, 2024).

O estudo mostrou que as argilas naturais HMB e HUT possuem capacidade de adsorção de metais pesados, principalmente de chumbo (Pb). Essa capacidade aumentou após a ativação com NaCl 1M. No entanto, os melhores resultados foram obtidos com os copolímeros que combinam argila ativada com o hidrocólide nostoc (NR/HMB-HA e NR/HUT-HA), alcançando altas porcentagens de remoção de Pb, acima de 99,52% em pH 4,5 e até 99,74% em pH 5,5. Essa alta eficiência se deve à maior área de contato, volume de poros e capacidade de troca iônica gerada pela ativação, combinado com a seletividade baseada no raio iônico dos metais. O efeito sinérgico entre os componentes biológicos (nostoc) e inorgânicos (argila) aumentou significativamente a capacidade de adsorção, tornando esses copolímeros uma promissora alternativa para a remoção de metais pesados.

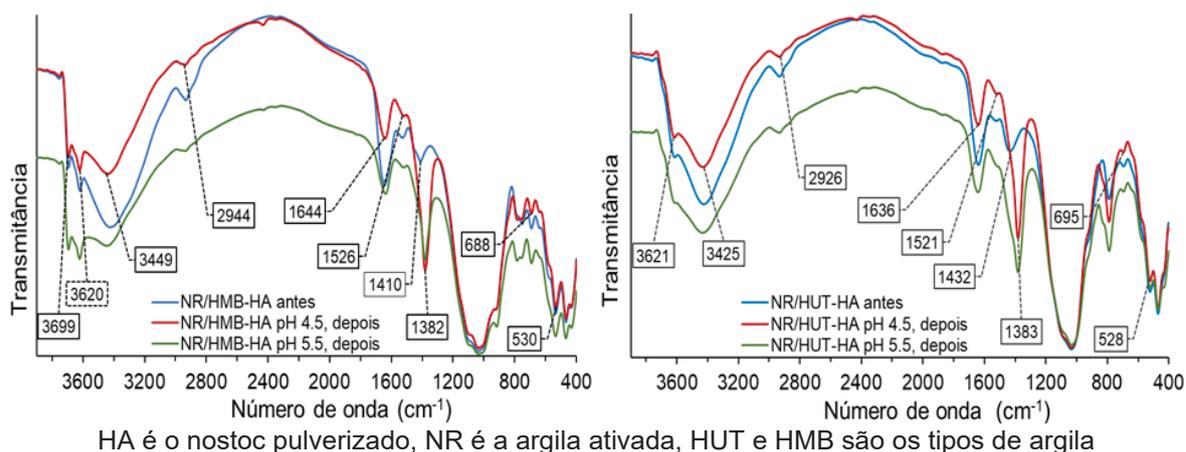
#### **4.3. ANÁLISE FTIR E MEV DOS COPOLÍMEROS PÓS-ADSORÇÃO**

A análise FTIR dos copolímeros submetidos ao processo de adsorção nas soluções aquosas multimetálicas é mostrada na Figura 16, permitindo mostrar os grupos funcionais responsáveis pela adsorção.

Os copolímeros NR/HMB-HA e NR/HUT-HA apresentam maior intensidade para os espectros em 3430 e 2930 cm<sup>-1</sup>, isso devido à presença do material biológico (do nostoc pulverizado), com grupos funcionais -OH, -C-O-, -NH, -C=O (Figura 16). Estes diminuem consideravelmente quando são submetidos ao processo de adsorção na solução multimetálica a pH 4,5 e 5,5, o que indica que possuem alta capacidade de remoção de

metal, isso porque os metais se ligam aos grupos -OH, -C-O-, -NH, -C=O, criando complexos metálicos, o que é evidenciado pela diminuição da intensidade dos picos e pela mudança de posição (DEKHIL; HANNACHI; GHORBEL; BOUBAKER, 2011; MAMERA; VAN TOL; AGHOGHOVWIA; KOTZE, 2020; RANI; GOMATHI; VIJAYALAKSHMI; SARANYA *et al.*, 2019; ŚLIWIŃSKA; SMOLINSKI; KUCHARSKI, 2019).

**Figura 16.** Espectros FTIR antes e depois de ser submetidos à adsorção



Observou-se que a banda em 530 e 690  $\text{cm}^{-1}$  apresentam uma ligeira diminuição de intensidade para os copolímeros NR/HMB-HA e NR/HUT-HA submetidos à adsorção em ambos pH (4,5 e 5,5), isso seria devido à complexação dos compostos Al-O-Si e Si-O da argila ativada com os metais Pb, Cd, As e Zn localizados na superfície octaédrica (AL JUHAIMAN; AL-ENEZI; MEKHAMER, 2016; DJEBBAR; DJAFRI; BOUCHEKARA; DJAFRI, 2012).

Da mesma forma, os copolímeros apresentam picos em torno de 1430  $\text{cm}^{-1}$ , estes desaparecem quando submetidos à solução multimetálica, e novos picos aparecem em torno de 1380  $\text{cm}^{-1}$  com alta intensidade, claramente indicando complexação de metais pesados, principalmente  $\text{Pb}^{2+}$  (MAMERA; VAN TOL; AGHOGHOVWIA; KOTZE, 2020; RANI; GOMATHI; VIJAYALAKSHMI; SARANYA *et al.*, 2019). Também se observa uma ligeira diminuição na intensidade no pico 1520  $\text{cm}^{-1}$  onde ocorrem os alongamentos -NH, C=O, -C(=O)-NH do HA, que seria responsável pela complexação de  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , devido aos átomos de ligação O e N (DEKHIL; HANNACHI; GHORBEL; BOUBAKER, 2011; MALAYOGLU, UFUK 2018; SALAMA; ROH; DEV; KHAN *et al.*, 2019; ŚLIWIŃSKA; SMOLINSKI; KUCHARSKI, 2019).

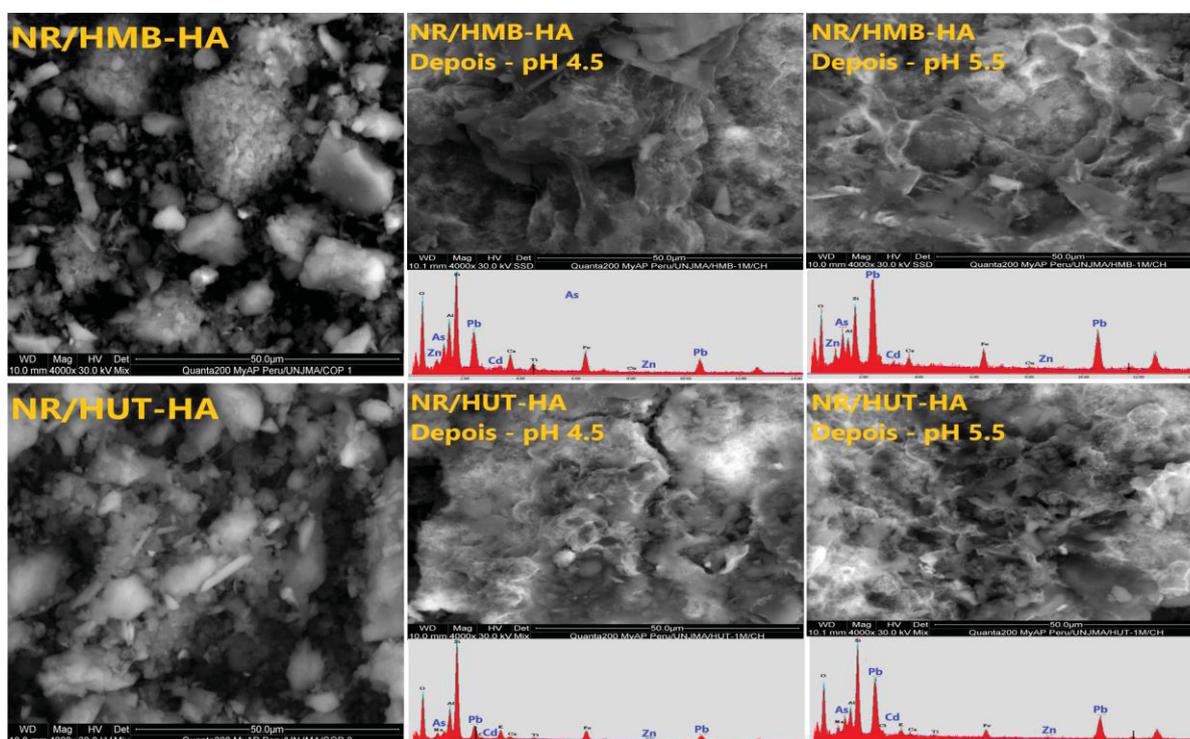
Com relação ao pico em 1630  $\text{cm}^{-1}$ , os copolímeros submetidos à adsorção apresentaram diminuição considerável na intensidade dos picos, isso se deve à diminuição do número de grupos -OH da estrutura da argila; -OH, -C=O, -CN do HA, devido à ligação com metais através de forças eletrostáticas e forças de Van der Waals (ŚLIWIŃSKA;

SMOLINSKI; KUCHARSKI, 2019). Por outro lado, o pico em  $2944\text{ cm}^{-1}$  no compósito NR/HMB-HA, e  $2926\text{ cm}^{-1}$  NR/HUT-HA, mostram uma ligeira diminuição de intensidade, devido à complexação de metais no grupo  $-\text{CH}_2$  do HA.

Em relação aos espectros em torno de  $3449$  e  $3425\text{ cm}^{-1}$ , para os copolímeros NR/HMB-HA e NR/HUT-HA, respectivamente, eles apresentaram diminuição considerável de intensidade, o que evidencia a capacidade de remoção de metais pesados, devido ao efeito sinérgico dos grupos funcionais  $-\text{OH}$  da lâmina octaédrica na argila ativada, e  $-\text{NH}$  e  $-\text{OH}$  do HA (GUPTA; BHATTACHARYYA, 2008; MAMERA; VAN TOL; AGHOGHOVWIA; KOTZE, 2020). Os picos em  $3620$  e  $3690\text{ cm}^{-1}$  mostram uma ligeira diminuição de intensidade em relação aos copolímeros antes do processo, o que evidencia a adsorção de metais pesados, devido à complexação do  $-\text{OH}$  do grupo  $\text{Al-OH}$  e  $-\text{OH}$  do grupo  $\text{Si-OH}$  da superfície da argila na camada octaédrica (DRWEESH; FATHY; WAHBA; HANNA *et al.*, 2016; PAWAR; LALHMUNSIAMA; BAJAJ; LEE, 2016).

Nesse sentido, pode-se considerar que os copolímeros elaborados apresentam elevada capacidade de remoção de metais, evidenciada pela sinergia dos grupos funcionais, apresentados pela argila ativada e pelo hidrocoloide pulverizado (HA), conforme foi evidenciado pela análise MEV antes e depois do processo de adsorção dos metais iônicos  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{As}^{3+}$  que é influenciado pelo pH do sistema (Figura 17).

**Figura 17.** Microfotografias MEV antes e depois do processo de adsorção



HA é o hidrocoloide pulverizado, NR é a argila ativada, HUT e HMB são os tipos de argila

A análise de FTIR e MEV realizada nos copolímeros NR/HMB-HA e NR/HUT-HA mostrou que esses materiais possuem uma alta capacidade de adsorção de metais pesados, como  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $As^{3+}$ , em soluções aquosas contendo múltiplos metais. Essa capacidade é atribuída à presença de vários grupos funcionais ativos presentes no nostoc pulverizado, como -OH, -C-O-, -NH e -C=O, e nos compostos Al-O-Si e Si-O da argila ativada. A formação de complexos metálicos foi observada através de mudanças nos espectros de FTIR, com a diminuição da intensidade de algumas bandas e o surgimento de novos. O mecanismo de adsorção envolve forças eletrostáticas e de Van der Waals, sendo aprimorado pela interação entre os grupos funcionais da argila ativada e do Nostoc pulverizado. O estudo também mostrou que a capacidade de adsorção é influenciada pelo pH do sistema. Assim, a combinação da argila ativada e do material biológico se mostrou altamente eficaz na remoção de metais pesados, indicando que a sinergia entre esses componentes aumenta a capacidade de remoção desses metais.

Assim os materiais inorgânicos em nível nanoparticulado e os materiais biológicos apresentam aptidão para complexação por metais pesados monovalentes, bivalentes e trivalentes (BARQUILHA; COSSICH; TAVARES; SILVA, 2019; CHOI; YU; KIM, 2016; CHUQUILÍN GOICOCHEA; ROSALES LAGUNA, 2016; GUPTA; BHATTACHARYYA, 2008; MACÍAS-QUIROGA; GIRALDO-GÓMEZ; SANABRIA-GONZÁLEZ, 2018; PAWAR; LALHMUNSIAMA; BAJAJ; LEE, 2016; RANI; GOMATHI; VIJAYALAKSHMI; SARANYA *et al.*, 2019; SINGHA; GULERIA, 2014; YANG; HOU; WANG; TIAN *et al.*, 2019).

#### 4.4. CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE METAIS EM COPOLÍMEROS

O estudo da cinética de adsorção é importante no projeto de sistemas de adsorção, porque permite estabelecer tempos de residência, velocidades de reação e dimensionamento de reatores (MATOUQ; JILDEH; QTAISHAT; HINDIYEH *et al.*, 2015; YANG; HOU; WANG; TIAN *et al.*, 2019), este processo pode ser representado matematicamente através de modelos.

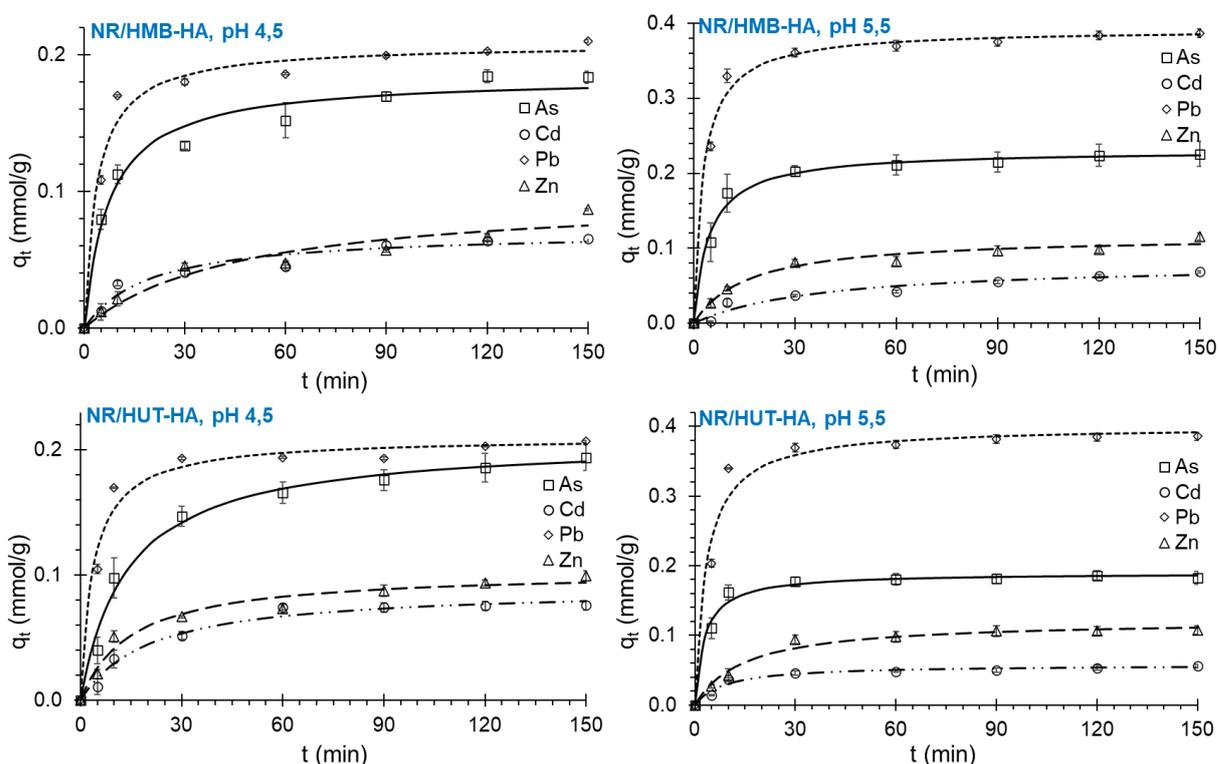
Os mecanismos de adsorção podem ser explicados através de 4 processos: (i) migração em direção à superfície, (ii) difusão no filme, (iii) difusão intrapartícula ou poro e (iv) sorção em locais interiores; as fases i e iii ocorrem espontaneamente devido à disponibilidade de metais próximos à superfície. Os estágios ii e iv geralmente controlam a taxa de adsorção, e o modelo intrapartícula nos permite explicar esse fenômeno (RAMOS, 2018; WANG; ZHANG, 2021).

Observou-se que a adsorção ocorre rapidamente durante os primeiros 10 min (Figura 18), devido à disponibilidade dos sítios ativos na superfície dos copolímeros em diferentes pH, portanto, o processo i e ii estaria se manifestando, estabelecendo a complexação dos

grupos -NH, -C= O, -OH, Al-O-Si e Si-O da argila e nostoc pulverizado, ligados a átomos de O e N (processo de quimissorção). Além disso, a estabilidade média em suspensão dos copolímeros (aproximadamente  $-40$  mV) permite que a adsorção ocorra em todo o volume da solução, o que possibilita a rápida incorporação dos íons metálicos durante os primeiros minutos.

Por tempos mais longos, a adsorção é muito lenta, ocorrendo principalmente adsorção intraporosa, portanto, os processos (iii) e (iv) dos mecanismos de adsorção seriam manifestados. Assim, para tempos superiores a 30 min o aumento na adsorção não é significativo (Figura 18), este comportamento é comum para materiais argilosos quando são submetidos à adsorção de  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  (EFIMOVA; KRASNOPYOROVA; YUHNO; SCHEGLOVSKAYA, 2017; GUPTA; BHATTACHARYYA, 2008; ISMAEL; MELEGY; KRATOCHVÍL, 2012). Este equilíbrio de adsorção é influenciado pela natureza do adsorvente e do adsorvato, principalmente pelos grupos funcionais dos sítios ativos, tamanho das partículas, capacidade de troca iônica e  $\zeta$  (ABBOU; LEBKIRI; OUADDARI; KADIRI *et al.*, 2021; EFIMOVA; KRASNOPYOROVA; YUHNO; SCHEGLOVSKAYA, 2017).

**Figura 18.** Cinética do sistema multimetal através do modelo de PSSO



O modelo de pseudo-primeira ordem descreve a adsorção de sistemas na fase líquido-sólida em função da capacidade de adsorção, considerando que a taxa de ocupação do sítio de ligação é proporcional ao número de sítios desocupados no sorvente (CAVUS; GURDAG, 2009; MEHTA; GAUR, 2005),

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem mostrou que a capacidade de adsorção em equilíbrio ( $q_e$ ) foi encontrada na ordem para  $Pb > As > Zn > Cd$  para ambos os copolímeros no pH do estudo (Tabela 17). Com relação à constante cinética  $k$  os valores variaram de 0,043 a 0,202  $\text{min}^{-1}$  para NR/HMB-HA, enquanto para NR/HUT-HA foram observados valores de 0,044 a 0,197  $\text{min}^{-1}$ , sendo maiores em todos os casos para o Pb, embora nenhuma relação foi observada entre  $k$  e  $q_e$ . Esses valores encontrados mostram que o  $Pb^{2+}$  é o íon metálico com maior afinidade pelos copolímeros estudados.

O fato de  $q_e$  ser menor comparado a  $q_e$  do modelo de pseudo-segunda ordem, pode ser atribuído às limitações das camadas limites que controlam os processos de adsorção física (ABBOU; LEBKIRI; OUADDARI; KADIRI *et al.*, 2021; OBAYOMI; AUTA, 2019); portanto, a adsorção de metais estaria sujeita a processos de quimissorção, o que permite melhor descrever o modelo de pseudo-segunda ordem (EFIMOVA; KRASNOPYOROVA; YUHNO; SCHEGLOVSKAYA, 2017; ŠURÁNEK; MELICHOVÁ; KUREKOVÁ; KLJAJEVIĆ *et al.*, 2021b).

Enquanto o modelo de pseudo-segunda ordem é baseado na capacidade de adsorção das fases sólidas das argilas ativadas, devido a ligações químicas (quimissorção com interações fortes) na monocamada adsorvente, também descreve a taxa de ocupação dos sítios de adsorção proporcional ao quadrado do número de sítios desocupados no sorvente (CAVUS; GURDAG, 2009; YANG; HOU; WANG; TIAN *et al.*, 2019).

Os parâmetros cinéticos do modelo de pseudo-segunda ordem para os dois copolímeros no pH estudado (Tabela 17), mostraram que  $q_e$  (capacidade de adsorção no equilíbrio) é maior para  $Pb^{2+}$ , seguido por  $As^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Cd^{2+}$ . Isto demonstra maior especificidade das argilas para  $Pb^{2+}$ , conforme relatado por Sen Gupta e Bhattacharyya, (2008), ABBOU *et al.* (2021), WANG e ZHANG (2021), ŠURÁNEK *et al.* (2021), RAMOS (2018), JOSEPH *et al.* (2021) e ISMAEL *et al.*, (2012).

Em relação à taxa de adsorção,  $k_2$ , que depende da natureza do adsorvente e do adsorbato e das condições do meio, este parâmetro não apresentou nenhuma relação com o  $q_e$ , embora tenham sido encontrados baixos valores variando de 0,219 a 0,943  $\text{g}/\text{mmol}\cdot\text{min}$  para NR/HMB-HA e de 0,344 a 1,950  $\text{g}/\text{mmol}\cdot\text{min}$  para NR/HUT-HA em ambos pH.  $k_2$  é maior para o Pb, sugerindo que a adsorção é mais rápida nos primeiros minutos para esse íon, de modo que os copolímeros propostos mostram alta afinidade para o Pb no pH do estudo em sistemas multimetal (ABBOU; LEBKIRI; OUADDARI; KADIRI *et al.*, 2021; BORJA; GARCÍA VILLEGAS; YIPMANTIN-OJEDA; GUZMÁN LEZAMA *et al.*, 2015; CHUQUILÍN GOICOCHEA; ROSALES LAGUNA, 2016; GUPTA; BHATTACHARYYA, 2008; MEHTA; GAUR, 2005; WANG; ZHANG, 2021).

**Tabela 17.** Parâmetros dos modelos cinéticos para sistemas multimetal

Copolímero	Modelo	Parâmetros	pH 4,5				pH 5,5				
			As	Cd	Pb	Zn	As	Cd	Pb	Zn	
NR/HMB-HA	Pseudo primeira ordem	$q_e$ (mmol/g)	0,167	0,061	0,197	0,079	0,217	0,066	0,376	0,100	
		$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,109	0,043	0,173	0,020	0,147	0,025	0,202	0,055	
	Pseudo segunda ordem	$q_e$ (mmol/g)	0,184	0,071	0,208	0,098	0,231	0,081	0,392	0,117	
		$k_2$ (g/mmol.min)	0,746	0,741	1,295	0,219	0,943	0,330	0,915	0,532	
	Elovich	$\alpha$ (g/mmol.min)	0,042	0,011	0,060	21,675	0,061	0,010	0,126	11,285	
		$\beta$ (g/mmol)	26,141	79,643	0,000	71,086	19,896	83,499	0,020	46,800	
	Difusão intrapartícula	$k_{id}$ (mmol/g.min <sup>1/2</sup> )	0,013	0,005	0,013	0,007	0,015	0,006	0,024	0,009	
		$C$ (mmol/g)	0,042	0,006	0,071	0,000	0,072	0,001	0,152	0,012	
	Difusão de Crank	$q_e$ (mmol/g)	0,169	0,059	0,191	0,065	0,211	0,057	0,365	0,097	
		$D_s \times 10^{-11}$ (m <sup>2</sup> /s)	3,207	1,959	9,015	1,550	7,133	1,692	11,274	2,332	
	NR/HUT-HA	Pseudo primeira ordem	$q_e$ (mmol/g)	0,182	0,076	0,199	0,089	0,182	0,052	0,381	0,106
			$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,062	0,044	0,166	0,058	0,197	0,092	0,176	0,058
Pseudo segunda ordem		$q_e$ (mmol/g)	0,208	0,090	0,210	0,103	0,190	0,058	0,401	0,122	
		$k_2$ (g/mmol.min)	0,344	0,546	1,258	0,648	1,851	1,950	0,724	0,551	
Elovich		$\alpha$ (g/mmol.min)	0,036	0,011	0,055	21,522	0,060	0,011	0,117	11,220	
		$\beta$ (g/mmol)	25,563	64,122	0,016	52,108	23,358	86,098	0,020	44,129	
Difusão intrapartícula		$k_{id}$ (mmol/g.min <sup>1/2</sup> )	0,016	0,007	0,013	0,008	0,011	0,004	0,025	0,009	
		$C$ (mmol/g)	0,026	0,006	0,073	0,012	0,074	0,011	0,146	0,015	
Difusão de Crank		$q_e$ (mmol/g)	0,175	0,071	0,193	0,088	0,177	0,050	0,369	0,101	
		$D_s \times 10^{-11}$ (m <sup>2</sup> /s)	3,886	2,435	8,823	2,269	15,506	4,011	9,712	2,946	

HA é o nostoc pulverizado, NR é a argila ativada, HUT e HMB são os tipos de argila

Em relação ao modelo de Elovich, que permite descrever a cinética de adsorção principalmente em argilas, é utilizado para descrever a cinética em sistemas multimetálicos que envolvem diversos mecanismos e superfícies heterogêneas (HASHIM; AL-ANWAR; NAGY; HUSSEIN *et al.*, 2016b; LARGITTE; PASQUIER, 2016). Foi observado o parâmetro  $\alpha$ , que está relacionado à taxa de adsorção inicial, reportando maiores valores de Zn para ambos os copolímeros, o que sugere que este íon se adsorve rapidamente na superfície do material durante os primeiros minutos, através de atrações eletrostáticas e químicas. Isso seria devido ao pH de especiação do  $\text{Zn}^{2+}$ , que varia até pH 6. Por outro lado, o coeficiente  $\beta$  está relacionado ao grau de cobertura superficial e à energia de ativação para quimissorção; valores menores foram observados para o  $\text{Pb}^{2+}$ , o que indicaria que este metal adsorve lentamente em áreas menores dos copolímeros, necessitando de baixa energia para alcançar quimissorção (EL-SAID; EL-SADAAWY; ALY-ELDEEN, 2017; HASHIM; AL-ANWAR; NAGY; HUSSEIN *et al.*, 2016a; SAID, 2021; TIGHADOUINI; RADI; ROBY; HAMMOUDAN *et al.*, 2022).

Por outro lado, no modelo de difusão intrapartícula considera-se a probabilidade do adsorvato ser transportado de uma área concentrada para o adsorvente por difusão, sendo esta a etapa que limita a velocidade em muitos processos de adsorção geralmente para processos descontínuos de agitação onde a adsorção varia quase proporcionalmente a  $t^{1/2}$  em vez do tempo de contato  $t$  (OYELUDE; AWUDZA; TWUMASI, 2018).

Observou-se que o modelo de difusão intrapartícula apresenta baixos valores de  $R^2$  o que sugere que os dados não se ajustam adequadamente, embora valores maiores de  $R^2 > 0.70$  são aceitáveis (Tabela 18). Assim, as constantes de velocidade intrapartícula  $k_{id}$  são maiores para  $Pb^{2+}$ , seguidas por  $As^{3+} > Zn^{2+} > Cd^{2+}$  (Tabela 17), o que sugere que a migração para a superfície e a difusão intrapartícula acontecem rapidamente, especialmente para  $Pb^{2+}$  e  $As^{3+}$ , enquanto para valores baixos de  $k_{id}$  estariam sujeitos à difusão na superfície do copolímero e à sorção nos sítios interiores do adsorvente, portanto estes constituiriam os fatores limitantes da taxa de adsorção (WANG; ZHANG, 2021) e ao maior raio de hidratação de  $Zn^{+2}$  e  $Cd^{+2}$  (DE LUCA; BERNAUDO; ELLIANI; TAGARELLI *et al.*, 2018; JOSEPH; TOSHEVA; MILLER; DOYLE, 2021).

Da mesma forma, a constante  $C$  está relacionada com a espessura da camada limite. Valores maiores foram encontrados para  $Pb^{2+}$  e  $As^{3+}$ , enquanto para  $Zn^{2+}$  e  $Cd^{2+}$  são baixos (Tabela 17). Se  $C$  for igual a zero, a única etapa de controle é a difusão intrapartícula. Se  $C_i \neq 0$ , indica que o processo de adsorção é bastante complexo e envolve mais de uma resistência difusiva. Assim, o  $Pb^{2+}$  apresentou valores de  $C$  mais altos em comparação com os outros íons, o que se deve principalmente ao raio de hidratação. Embora esses valores são considerados baixos em comparação com outros materiais como óxidos metálicos, compósitos magnéticos, nanotubos de carbono, resíduos de biomassa, entre outros (EL-SHAFFEY; FATHY; EL-NABARAWY, 2014; GHOGOMU; NOUFAME; KETCHA; NDI, 2013; PAWAR; LALHMUNSIAMA; BAJAJ; LEE, 2016). Nesse sentido, as informações relatadas por  $k_{id}$ , ou seja, os metais se difundem lentamente nos poros do compósito HMB-CH, o que constitui uma etapa limitante (DRWEESH; FATHY; WAHBA; HANNA *et al.*, 2016; GHOGOMU; NOUFAME; KETCHA; NDI, 2013; WANG; ZHANG, 2021).

O modelo de difusão Crank é aplicado a materiais porosos, permitindo conhecer a velocidade com que o adsorvato se difunde no adsorvente (BARQUILHA; COSSICH; TAVARES; SILVA, 2019; JOSEPH; TOSHEVA; MILLER; DOYLE, 2021). Observou-se que a constante de difusividade ( $D_e$ ), foi maior para os tratamentos em pH 5,5 em ambos copolímeros, esta estaria intimamente relacionado à especiação de metais ionizados, porém o processo de difusão nos copolímeros é maior para o  $Pb^{2+}$ , atingindo valores de  $9,712 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  em NR/HUT-HA e  $11,274 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  para NR/HMB-HA em pH 5,5 (Tabela 17).

Os resultados da análise de ajuste dos modelos cinéticos estão apresentados na Tabela 18. A adsorção do sistema multimetal de As, Cd, Pb e Zn em pH 4,5 e 5,5, o modelo de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich apresentou maior valores de  $R^2$ , da mesma forma observou-se que as estatísticas  $X^2$  e  $ARE$  foram inferiores.

**Tabela 18.** Estatísticos do ajuste de modelos cinéticos

Íon metal	Modelo	NR/HMB-HA						NR/HUT-HA					
		pH 4,5			pH 5,5			pH 4,5			pH 5,5		
		$R^2$	$X^2$	$ARE$	$R^2$	$X^2$	$ARE$	$R^2$	$X^2$	$ARE$	$R^2$	$X^2$	$ARE$
As	PSPO	0,921	0,011	10,539	0,998	0,002	4,026	0,956	0,006	9,553	0,999	0,000	2,056
	PSSO	0,961	0,004	6,844	0,999	0,003	4,396	0,967	0,006	9,713	0,999	0,003	4,176
	Elovich	0,954	0,010	7,173	0,994	0,044	14,457	0,961	0,010	15,396	0,999	0,072	19,614
	IPD	9,540	0,017	11,516	0,821	0,045	14,563	0,923	0,057	21,662	0,801	0,045	16,584
	CD	0,781	0,005	7,462	0,857	0,007	7,145	0,812	0,097	24,196	0,901	0,003	5,498
Cd	PSFO	0,981	0,009	14,462	0,981	0,018	41,287	0,996	0,003	12,138	0,997	0,003	13,118
	PSSO	0,994	0,005	13,400	0,986	0,013	48,921	0,997	0,004	16,157	0,998	0,004	13,454
	Elovich	0,992	0,005	20,409	0,981	0,016	110,616	0,983	0,009	32,238	0,998	0,006	16,787
	IPD	0,981	0,007	17,973	0,991	0,014	67,559	0,907	0,021	30,353	0,879	0,014	22,761
	CD	0,811	0,011	28,147	0,805	0,026	138,069	0,812	0,048	45,937	0,875	0,008	21,115
Pb	PSPO	0,993	0,004	5,798	0,998	0,001	2,178	0,990	0,002	4,275	0,999	0,004	3,932
	PSSO	0,999	0,004	5,505	0,999	0,003	2,928	0,991	0,004	5,837	0,999	0,011	6,173
	Elovich	0,999	0,055	15,638	0,999	0,145	18,995	0,983	0,059	17,153	0,993	0,131	17,851
	IPD	0,837	0,042	14,403	0,787	0,085	16,364	0,824	0,121	15,540	0,782	0,102	15,606
	CD	0,871	0,007	8,360	0,887	0,005	4,729	0,873	0,082	7,280	0,879	0,014	7,784
Zn	PSPO	0,934	0,013	23,775	0,967	0,005	8,850	0,981	0,008	12,459	0,996	0,001	3,944
	PSSO	0,961	0,007	17,019	0,989	0,003	6,491	0,997	0,005	11,163	0,999	0,003	8,073
	Elovich	0,961	-0,054	33,679	0,987	0,006	13,225	0,996	0,004	14,549	0,991	0,008	18,094
	IPD	0,967	0,005	13,398	0,935	0,010	12,273	0,961	0,024	17,015	0,821	0,021	17,358
	CD	0,781	0,024	42,688	0,812	0,014	21,044	0,807	0,048	23,265	0,873	0,018	26,421

Em que, HA é o nostoc pulverizado, NR é a argila ativada, HUT e HMB são os tipos de argila, PSPO é o modelo de pseudo primeira ordem, PSSO é o modelo de pseudo segunda ordem, IPD é o modelo de difusão intrapartícula, CD é o modelo de difusão de Crank,  $R^2$  é o coeficiente de ajuste,  $ARE$  é o erro relativo médio,  $X^2$  é o Qui-quadrado.

Pode-se concluir que os estudos cinéticos de adsorção de As, Cd, Pb e Zn nos copolímeros NR/HMB-HA e NR/HUT-HA em pH 4,5 e 5,5 revelaram que os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich apresentaram os melhores ajustes, com valores  $R^2$  mais altos e valores  $X^2$  e  $ARE$  mais baixos. Embora o modelo de difusão intrapartícula também relate bom ajuste para as isotermas As, Cd e Zn, enquanto o modelo de difusão de Crank relatou valores de  $R^2$  entre 0,781 e 0,901, o que sugere que este modelo explica em média medida o processo de adsorção em sistemas multimetal, porém o parâmetro  $D_e$  pode fornecer informações o desenho de sistemas de adsorção.

Em resumo, o processo de adsorção apresentou uma fase inicial rápida nos primeiros 10 minutos devido à disponibilidade de sítios ativos na superfície dos copolímeros, seguida por uma fase mais lenta de adsorção intraporosa, atingindo o equilíbrio após 90 minutos. O chumbo ( $Pb^{2+}$ ) apresentou a maior afinidade por ambos os copolímeros, seguido por  $As^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Cd^{2+}$ , evidenciado pelos valores de capacidade de adsorção de equilíbrio ( $q_e$ ). Os baixos valores de  $k_2$  (0,219-1,950 g/mmol.min) sugerem uma capacidade de adsorção limitada, típica de sistemas multimetálicos. O modelo de difusão intrapartícula indicou que a migração e a difusão da superfície são mais rápidas para  $Pb^{2+}$  e  $As^{3+}$ , enquanto para  $Zn^{2+}$  e  $Cd^{2+}$  esses processos são mais lentos, possivelmente devido a seus raios de hidratação maiores. Os coeficientes de difusividade ( $D_e$ ) foram maiores em pH 5,5, o que está relacionado à especiação dos metais ionizados.

#### 4.5. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE METAIS EM OS COPOLÍMEROS

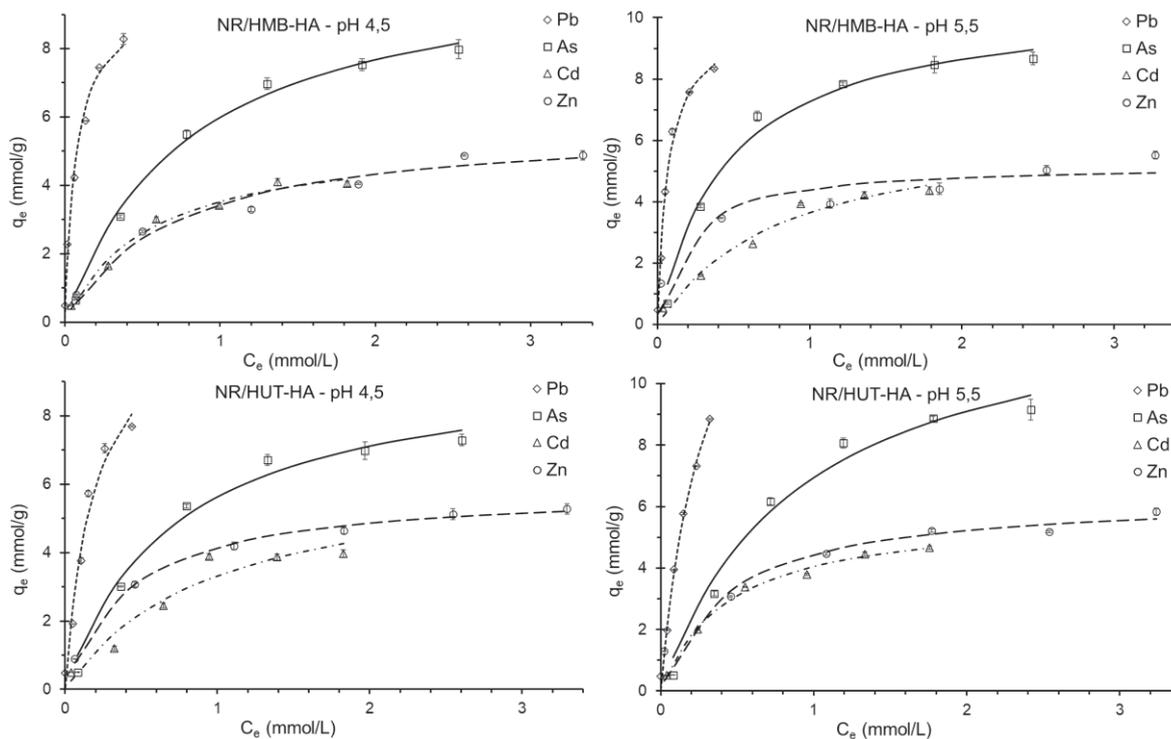
De acordo com os estudos cinéticos, observou-se que o equilíbrio de adsorção é atingido por volta dos 90 min (Figura 18), assim observou-se que a adsorção dos copolímeros a temperatura constante (Figura 19) foi rápida em baixas concentrações de metal no sistema multimetálico. Da mesma forma, foi observada adsorção rápida e maior para Pb, embora não chegue a ficar completamente saturado, isto seria devido ao fato de que as concentrações dos adsorbatos não estão em condições equimolares. Enquanto As, Cd e Zn tendem a saturar rapidamente em concentrações mais altas, com mais ênfase para Cd e Zn. Essa preferência de adsorção seria devido ao raio iônico dos metais, que é gerado pela competição, tendo prioridade os íons com maior raio iônico (BARQUILHA; COSSICH; TAVARES; SILVA, 2019; KOCAOBA; ARISOY, 2018). Porém, também estão sujeitos a outros fatores como tipo de material adsorvente e grau de agitação (ALEXANDER; ZAINI; ABDULSALAM; ALIYU EL-NAFATY *et al.*, 2019).

Esta competição foi analisada por meio da comparação da adsorção em sistemas unimetálicos e multimetálicos (Tabela 19). Os sistemas unimetálicos apresentaram um aumento significativo na adsorção a temperatura constante na ordem  $Cd > Zn > As > Pb$ . Observou-se que o Pb apresenta alta capacidade de remoção em ambos os casos, aumentando ligeiramente no sistema unimetálico, enquanto para Cd e Zn o aumento foi maior, o que confirma a competição de íons metálicos em sistemas multimetálicos. Enquanto para o As houve apenas um pequeno aumento, isso se deve principalmente ao raio de hidratação desse íon (KOCAOBA; ARISOY, 2018).

O Pb apresenta alta capacidade de remoção em ambos os casos, aumentando ligeiramente no sistema unimetálico, chegando a 99,23% com NR/HMB-HA e 99,07% com NR/HUT-HÁ (Tabela 19). Os íons Cd, Zn e As não ficam completamente adsorvidos em

sistemas unimetálicos para ambos os copolímeros no pH do estudo, isso seria devido à afinidade desses íons pelos sítios ativos. Portanto, os íons apresentam competição em sistemas multimetálicos, sendo este um comportamento característico (DINIZ; VOLESKY, 2005) (ALEXANDER; SURAJUDEEN; ALIYU; OMEIZA *et al.*, 2017; CHOI; YU; KIM, 2016; DRWEESH; FATHY; WAHBA; HANNA *et al.*, 2016; ISMAEL; MELEGY; KRATOCHVÍL, 2012).

**Figura 19.** Isothermas ajustadas ao modelo de Langmuir



A isoterma de Langmuir permite representar vários sistemas de sorção multimetálicos. O parâmetro  $q_{max}$  representa a capacidade máxima de adsorção no nível da monocamada (SARAVANAN; SUDHA, 2014). Para o copolímero apresentou maior seletividade para Pb e As, aumentando consideravelmente com o pH. (Tabela 20), sendo um comportamento característico para sistemas multimetálicos (ISMAEL; MELEGY; KRATOCHVÍL, 2012; KOZERA-SUCHARDA; GWOREK; KONDZIELSKI, 2020; WANG; ZHANG, 2021). Embora esses valores sejam superiores aos relatados pelos mesmos autores para as argilas, isso seria devido à ativação das argilas e do nostoc pulverizado que possuem tamanho nanoparticulado, da mesma forma que o  $\zeta$ , que lhes confere estabilidade em suspensão, permitindo que entrem em contato com a solução multimetálica. O fato de  $q_{max}$  aumentar com o pH se deve ao ponto de carga zero dos copolímeros, pois acima de 5 há maior disponibilidade de sítios carregados negativamente.

Tabela 19. Comparação de remoção (%) para isoterma unimetal e multimetal

pH	Copolímero	As			Cd			Pb			Zn										
		U		M	U		M	U		M	U		M								
		R (%)	±S	R	±S	R (%)	±S	R	±S	R (%)	±S	R	±S								
4,5	NR/HMB-HA	0,13	56,77	0,80	48,50	0,44	0,09	75,60	0,20	54,77	0,51	0,05	99,10	0,10	98,33	0,15	0,15	75,33	0,93	52,60	1,21
		0,67	52,70	0,74	46,45	0,76	0,44	50,85	0,26	37,08	1,21	0,24	95,08	0,13	94,00	0,17	0,76	46,10	0,38	34,73	0,53
		1,33	44,29	0,92	41,17	0,95	0,89	38,74	0,72	33,78	0,79	0,48	90,58	0,07	87,47	1,39	1,53	32,04	0,31	21,61	0,40
		2,00	37,37	0,82	34,87	0,83	1,33	31,69	0,78	25,59	0,61	0,72	82,66	0,07	81,43	0,10	2,29	26,11	0,13	17,63	0,08
	NR/HUT-HA	2,67	31,25	0,61	28,24	0,67	1,78	30,63	0,65	23,02	0,57	0,97	78,79	0,09	77,09	0,13	3,06	26,04	0,16	15,94	0,08
		3,33	26,43	0,80	23,93	0,83	2,22	24,84	0,30	18,21	0,33	1,21	70,40	1,28	68,64	1,29	3,82	24,25	0,29	12,77	0,34
		0,13	52,03	0,25	37,73	0,51	0,09	75,53	0,95	56,33	0,58	0,05	98,93	0,06	98,13	0,40	0,15	80,10	0,78	58,37	0,50
		0,67	51,63	0,35	45,07	0,25	0,44	46,27	1,06	27,00	1,32	0,24	84,57	0,10	79,42	0,12	0,76	51,13	0,93	40,27	1,01
	NR/HMB-HA	1,33	43,45	0,34	40,17	0,38	0,89	37,05	0,46	27,58	0,76	0,48	83,32	0,09	78,01	1,44	1,53	37,60	0,29	27,42	0,76
		2,00	35,76	0,69	33,53	0,83	1,33	35,16	0,76	29,20	0,60	0,72	79,55	1,18	79,07	1,15	2,29	28,55	0,43	20,27	0,42
		2,67	29,37	0,71	26,17	0,95	1,78	29,20	0,57	21,75	0,50	0,97	75,35	0,81	73,01	1,44	3,06	26,60	0,47	16,75	0,50
		3,33	24,49	0,55	21,87	0,50	2,22	24,36	0,48	17,87	0,50	1,21	67,42	0,13	63,75	0,16	3,82	25,08	0,43	13,80	0,40
5,5	NR/HMB-HA	0,13	63,37	0,45	51,43	2,53	0,09	80,30	1,05	61,10	0,89	0,05	99,23	0,15	98,13	0,25	0,15	95,60	0,30	87,87	0,58
		0,67	61,88	0,39	57,78	0,60	0,44	55,68	0,40	35,75	0,76	0,24	92,47	0,13	89,60	2,00	0,76	56,28	0,29	45,42	0,15
		1,33	53,05	0,78	50,92	1,26	0,89	44,33	0,29	29,54	0,13	0,48	91,92	0,08	89,72	1,51	1,53	38,14	0,21	25,78	1,00
		2,00	41,11	0,15	39,21	0,23	1,33	35,41	0,22	29,45	0,33	0,72	88,31	0,42	86,77	1,40	2,29	27,55	0,81	19,27	0,81
	NR/HUT-HA	2,67	34,47	0,89	31,75	1,00	1,78	31,14	0,79	23,69	0,58	0,97	82,07	0,09	78,40	0,17	3,06	26,32	0,53	16,47	0,45
		3,33	27,91	0,57	26,00	0,60	2,22	26,13	0,44	19,63	0,50	1,21	72,03	0,16	69,13	0,26	3,82	25,72	0,37	14,44	0,31
		0,13	55,20	0,75	39,20	1,00	0,09	78,43	0,61	57,10	0,87	0,05	99,07	0,15	98,23	0,15	0,15	92,57	0,96	84,83	0,61
		0,67	52,55	0,10	47,43	1,04	0,44	54,95	0,70	45,35	0,87	0,24	85,28	0,15	82,10	0,40	0,76	51,12	0,23	40,25	0,35
	NR/HUT-HA	1,33	48,74	0,86	46,25	0,90	0,89	42,75	0,28	37,95	0,20	0,48	82,68	0,10	81,93	0,14	1,53	42,12	0,31	29,18	0,29
		2,00	42,30	0,77	40,31	0,81	1,33	34,35	0,27	28,39	0,23	0,72	80,22	0,50	79,75	0,50	2,29	31,03	0,18	22,75	0,23
		2,67	35,77	0,29	33,28	0,25	1,78	32,48	0,33	25,03	0,40	0,97	77,40	0,18	75,81	0,16	3,06	26,82	0,09	16,97	0,11
		3,33	28,79	0,66	27,47	1,01	2,22	27,48	0,28	20,99	0,22	1,21	75,21	0,17	73,34	0,20	3,82	26,55	0,25	15,27	0,31

Em que, C<sub>0</sub> é a concentração inicial (mmol/l), R é a porcentagem média de adsorção para n = 3, S é o desvio padrão, HA é o nóstoc pulverizado, NR é a argila ativada, HUT e HMB são os tipos de argila, Co é a concentração inicial (mmol/L), U indica unimetal, M indica multimetal.

O parâmetro  $K_L$  do modelo de Langmuir está relacionado à energia de ligação nos sítios ativos de adsorção, valores elevados favorecem a adsorção (BARQUILHA; COSSICH; TAVARES; SILVA, 2017; 2019). Observou-se que a afinidade foi maior para o Pb, reportando valores maiores para o copolímero NR/HMB-HA sendo 13,98 L/mmol em pH 4,5. e 14,63 L/mmol em pH 5,5 (Tabela 20). Enquanto para NR/HUT-HA foi de 5,276 L/mmol em pH 4,5 e 3,467 L/mmol em pH 5,5. Embora valores baixos tenham sido relatados para As, Cd e Zn, isso está sujeito ao raio iônico dos metais. Esse comportamento é frequente em sistemas multimetálicos por meio do uso de adsorventes à base de argila. (GUPTA; BHATTACHARYYA, 2008; KAUR; SENGUPTA; MUKHOPADHYAY, 2022; KOZERA-SUCHARDA; GWOREK; KONZIELSKI; CHOJNICKI, 2021; OLAOFE; OLAGBOYE; AKANJI; ADAMOLUGBE *et al.*, 2015).

**Tabela 20.** Parâmetros dos modelos de isoterma em sistema multimetal

pH	Copolímero	Metal	Langmuir		Freundlich		Redlich-Peterson			Temkin		
			$q_{max}$	$K_L$	$K_f$	$1/n$	$n$	$k_R$	$a_R$	$g$	$b_t$	$A_t$
4,5	NR/HMB-HA	As	10,706	1,267	5,502	0,481	2,081	10,119	0,632	1,360	1140,518	16,860
		Pb	9,655	13,98	12,683	0,393	2,545	492,93	41,492	0,701	1912,576	941,12
		Cd	5,462	1,821	3,345	0,460	2,175	7,769	1,153	1,252	2435,631	32,040
		Zn	5,794	1,465	3,149	0,402	2,484	21,842	5,642	0,730	2263,650	25,582
	NR/HUT-HA	As	9,673	1,385	5,122	0,466	2,144	9,126	0,533	1,532	1165,449	14,556
		Pb	11,535	5,276	12,552	0,503	1,989	41,081	6,876	1,971	2149,958	759,62
		Cd	6,503	1,039	3,167	0,541	1,847	4,259	0,165	2,991	2456,684	27,843
		Zn	5,864	2,400	3,706	0,344	2,910	18,26	3,506	0,909	2160,616	34,685
5,5	NR/HMB-HA	As	10,613	2,190	6,612	0,407	2,460	16,80	1,188	1,300	1057,168	21,755
		Pb	10,061	14,63	13,125	0,387	2,587	114,18	13,895	1,221	1795,829	797,00
		Cd	6,629	1,223	3,489	0,514	1,946	5,341	0,389	1,917	2373,685	33,568
		Zn	5,223	5,193	3,966	0,255	3,928	555,73	137,66	0,764	3254,014	274,23
	NR/HUT-HA	As	13,226	1,103	6,393	0,519	1,925	9,917	0,344	1,771	887,305	12,901
		Pb	16,696	3,467	18,715	0,646	1,547	55,08	3,553	1,101	1927,913	732,91
		Cd	5,813	2,279	3,842	0,440	2,272	14,083	2,500	0,962	2190,540	35,250
		Zn	6,357	2,298	4,138	0,299	3,349	424,41	100,69	0,718	2695,288	137,12

Em que, HA é o nostoc pulverizado, NR é a argila ativada, HUT e HMB são os tipos de argila,  $q_{max}$  (mmol/g);  $K_L$  (L/mmol);  $K_f$  (mmol<sup>1-1/n</sup>/L<sup>n</sup>);  $1/n$ ,  $n$ ,  $k_R$  (L/g);  $a_R$  (L/mmol)<sup>g</sup>;  $g$ ,  $b_t$  (J/Mol);  $A_t$  (L/mmol) são os parâmetros dos modelos isotérmicos.

A constante de separação  $R_L$ , obtida através do parâmetro  $K_L$  do modelo de Langmuir, pode assumir as seguintes condições, quando  $R_L > 1$  a adsorção é desfavorável;  $0 < R_L < 1$  favorável,  $R_L = 0$  irreversível (HAJEETH; SUDHA; VIJAYALAKSHMI; GOMATHI, 2014; SARAVANAN; GOMATHI; SUDHA, 2013). Observou-se que em todos os casos (Tabela 21) o processo de adsorção através dos copolímeros estudados é favorável, embora o Pb tenha reportado valores de  $R_L$  mais baixos, o que indica maior preferência

pelos sítios ativos da monocamada do copolímero, o que permite substituir os íons  $\text{Na}^+$  da estrutura tetraédrica da nanoargila e os grupos funcionais do nostoc pulverizado, valores semelhantes foram relatados por (SARAVANAN; SUDHA, 2014) e (ESMAEILI; KHOSHNEVISAN, 2016).

Por outro lado, para a adsorção de Pb com NR/HMB-HA, os valores de  $R_L$  são menores em comparação aos demais metais, chegando a 0,0560 em pH 4,5 e 0,0536 em pH 5,5, isso sugere alta fixação de Pb no copolímero. Valores de  $R_L$  próximos de zero indicam irreversibilidade. Da mesma forma, valores baixos de  $R_L$  (menores que 1,0), além de serem favoráveis, poderiam representar um processo de quimissorção, pois ocorreriam difusão e sorção intraparticular em sítios interiores dos copolímeros. (PAWAR; KIM; KIM; HONG *et al.*, 2018; RAMOS, 2018; RANI; GOMATHI; VIJAYALAKSHMI; SARANYA *et al.*, 2019; WANG; ZHANG, 2021).

O modelo de Freundlich relatou valores elevados de capacidade de adsorção relativa de  $K_F$  para Pb em ambos os copolímeros, enquanto foi menor para Zn e Cd, embora isso seja influenciado pelo peso atômico dos íons metálicos. O que confirma que os copolímeros têm preferência pelo Pb. Isto não deve ser confundido com a percentagem de remoção, já que a adsorção é relativa às condições de agitação, pH, temperatura, tamanho de partícula e raio de hidratação (BARQUILHA; BRAGA, 2021; FIJAŁKOWSKA; WIŚNIEWSKA; SZEWCZUK-KARPISZ; JEĐRUCHNIEWICZ *et al.*, 2021; JOSEPH; TOSHEVA; MILLER; DOYLE, 2021; OBAYOMI; AUTA, 2019; ŠURÁNEK; MELICHOVÁ; KUREKOVÁ; KLJAJEVIĆ *et al.*, 2021a; ZENDELSKA; GOLOMEOVA, 2014).

**Tabela 21.** Valores  $R_L$  para adsorção avaliados através do modelo Langmuir

Copolímero	pH 4,5				pH 5,5			
	As	Pb	Cd	Zn	As	Pb	Cd	Zn
NR/HMB-HA	0,8554	0,5971	0,8606	0,8170	0,7740	0,5862	0,9019	0,5574
	0,5420	0,2286	0,5525	0,4716	0,4065	0,2208	0,6477	0,2012
	0,3718	0,1291	0,3817	0,3086	0,2551	0,1241	0,4789	0,1119
	0,2829	0,0899	0,2916	0,2293	0,1858	0,0863	0,3799	0,0775
	0,2283	0,0690	0,2359	0,1824	0,1462	0,0661	0,3149	0,0592
	0,1914	0,0560	0,1981	0,1515	0,1205	0,0536	0,2688	0,0480
NR/HUT-HA	0,8441	0,7970	0,9154	0,7315	0,8718	0,8567	0,8314	0,7400
	0,5199	0,4399	0,6839	0,3527	0,5762	0,5445	0,4966	0,3627
	0,3513	0,2820	0,5196	0,2141	0,4047	0,3741	0,3303	0,2215
	0,2652	0,2075	0,4190	0,1537	0,3119	0,2849	0,2475	0,1595
	0,2131	0,1641	0,3510	0,1199	0,2537	0,2301	0,1978	0,1246
	0,1780	0,1358	0,3020	0,0983	0,2138	0,1929	0,1648	0,1022

HA é o nostoc pulverizado, NR é a argila ativada, HUT e HMB são os tipos de argila

Da mesma forma, o parâmetro  $1/n$  do modelo de Freundlich descreve a natureza do processo, para o qual, se  $1/n < 1,0$ , sugere maior saturação, e relaciona a disponibilidade potencial de diferentes sítios ativos de sorção na superfície dos copolímeros estudados (BALÁŽ; ALÁČOVÁ; BRIANČIN, 2005; FOO; HAMEED, 2010; KOZERA-SUCHARDA; GWOREK; KONDZIELSKI; CHOJNICKI, 2021; RAJESHWARI; LATHA; GOMATHI; SANGEETHA *et al.*, 2018). Da mesma forma, se  $0 < 1/n < 1$ , indica superfície heterogênea do copolímero com distribuição exponencial de sítios ativos (PAWAR; KIM; KIM; HONG *et al.*, 2018). Os resultados encontrados sugerem que os copolímeros possuem superfície heterogênea, isso se deve à alta cristalinidade nos materiais que compõem os copolímeros, ou seja, argila ativada e nostoc. Em geral, valores mais baixos indicam saturação rápida, embora não tenha sido relatada uma ordem de saturação no sistema multimetálico.

Os valores de  $n$  do modelo Freundlich entre 1 e 10 indicam adsorção favorável (RAJESHWARI; LATHA; GOMATHI; SANGEETHA *et al.*, 2018; ŠURÁNEK; MELICHOVÁ; KUREKOVÁ; KLJAJEVIĆ *et al.*, 2021a), assim os valores encontrados indicam que os metais iônicos estudados apresentam resposta de adsorção favorável em sistemas multimetálicos.

Os modelos de Langmuir e Freundlich apresentam a desvantagem de que os dados de equilíbrio em uma ampla faixa de concentração não podem ser ajustados a um único conjunto de constantes, apesar de apresentarem bons valores de  $R^2$  com os encontrados no presente estudo (ALLEN; MCKAY; PORTER, 2004; YANG; HOU; WANG; TIAN *et al.*, 2019). No entanto, ambos descrevem a adsorção de multimetais no nível de monocamada, desde soluções aquosas até sistemas adsorventes heterogêneos (BALÁŽ; ALÁČOVÁ; BRIANČIN, 2005; BARQUILHA; COSSICH; TAVARES; SILVA, 2017; ELOUSSAIEF; HAMZA; KALLEL; BENZINA, 2013).

Por outro lado, o modelo empírico de Redlich-Peterson, denominado "equação de três parâmetros", permite representar equilíbrios de adsorção em uma ampla faixa de concentrações, bem como conhecer a heterogeneidade superficial do adsorvente e compreender os mecanismos envolvidos no processo de adsorção (ALLEN; MCKAY; PORTER, 2004; STEPOVA; SYSA; KONANETS, 2022; TRAN; LIMA; JUANG; BOLLINGER *et al.*, 2021). Embora os parâmetros deste modelo careçam de explicação físico-química e termodinâmica. Assim, valores elevados do parâmetro  $K_R$  indicam maior afinidade entre os íons metálicos (adsorbato) e o copolímero (adsorvente), sendo maiores para Pb e Zn (Tabela 20).

Por outro lado,  $a_R$  está relacionado à heterogeneidade da superfície do copolímero. Valores de  $a_R$  próximos à unidade indicam uma superfície mais homogênea, enquanto

valores mais distantes indicam heterogeneidade (ALLEN; MCKAY; PORTER, 2004; TRAN; LIMA; JUANG; BOLLINGER *et al.*, 2021). Foi observado que  $a_R$  na maioria dos casos é maior que 1,0, confirmando a heterogeneidade dos copolímeros estudados. Isso é confirmado pelos valores de  $g$ , pois se  $g$  for diferente de 1,0, isso indicaria que o modelo é uma combinação das isotermas de Langmuir e Freundlich, ou seja, os copolímeros estudados apresentam uma superfície heterogênea (ALLEN; MCKAY; PORTER, 2004; KOZERA-SUCHARDA; GWOREK; KONDZIELSKI; CHOJNICKI, 2021). Embora não tenha sido observada correlação dos parâmetros  $K_R$ ,  $a_R$  e  $g$  com os parâmetros do modelo de Langmuir e Freundlich.

Com relação ao modelo de Temkin, que permite conhecer de forma indireta a distribuição da energia de adsorção nos locais ativos. O parâmetro  $b_T$  é um indicador desse fenômeno, pois está relacionado ao calor de adsorção, enquanto  $A_T$  corresponde à energia de ligação máxima. Esses parâmetros permitem estabelecer as interações entre os metais iônicos e o adsorvente, consistentes com a quimissorção (CHU, 2021; SEYFI; AZADMEHR; MAGHSOUDI, 2017). Observou-se que  $A_T$  foi maior para  $Pb^{2+}$  (Tabela 20), o que sugere que as forças de ligação são mais fortes para este íon, concordando com o parâmetro  $K_L$  de Langmuir (MOROI; AVRAM; BULGARIU, 2016). Enquanto  $b_T$  é menor para As e Pb em ambos os copolímeros, sugerindo que esses íons requerem menos energia para estabelecer ligações com os sítios ativos do adsorvente (SHOJAEIPOOR; ELHAMIFAR; MOSHKELGOSHA; MASOUMIA, 2016; VASZILCSIN; PUTZ; KELLENBERGER; DAN, 2023).

Os modelos estudados reportaram valores de  $R^2$  entre 0,7152 a 0,9994 (Tabela 22), estes resultados sugerem bom ajuste dos dados experimentais aos modelos. Valores de  $R^2 > 0.70$  são indicativos de bom ajuste (MOROI; AVRAM; BULGARIU, 2016; POPOOLA; YUSUFF; ADESINA; LALA, 2019; ZHANG; TANG; HUANG; KELLER *et al.*, 2019).

Por outro lado, o cálculo de  $X^2$ , ARE, HYBRID e MPSD baseia-se na diferença entre o valor experimental e o valor relatado de  $q_e$  pelo modelo, portanto, é desejável esperar que os valores sejam os mais baixos possíveis. (MOROI; AVRAM; BULGARIU, 2016; POPOOLA; YUSUFF; ADESINA; LALA, 2019; ZHANG; TANG; HUANG; KELLER *et al.*, 2019). Observou-se que o  $X^2$  variou entre 0,0025 e 5,2038, enquanto o ARE entre 0,8898 e 69,0453, o *HYBRID* entre 1,6207 e 103,5680 e o MPSD entre 0,0614 e 1,8022 (Tabela 22). Por outro lado, os modelos mostram dispersão de residuais entre aleatórios e tendenciosos, sendo os modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich Perterson os que mais relataram aleatórios ou levemente tendenciosos.

**Tabela 22.** Estatísticos do ajuste de modelos de isotermas.

íon metálico	Modelo	$R^2$	$X^2$	ARE	HYBRID	MPSD	Res	$R^2$	$X^2$	ARE	HYBRID	MPSD	Res
		NR/HMB-HA, pH 4,5						NR/HMB-HA, pH 5,5					
As	Langmuir	0,9939	0,0916	8,3918	12,5878	0,2526	LT	0,9835	0,3705	18,3882	27,5824	0,4546	LT
	Freundlich	0,9494	0,7222	28,7325	43,0988	0,7242	T	0,9010	1,4354	42,7602	64,1402	1,1132	T
	Redlich-P.	0,9994	0,0055	1,7518	3,5036	0,0939	T	0,9946	0,1464	10,3673	20,7345	0,2998	A
	Temkin	0,9805	0,1653	13,8844	20,8266	0,4501	LT	0,9818	0,1379	7,2165	10,8247	0,4771	LT
Cd	Langmuir	0,9853	0,0846	8,7491	13,1236	0,1951	A	0,9725	0,3606	13,9408	20,9111	0,2910	A
	Freundlich	0,9563	0,2240	16,5088	24,7632	0,3361	A	0,9586	0,1634	9,7384	14,6076	0,3567	T
	Redlich-P.	0,9875	0,1378	9,8934	19,7867	0,2075	A	0,9795	0,7408	14,9106	29,8212	0,2895	A
	Temkin	0,9560	0,1633	15,4029	23,1043	0,3374	A	0,9025	0,3804	26,1972	39,2958	0,5472	LT
Pb	Langmuir	0,9824	1,5518	20,2248	30,3372	0,4480	A	0,9873	1,0398	18,0289	27,0433	0,3915	A
	Freundlich	0,9902	0,1675	13,5373	20,3060	0,3353	T	0,9438	0,7563	27,3057	40,9585	0,8235	T
	Redlich-P.	0,9950	0,1178	7,8392	15,6785	0,2757	A	0,9925	1,4025	17,3139	34,6278	0,3479	A
	Temkin	0,9171	0,6619	44,3874	66,5812	0,9734	T	0,8789	1,1118	53,3771	80,0657	1,2089	T
Zn	Langmuir	0,9674	0,2000	10,5375	15,8062	0,3138	T	0,8586	1,8658	17,2075	25,8112	0,6204	T
	Freundlich	0,9756	0,1376	9,9957	14,9936	0,2716	A	0,9822	0,0546	4,5399	6,8099	0,2199	LT
	Redlich-P.	0,9847	0,0526	5,1944	10,3888	0,2483	A	0,9833	0,0443	3,6958	7,3917	0,2458	A
	Temkin	0,9723	0,0783	7,4807	11,2211	0,2890	LT	0,9025	0,0836	6,0780	9,1170	0,3197	LT
<b>NR/HUT-HA, pH 4,5</b>						<b>NR/HUT-HA, pH 5,5</b>							
AS	Langmuir	0,9817	0,3224	20,6116	30,9174	0,4086	LT	0,9798	0,4481	23,7781	35,6671	0,5530	A
	Freundlich	0,9159	1,0795	43,7980	65,6970	0,8747	T	0,9261	1,2980	48,0068	72,0102	1,0576	T
	Redlich-P.	0,9967	0,0890	9,2473	18,4945	0,1986	LT	0,9973	0,1122	10,5884	21,1769	0,2352	A
	Temkin	0,9816	0,1355	9,0746	13,6120	0,4091	A	0,9738	0,2910	20,2344	30,3516	0,6300	LT
Cd	Langmuir	0,9293	0,5331	19,6102	29,4152	0,4519	A	0,9947	0,0222	3,7501	5,6252	0,1305	A
	Freundlich	0,9017	0,4252	14,6334	21,9501	0,5329	A	0,9674	0,2550	17,0686	25,6029	0,3222	LT
	Redlich-P.	0,9681	0,7679	17,6879	35,3757	0,3508	A	0,9948	0,0200	3,1662	6,3324	0,1490	A
	Temkin	0,8434	0,6503	34,6569	51,9853	0,6717	LT	0,9823	0,0716	10,7303	16,0955	0,2375	A
Pb	Langmuir	0,9849	3,4543	23,9681	35,9521	0,5409	A	0,9945	3,6947	17,7521	26,6281	0,2602	A
	Freundlich	0,9825	0,5816	17,8161	26,7241	0,7703	A	0,9909	0,5240	15,5369	23,3054	0,3401	A
	Redlich-P.	0,9845	5,2038	18,8734	37,7468	0,3855	A	0,9948	3,9132	17,6156	35,2312	0,2984	A
	Temkin	0,7152	1,8641	62,1845	93,2767	1,5475	T	0,7454	2,2787	69,0453	103,5680	1,8022	T
Zn	Langmuir	0,9966	0,0240	3,4491	5,1736	0,1078	LT	0,9230	2,9916	15,5693	23,3539	0,5276	T
	Freundlich	0,9574	0,2796	14,2571	21,3857	0,3825	A	0,9817	0,0592	4,5096	6,7644	0,2575	A
	Redlich-P.	0,9992	0,0025	0,8898	1,7797	0,0614	A	0,9823	0,0580	4,2162	8,4325	0,2920	A
	Temkin	0,9987	0,0039	1,0805	1,6207	0,0663	A	0,9525	0,1525	9,1073	13,6610	0,4145	LT

Em que, HA é o nostoc pulverizado, NR é a argila ativada, HUT e HMB são os tipos de argila,  $R^2$  é o coeficiente de ajuste, ARE é o erro relativo médio,  $X^2$  é o Qui-quadrado, HYBRID é a função de erro fracionário híbrido, MPSD é o desvio padrão percentual de Marquardt.

Em conclusão, os estudos de adsorção de metais (Pb, As, Cd e Zn) usando os copolímeros NR/HMB-HA e NR/HUT-HA em pH 4,5 e 5,5 mostraram que os modelos matemáticos (Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Temkin) apresentaram bons ajustes com valores de  $R^2$  entre 0,7152 e 0,9994. Os copolímeros apresentaram maior

seletividade para o Pb e o As, aumentando com o pH, comportamento típico em sistemas multimetálicos. A competição iônica ficou evidente ao comparar sistemas uni e multimetálicos, onde o Pb manteve alta capacidade de remoção em ambos os casos (>98%), enquanto o Cd, o Zn e o As apresentaram diferenças maiores devido à competição por locais ativos. O parâmetro  $K_L$  de Langmuir indicou maior afinidade pelo Pb, especialmente com NR/HMB-HA (13,98-14,63 L/mmol). Os valores de  $R_L$  confirmaram um processo de adsorção favorável, com uma tendência à quimissorção. Os modelos de Freundlich e Redlich-Peterson confirmaram a heterogeneidade da superfície dos copolímeros, enquanto o modelo de Temkin sugeriu ligações mais fortes para o Pb, de acordo com os outros modelos.

## 5. CONCLUSÕES

As argilas tratadas e ativadas aumentaram consideravelmente sua capacidade de troca catiônica entre 300 e 800%. O potencial zeta aumentou para valores que indicam alta estabilidade coloidal em meio aquoso, com tamanho de partícula em nível nanométrico em maior percentual, com  $pH_{PCZ}$  em torno de 5,1. A análise de DRX indicou picos característicos principalmente de montmorilonita em torno de  $2\theta = 6,2^\circ$  e moderadamente de caulinita  $2\theta = 12,3^\circ$ , com grupos funcionais de alta intensidade para grupos funcionais OH-, Si-OH e Al-OH, com considerável modificação encontrada em torno de  $460\text{ cm}^{-1}$  que corresponde à ativação por íons  $\text{Na}^+$ , avaliada por meio de FTIR. Da mesma forma, apresentam alta estabilidade térmica avaliada por meio de análise TGA. Por outro lado, o nostoc pulverizado apresentou tamanho de partícula de 421,7 nm (95,8%), com potencial zeta de -17,14 mV, pH no PCZ em torno de 9,0, com grupos funcionais predominantes como -OH, -NH, CO-, -CN e -CH correspondente a polissacarídeos, o que lhe confere baixa estabilidade térmica avaliada através de análises de TGA e DSC. Os copolímeros elaborados com nostoc pulverizado e argila ativada HUT e HMB em uma proporção em peso de 20 e 80%, respectivamente, relataram  $pH_{PCZ}$  em torno de 5,1, diminuindo em comparação com seus constituintes individuais.

Os copolímeros preparados apresentaram alta afinidade de adsorção no sistema multimetal, sendo maior em pH 5,5, atingindo valores de 99,74% para Pb, 34,78% para As, 17,11% para Cd e 14,29% para Zn pelo copolímero preparado com argila ativada HUT y nostoc pulverizado. Enquanto o preparado com argila ativada HMB y nostoc pulverizado, foram observados 99,65% para Pb, 33,64% para As, 17,32 para Zn e 15,61% para Cd a partir de concentrações iniciais de 10 ppm para cada íon metálico. O mesmo comportamento foi observado para a capacidade de adsorção  $q_e$  (mmol/g) para os copolímeros. Observou-se que a ativação e preparação dos copolímeros melhora a capacidade de adsorção.

No estudo da cinética em pH 4,5 e 5,5 para o sistema multimetal de batelada, observou-se que o processo de adsorção apresentou uma fase inicial rápida após 10 min, seguida por uma fase mais lenta de adsorção intraporosa, atingindo o equilíbrio após 90 min. Os dados durante os testes cinéticos foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich com valores de  $R^2 > 0,90$  e baixos valores de  $X^2$  e  $ARE$ . Embora os modelos Intraparticle Diffusion e Crank Diffusion reportem valores de  $R^2 > 0,70$ . A adsorção de íons metálicos seria governada principalmente por fenômenos de quimissorção.

As isotermas de adsorção estudados em pH 4,5. e 5,5, foram avaliados por meio dos modelos isotérmicos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Temkin, apresentando bom ajuste com valores de  $R^2 > 0.90$  e valores baixos para  $X^2$ ,  $ARE$ ,  $HYBRYD$  e  $MPSD$ , com distribuição de resíduos entre aleatório e ligeiramente tendencioso. Maior seletividade foi observada para o Pb avaliado por meio dos parâmetros dos modelos estudados. O parâmetro  $R_L$  sugere adsorção favorável dos copolímeros estudados quando são aplicados em sistemas multimetal. Da mesma forma, o estudo do parâmetro  $1/n$  do modelo de Freundlich indica que os copolímeros possuem superfície heterogênea com distribuição exponencial dos sítios ativos, onde governariam os processos de adsorção química, embora a competência por sítios ativos é ligeiramente afetada em sistemas de adsorção multimetal.

## RECOMENDAÇÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Com base nas observações realizadas durante a pesquisa, são apresentadas algumas recomendações para trabalhos futuros:

Aplicar os copolímeros para a remoção de metais pesados da água em sistemas contínuos.

Dopar os copolímeros com nanopartículas de prata e ferro para serem aplicados no tratamento de águas residuais.

Realizar estudos de competição de íons e ácidos húmicos dissolvidos em água, para conhecer a especificidade dos copolímeros estudados.

Realizar estudos sobre os processos de dessorção dos íons metálicos fixados nos copolímeros e avaliar a capacidade de remoção de metais dos copolímeros reutilizados.

Realizar estudos de otimização dos parâmetros, como pH, dosagem, grau de agitação e temperatura no tratamento de água usando os copolímeros estudados.

Recomenda-se ativar argilas como caulinita, illita e esmectita por meios físicos ou químicos para usá-las como material adsorvente de metais pesados.

Realizar estudos sobre a capacidade flocculante-coagulante da *Nostoc Sphaericum* para o tratamento de sólidos suspensos em águas residuais.

Realizar uma análise econômica e de viabilidade do uso de copolímeros formulados com argila ativada e hidrocoloide de *Nostoc* pulverizado.

Propor uma tecnologia que permita a extração e o processamento da alga *Nostoc Sphaericum*, considerando sua sustentabilidade.

## REFERÊNCIAS

ABBAS, A.; SIDDIQUE, A. B.; BATOOL, R.; SHER, M. *et al.* Isothermal and kinetic modeling for uptake of heavy metal ion from aqueous solution using succinylated polysaccharide. **Starch-Stärke**, 75, n. 5-6, p. 2200191, 2023.

ABBOU, B.; LEBKIRI, I.; OUADDARI, H.; KADIRI, L. *et al.* Removal of Cd(II), Cu(II), and Pb(II) by adsorption onto natural clay: a kinetic and thermodynamic study. **Turk J Chem**, 45, n. 2, p. 362-376, 2021.

ABOU-ZEID, R. E.; DACRORY, S.; ALI, K. A.; KAMEL, S. Novel method of preparation of tricarboxylic cellulose nanofiber for efficient removal of heavy metal ions from aqueous solution. **International journal of biological macromolecules**, 119, p. 207-214, 2018.

AFTAB, K.; HAMEED, S.; UMBREEN, H.; ALI, S. *et al.* Physicochemical and Functional Potential of Hydrocolloids Extracted from Some Solanaceae Plants. **Journal of Chemistry**, 2020, p. 3563945, 2020/07/07 2020a.

AFTAB, K.; HAMEED, S.; UMBREEN, H.; ALI, S. *et al.* Physicochemical and functional potential of hydrocolloids extracted from some Solanaceae plants. **Journal of Chemistry**, 2020, p. 1-9, 2020b.

AGNIHOTRI, S.; MUKHERJI, S.; MUKHERJI, S. Size-controlled silver nanoparticles synthesized over the range 5–100 nm using the same protocol and their antibacterial efficacy. **Rsc Advances**, 4, n. 8, p. 3974-3983, 2014.

AL JUHAIMAN, L. A.; AL-ENEZI, D. A.; MEKHAMER, W. K. Preparation and characterization of polystyrene/organoclay nanocomposites from raw clay. **Dig. J. Nanomater. Biostruct**, 11, p. 105-114, 2016.

AL MAHROUQI, D.; VINOGRADOV, J.; JACKSON, M. D. Zeta potential of artificial and natural calcite in aqueous solution. **Advances in colloid and interface science**, 240, p. 60-76, 2017.

ALANDIS, N. M.; ALDAYEL, O. A.; MEKHEMER, W. K.; HEFNE, J. A. *et al.* Thermodynamic and kinetic studies for the adsorption of Fe (III) and Ni (II) ions from aqueous solution using natural bentonite. **Journal of dispersion science and technology**, 31, n. 11, p. 1526-1534, 2010.

ALDABE, A. Algas y alimentación humana. 1era edición, Trujillo, Perú, 1989.

ALEXANDER, J. A.; SURAJUDEEN, A.; ALIYU, E.-N. U.; OMEIZA, A. U. *et al.* Multi-metals column adsorption of lead (II), cadmium (II) and manganese (II) onto natural bentonite clay. **Water Science and Technology**, 76, n. 8, p. 2232-2241, 2017.

ALEXANDER, J. A.; ZAINI, M. A. A.; ABDULSALAM, S.; ALIYU EL-NAFATY, U. *et al.* Isotherm studies of lead (II), manganese (II), and cadmium (II) adsorption by Nigerian

bentonite clay in single and multimetal solutions. **Particulate Science and Technology**, 37, n. 4, p. 403-413, 2019.

ALKHERRAZ, A. M.; ALI, A. K.; ELSHERIF, K. M. Removal of Pb (II), Zn (II), Cu (II) and Cd (II) from aqueous solutions by adsorption onto olive branches activated carbon: equilibrium and thermodynamic studies. **Chemistry International**, 6, n. 1, p. 11-20, 2020.

ALLEN, S. J.; MCKAY, G.; PORTER, J. F. Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. **Journal of colloid and interface science**, 280, n. 2, p. 322-333, 2004.

ALONSO, U.; MISSANA, T.; PATELLI, A.; CECCATO, D. *et al.* Quantification of Au nanoparticles retention on a heterogeneous rock surface. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 347, n. 1-3, p. 230-238, 2009.

AMIN, M.; AMANULLAH, M.; ASLAM, M. Empirical evaluation of the inverse Gaussian regression residuals for the assessment of influential points. **Journal of Chemometrics**, 30, n. 7, p. 394-404, 2016.

ANDRADE, L.; COVELO, E. F.; VEGA, F. A. Uso de arcillas especiales para depuración de aguas residuales. **Información tecnológica**, 16, n. 1, p. 3-10, 2005.

APPELO, C. A. J.; POSTMA, D. **Geochemistry, groundwater and pollution**. CRC press, 2004. 1439833540.

ARAN, D.; MAUL, A.; MASFARAUD, J.-F. A spectrophotometric measurement of soil cation exchange capacity based on cobaltihexamine chloride absorbance. **Comptes Rendus Geoscience**, 340, n. 12, p. 865-871, 2008.

BALAN, C.; ROBU, B.; BULAI, P.; BILBA, D. J. E. E. *et al.* Modeling equilibrium data for Cd (II) adsorption by peat using non-linear regression analysis. 16, n. 3, 2017.

BALÁŽ, P.; ALÁČOVÁ, A.; BRIANČIN, J. Sensitivity of Freundlich equation constant  $1/n$  for zinc sorption on changes induced in calcite by mechanical activation. **Chemical Engineering Journal**, 114, n. 1-3, p. 115-121, 2005.

BARAKAT, M. A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. **Arabian journal of chemistry**, 4, n. 4, p. 361-377, 2011.

BARQUILHA, C. E. R.; BRAGA, M. C. B. Adsorption of organic and inorganic pollutants onto biochars: Challenges, operating conditions, and mechanisms. **Bioresource Technology Reports**, 15, p. 100728, 2021.

BARQUILHA, C. E. R.; COSSICH, E. S.; TAVARES, C. R. G.; SILVA, E. A. Biosorption of nickel (II) and copper (II) ions in batch and fixed-bed columns by free and immobilized marine algae *Sargassum* sp. **Journal of Cleaner Production**, 150, p. 58-64, 2017.

BARQUILHA, C. E. R.; COSSICH, E. S.; TAVARES, C. R. G.; SILVA, E. A. Biosorption of nickel (II) and copper (II) ions by *Sargassum* sp. in nature and alginate extraction products. **Bioresource Technology Reports**, 5, p. 43-50, 2019.

BEDELEAN, H.; MĂICĂNEANU, A.; BURCĂ, S.; STANCA, M. Removal of heavy metal ions from wastewaters using natural clays. **Clay Minerals**, 44, n. 4, p. 487-495, 2009.

BENDOU, S.; AMRANI, M. Effect of hydrochloric acid on the structural of sodic-bentonite clay. **Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering**, 2014, 2014.

BERGAYA, F.; LAGALY, G. **Handbook of clay science**. Newnes, 2013. 0080993710.

BLANCHARD, G.; MAUNAYE, M.; MARTIN, G. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. **Water research**, 18, n. 12, p. 1501-1507, 1984.

BORJA, N.; GARCÍA VILLEGAS, V.; YIPMANTIN-OJEDA, A.; GUZMÁN LEZAMA, E. *et al.* Kinetic study of lead (II) biosorption on *Ascophyllum nodosum* seaweed. **Revista de la Sociedad Química del Perú**, 81, n. 3, p. 212-223, 2015.

BUDSAEREECHAI, S.; KAMWIALISAK, K.; NGERNYEN, Y. Adsorption of lead, cadmium and copper on natural and acid activated bentonite clay. **Asia-Pacific Journal of Science and Technology**, 17, n. 5, p. 800-810, 2012.

BUI, T. H.; PHAM, V. S.; THANH-NHO, N.; TRIEU, Q. A. Removal of arsenic from water using a composite of iron–manganese oxide incorporated active rice husk silica. **CLEAN–Soil, Air, Water**, 49, n. 4, p. 2000233, 2021.

BUREAU, S.; COZZOLINO, D.; CLARK, C. J. Contributions of Fourier-transform mid infrared (FT-MIR) spectroscopy to the study of fruit and vegetables: A review. **Postharvest Biology and Technology**, 148, p. 1-14, 2019.

CÂMARA, J. G. d. A.; FRAGA, T. J. M.; BAPTISTTELLA, A. M. S.; DE ARAUJO, C. M. B. *et al.* Removal of BTEX and heavy metals from wastewater by modified smectite clays: ion exchange and adsorption mechanisms. **Chemical Papers**, 77, n. 9, p. 5519-5529, 2023.

CAVUS, S.; GURDAG, G. Noncompetitive removal of heavy metal ions from aqueous solutions by poly [2-(acrylamido)-2-methyl-1-propanesulfonic acid-co-itaconic acid] hydrogel. **Industrial & engineering chemistry research**, 48, n. 5, p. 2652-2658, 2009.

CHÁVEZ-HIDALGO, L. P. Composición química y actividad antioxidante in vitro del extracto acuoso de *Nostoc sphaericum* (Cushuro), laguna Cushurococha-Junín. **Tese de Bacharelado, Faculdade de Medicina, Universidade Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Peru.**, 2014.

CHEN, Y.; ZOU, C.; MASTALERZ, M.; HU, S. *et al.* Applications of micro-fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) in the geological sciences—a review. **International journal of molecular sciences**, 16, n. 12, p. 30223-30250, 2015.

CHEUNG, C. W.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char. **Water research**, 35, n. 3, p. 605-612, 2001.

CHOI, H.-J.; YU, S.-W.; KIM, K. H. Efficient use of Mg-modified zeolite in the treatment of aqueous solution contaminated with heavy metal toxic ions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 63, p. 482-489, 2016.

CHOQUE-QUISPE, D.; LIGARDA-SAMANEZ, C. A.; CHOQUE-QUISPE, Y.; SOLANO-REYNOSO, A. M. *et al.* Multimetal removal in aqueous medium using a potato starch/nopal mucilage copolymer: A study of adsorption kinetics and isotherms. **Results in Engineering**, 18, p. 101164, 2023.

CHOQUE-QUISPE, D.; LIGARDA-SAMANEZ, C. A.; SOLANO-REYNOSO, A. M.; RAMOS-PACHECO, B. S. *et al.* Water quality index in the high-Andean micro-basin of the Chumbao River, Andahuaylas, Apurímac, Peru. 12, n. 1, p. 37-73, 2021.

CHOQUE-QUISPE, D.; MOJO-QUISANI, A.; LIGARDA-SAMANEZ, C. A.; CALLA-FLOREZ, M. *et al.* Preliminary characterization of a spray-dried hydrocolloid from a high Andean algae (*Nostoc sphaericum*). **Foods**, 11, n. 11, p. 1640, 2022.

CHOROM, M.; RENGASAMY, P. Dispersion and zeta potential of pure clays as related to net particle charge under varying pH, electrolyte concentration and cation type. **European journal of soil science**, 46, n. 4, p. 657-665, 1995.

CHU, K. H. Revisiting the Temkin isotherm: dimensional inconsistency and approximate forms. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 60, n. 35, p. 13140-13147, 2021.

CHUQUILÍN GOICOCHEA, R. C.; ROSALES LAGUNA, D. D. Estudio de la biosorción de Cd (II) Y Pb (II) usando como adsorbente *Nostoc sphaericum* Vaucher. **Revista de la sociedad química del Perú**, 82, n. 1, p. 49-60, 2016.

COMBO, A. M. M.; AGUEDO, M.; QUIÉVY, N.; DANTHINE, S. *et al.* Characterization of sugar beet pectic-derived oligosaccharides obtained by enzymatic hydrolysis. **International journal of biological macromolecules**, 52, p. 148-156, 2013.

CRANK, J. **The mathematics of diffusion**. Oxford university press, 1979. 0198534116.

CRIADO, M.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. Alkali activation of fly ash: Effect of the SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O ratio: Part I: FTIR study. **Microporous and mesoporous materials**, 106, n. 1-3, p. 180-191, 2007.

CUIZANO, N. A.; LLANOS, B. P.; NAVARRO, A. E. Aplicaciones ambientales de la adsorción mediante biopolímeros naturales: Parte 1-Compuestos fenólicos. **Revista de la Sociedad Química del Perú**, 75, n. 4, p. 488-494, 2009.

DE CARVALHO IZIDORO, J.; FUNGARO, D. A.; WANG, S. B. Zeolite synthesis from Brazilian coal fly ash for removal of Zn<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> from water. **Advanced Materials Research**, 356, p. 1900-1908, 2012.

DE LUCA, P.; BERNAUDO, I.; ELLIANI, R.; TAGARELLI, A. *et al.* Industrial waste treatment by ETS-10 ion exchanger material. **Materials**, 11, n. 11, p. 2316, 2018.

DEKHIL, A. V.; HANNACHI, Y.; GHORBEL, A.; BOUBAKER, T. Removal of lead and cadmium ions from aqueous solutions using dried marine green macroalga (*Caulerpa racemosa*). **International Journal of Environmental Research**, 5, n. 3, p. 725-732, 2011.

DINH, L. X.; VAN TUNG, N.; LIEN, N. T.; MINH, P. T. *et al.* The adsorption kinetic and isotherm studies of metal ions (Co<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Cs<sup>+</sup>) on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle of radioactive importance. **Results in Chemistry**, p. 101095, 2023.

DINIZ, V.; VOLESKY, B. Effect of counterions on lanthanum biosorption by *Sargassum polycystum*. **Water research**, 39, n. 11, p. 2229-2236, 2005.

DJEBBAR, M.; DJAFRI, F.; BOUCHEKARA, M.; DJAFRI, A. Adsorption of phenol on natural clay. **Applied Water Science**, 2, p. 77-86, 2012.

DO ROSÁRIO, J. A.; MIGUEL, R. F.; DO ROSÁRIO, D. A.; KUHNEN, N. C. *et al.* Factorial design applied to sodium activation of a Brazilian bentonite. **Cerâmica**, 65, p. 185-189, 2019.

DOME, K.; PODGORBUNSKIKH, E.; BYCHKOV, A.; LOMOVSKY, O. Changes in the crystallinity degree of starch having different types of crystal structure after mechanical pretreatment. **Polymers**, 12, n. 3, p. 641, 2020.

DOUVEN, S.; PAEZ, C. A.; GOMMES, C. J. The range of validity of sorption kinetic models. **Journal of colloid and interface science**, 448, p. 437-450, 2015.

DRWEESH, S. A.; FATHY, N. A.; WAHBA, M. A.; HANNA, A. A. *et al.* Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of Pb(II) adsorption from aqueous solutions on HCl-treated Egyptian kaolin. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 4, n. 2, p. 1674-1684, 2016/06/01/ 2016.

EFIMOVA, N. V.; KRASNOPYOROVA, A. P.; YUHNO, G. D.; SCHEGLOVSKAYA, A. A. Sorption of heavy metals by natural biopolymers. **Adsorption Science & Technology**, 35, n. 7-8, p. 595-601, 2017.

EKOSSE, G.-I. E. Fourier transform infrared spectrophotometry and X-ray powder diffractometry as complementary techniques in characterizing clay size fraction of kaolin. 2005.

EL-SAID, G. F.; EL-SADAAWY, M. M.; ALY-ELDEEN, M. A. Adsorption isotherms and kinetic studies for the defluoridation from aqueous solution using eco-friendly raw marine

green algae, *Ulva lactuca*. **Environmental Monitoring and Assessment**, 190, n. 1, p. 14, 2017/12/12 2017.

EL-SHAFFEY, O. I.; FATHY, N. A.; EL-NABARAWY, T. A. Sorption of ammonium ions onto natural and modified Egyptian kaolinites: Kinetic and equilibrium studies. **Advances in Physical Chemistry**, 2014, 2014.

ELGAMOUZ, A.; TIJANI, N.; SHEHADI, I.; HASAN, K. *et al.* Characterization of the firing behaviour of an illite-kaolinite clay mineral and its potential use as membrane support. **Heliyon**, 5, n. 8, 2019.

ELOUSSAIEF, M.; HAMZA, W.; KALLEL, N.; BENZINA, M. Wastewaters decontamination: Mechanisms of PB (II), ZN (II), and CD (II) competitive adsorption on tunisian smectite in single and multi-solute systems. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, 32, n. 2, p. 229-238, 2013.

EMIOLA, I.; ADEM, R., 2021, **Comparison of Minimization Methods for Rosenbrock Functions**. 837-842.

ERCELEBI, E. A.; IBANOĞLU, E. Influence of hydrocolloids on phase separation and emulsion properties of whey protein isolate. **Journal of Food Engineering**, 80, n. 2, p. 454-459, 2007.

ES-SAHBANY, H.; HSISSOU, R.; EL HACHIMI, M. L.; ALLAOUI, M. *et al.* Investigation of the adsorption of heavy metals (Cu, Co, Ni and Pb) in treatment synthetic wastewater using natural clay as a potential adsorbent (Sale-Morocco). **Materials Today: Proceedings**, 45, p. 7290-7298, 2021.

ESCUADERO, C. **Valorisation of industrial wastes for the removal of metals and arsenic from aqueous effluents**. Universitat de Girona, 2009. 8469231782.

ESMAEILI, A.; KHOSHNEVISAN, N. Optimization of process parameters for removal of heavy metals by biomass of Cu and Co-doped alginate-coated chitosan nanoparticles. **Bioresource Technology**, 218, p. 650-658, 2016/10/01/ 2016.

ESTEP, P. A.; KOVACH, J. J.; KARR, C. Quantitative infrared multicomponent determination of minerals occurring in coal. **Analytical Chemistry**, 40, n. 2, p. 358-363, 1968.

FIJAŁKOWSKA, G.; WIŚNIEWSKA, M.; SZEWCZUK-KARPISZ, K.; JĘDRUCHNIEWICZ, K. *et al.* Comparison of lead (II) ions accumulation and bioavailability on the montmorillonite and kaolinite surfaces in the presence of polyacrylamide soil flocculant. **Chemosphere**, 276, p. 130088, 2021.

FLINDT, C.; AL-ASSAF, S.; PHILLIPS, G. O.; WILLIAMS, P. A. Studies on acacia exudate gums. Part V. Structural features of *Acacia seyal*. **Food hydrocolloids**, 19, n. 4, p. 687-701, 2005.

FLÓREZ, E.; JIMENEZ-OROZCO, C.; ACELAS, N. Unravelling the Influence of Surface Functional Groups and Surface Charge on Heavy Metal Adsorption onto Carbonaceous Materials: An In-Depth DFT Study. **Materials Today Communications**, p. 108647, 2024.

FONSECA, A. F. d.; ALLEONI, L. R. F.; MELFI, A. J.; MONTES, C. R. Cation exchange capacity of an Oxisol amended with an effluent from domestic sewage treatment. **Scientia Agricola**, 62, p. 552-558, 2005.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, 156, n. 1, p. 2-10, 2010/01/01/ 2010.

FYODOROV, M. V.; SEREDIN, V. V.; LUNEGOV, I. V., **Change in the Adhesion Force of Clay Soils Modified by Hydrochloric Acid and Pressure**. Springer. 236-244.

GAUTAM, R. K.; MUDHOO, A.; LOFRANO, G.; CHATTOPADHYAYA, M. C. Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration. **Journal of environmental chemical engineering**, 2, n. 1, p. 239-259, 2014.

GHOOGOMU, J. N.; NOUFAME, T. D.; KETCHA, M. J.; NDI, N. J. Removal of Pb (II) ions from aqueous solutions by kaolinite and metakaolinite materials. **British Journal of Applied Science & Technology**, 3, n. 4, p. 942, 2013.

GOMEZ, A. C.; CALLATA, M. A.; TEODORO, H. C.; ALARCÓN, B. E. *et al.* Cushuro (*Nostoc sphaericum*): Hábitat, características fisicoquímicas, composición nutricional, formas de consumo y propiedades medicinales. **Agroindustrial Science**, 11, n. 2, p. 231-238, 2021.

GRÖßL, M.; HARRISON, S.; KAML, I.; KENNDLER, E. Characterisation of natural polysaccharides (plant gums) used as binding media for artistic and historic works by capillary zone electrophoresis. **Journal of Chromatography A**, 1077, n. 1, p. 80-89, 2005.

GUEVARA, R.; ARMESTO, J. J.; CARU, M. Genetic diversity of *Nostoc* microsymbionts from *Gunnera tinctoria* revealed by PCR-STR fingerprinting. **Microbial Ecology**, 44, p. 127-136, 2002.

GUPTA, S. S.; BHATTACHARYYA, K. G. Immobilization of Pb (II), Cd (II) and Ni (II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium. **Journal of environmental management**, 87, n. 1, p. 46-58, 2008.

HAMRUN, N.; TALIB, B.; RUSLIN, M.; PANGERAN, H. *et al.* A promising potential of brown algae *Sargassum polycystum* as irreversible hydrocolloid impression material. **Marine drugs**, 20, n. 1, p. 55, 2022.

HASHEM, A.; AL-ANWAR, A.; NAGY, N. M.; HUSSEIN, D. M. *et al.* Isotherms and kinetic studies on adsorption of Hg (II) ions onto *Ziziphus spina-christi* L. from aqueous solutions. **Green Processing and Synthesis**, 5, n. 2, p. 213-224, 2016a.

HASHEM, A.; AL-ANWAR, A.; NAGY, N. M.; HUSSEIN, D. M. *et al.* Isotherms and kinetic studies on adsorption of Hg(II) ions onto *Ziziphus spina-christi* L. from aqueous solutions. 5, n. 2, p. 213-224, 2016b.

HAZARIKA, J.; PAKSHIRAJAN, K.; SINHAROY, A.; SYIEM, M. B. Bioremoval of Cu (II), Zn (II), Pb (II) and Cd (II) by *Nostoc muscorum* isolated from a coal mining site. **Journal of Applied Phycology**, 27, p. 1525-1534, 2015.

HILL, D. R.; HLADUN, S. L.; SCHERER, S.; POTTS, M. Water stress proteins of *Nostoc commune* (Cyanobacteria) are secreted with UV-A/B-absorbing pigments and associate with 1, 4-beta-D-xylanxylanohydrolase activity. **Journal of Biological Chemistry**, 269, n. 10, p. 7726-7734, 1994.

HO, Y.-S.; MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chemical engineering journal**, 70, n. 2, p. 115-124, 1998.

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

HO, Y. S.; MCKAY, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. **Process safety and environmental protection**, 76, n. 4, p. 332-340, 1998.

HORINCAR, V. B.; PARFENE, G.; TYAGI, A. K.; GOTTARDI, D. *et al.* Extraction and characterization of volatile compounds and fatty acids from red and green macroalgae from the Romanian Black Sea in order to obtain valuable bioadditives and biopreservatives. **Journal of applied phycology**, 26, p. 551-559, 2014.

HU, Q.; MA, S.; HE, Z.; LIU, H. *et al.* A revisit on intraparticle diffusion models with analytical solutions: Underlying assumption, application scope and solving method. **Journal of Water Process Engineering**, 60, p. 105241, 2024.

HUSSAIN, S. T.; ALI, S. A. K. Removal of heavy metal by ion exchange using bentonite clay. **Journal of Ecological Engineering**, 22, n. 1, p. 104-111, 2021.

IGWE, J. C. A review of potentially low cost sorbents for heavy metal removal and recovery. **Terrestrial and Aquatic Environmental Toxicology**, 1, n. 2, p. 60-69, 2007.

ISMADJI, S.; SOETAREDJO, F. E.; AYUCITRA, A. **Clay materials for environmental remediation**. Springer, 2015. 331916712X.

ISMAEL, I. S.; MELEGY, A.; KRATOCHVÍL, T. Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated zeolites. **Geotechnical and Geological Engineering**, 30, p. 253-262, 2012.

JAREMKO, D.; KALEMBASA, D. A comparison of methods for the determination of cation exchange capacity of soils/Porównanie metod oznaczania pojemności wymiany kationów i sumy kationów wymiennych w glebach. **Ecological Chemistry and Engineering S**, 21, n. 3, p. 487-498, 2014.

JAVANBAKHT, V.; ALAVI, S. A.; ZILOUEI, H. Mechanisms of heavy metal removal using microorganisms as biosorbent. **Water Science and Technology**, 69, n. 9, p. 1775-1787, 2014.

JIANG, J.; ZHANG, N.; YANG, X.; SONG, L. *et al.* Toxic metal biosorption by macrocolonies of cyanobacterium *Nostoc sphaeroides* Kützing. **Journal of Applied Phycology**, 28, p. 2265-2277, 2016.

JIANG, M.-q.; JIN, X.-y.; LU, X.-Q.; CHEN, Z.-l. Adsorption of Pb (II), Cd (II), Ni (II) and Cu (II) onto natural kaolinite clay. **Desalination**, 252, n. 1-3, p. 33-39, 2010.

JOSEPH, I. V.; TOSHEVA, L.; MILLER, G.; DOYLE, A. M. FAU-type zeolite synthesis from clays and its use for the simultaneous adsorption of five divalent metals from aqueous solutions. **Materials**, 14, n. 13, p. 3738, 2021.

JURADO, B.; FUERTES, C. M.; TOMAS, G. E.; RAMOS, E. *et al.* Estudio fisicoquímico, microbiológico y toxicológico de los polisacáridos del *Nostoc commune* y *Nostoc sphaericum*. **Revista Peruana de Química e Ingeniería Química**, 17, n. 1, p. 15-22, 2014.

KALEEM, M.; MINHAS, L. A.; HASHMI, M. Z.; ALI, M. A. *et al.* Biosorption of cadmium and lead by dry biomass of *Nostoc* sp. MK-11: kinetic and isotherm study. **Molecules**, 28, n. 5, p. 2292, 2023.

KAUR, J.; SENGUPTA, P.; MUKHOPADHYAY, S. Critical review of bioadsorption on modified cellulose and removal of divalent heavy metals (Cd, Pb, and Cu). **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 61, n. 5, p. 1921-1954, 2022.

KAYA, A.; YUKSELEN, Y. Zeta potential of clay minerals and quartz contaminated by heavy metals. **Canadian Geotechnical Journal**, 42, n. 5, p. 1280-1289, 2005.

KHALIFA, A. Z.; CIZER, Ö.; PONTIKES, Y.; HEATH, A. *et al.* Advances in alkali-activation of clay minerals. **Cement and Concrete Research**, 132, p. 106050, 2020.

KHAN, M. U. A.; ASLAM, M. A.; ABDULLAH, M. F. B.; HASAN, A. *et al.* Recent perspective of polymeric biomaterial in tissue engineering—a review. **Materials Today Chemistry**, 34, p. 101818, 2023.

KOCAOBA, S.; ARİSOY, M. Biosorption of cadmium (II) and lead (II) from aqueous solutions using *Pleurotus ostreatus* immobilized on bentonite. **Separation Science and Technology**, 53, n. 11, p. 1703-1710, 2018.

KOKATE, S.; PARASURAMAN, K.; PRAKASH, H. Adsorptive removal of lead ion from water using banana stem scutcher generated in fiber extraction process. **Results in Engineering**, 14, p. 100439, 2022/06/01/ 2022.

KOLLANNUR NIKHIL, J.; ARNEPALLI DALI, N. Methodology for Determining Point of Zero Salt Effect of Clays in Terms of Surface Charge Properties. **Journal of Materials in Civil Engineering**, 31, n. 12, p. 04019286, 2019/12/01 2019.

KOZERA-SUCHARDA, B.; GWOREK, B.; KONDZIELSKI, I. The Simultaneous Removal of Zinc and Cadmium from Multicomponent Aqueous Solutions by Their Sorption onto Selected Natural and Synthetic Zeolites. **Minerals**, v.10, n. 4, DOI: 10.3390/min10040343.

KOZERA-SUCHARDA, B.; GWOREK, B.; KONDZIELSKI, I.; CHOJNICKI, J. The Comparison of the Efficacy of Natural and Synthetic Aluminosilicates, Including Zeolites, in Concurrent Elimination of Lead and Copper from Multi-Component Aqueous Solutions. **Processes**, v.9, n. 5, DOI: 10.3390/pr9050812.

KUMAR, P. S.; RAMALINGAM, S.; SATHYASELVABALA, V.; KIRUPHA, S. D. *et al.* Removal of cadmium (II) from aqueous solution by agricultural waste cashew nut shell. **Korean Journal of Chemical Engineering**, 29, p. 756-768, 2012.

KUO, C.-Y.; WU, C.-H.; CHEN, M.-J. Adsorption of lead ions from aqueous solutions by citric acid-modified celluloses. **Desalination and Water Treatment**, 55, n. 5, p. 1264-1270, 2015.

LARGITTE, L.; PASQUIER, R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. **Chemical Engineering Research and Design**, 109, p. 495-504, 2016/05/01/ 2016.

LI, S.; HU, M.; TONG, Y.; XIA, Z. *et al.* A review of volatile compounds in edible macroalgae. **Food Research International**, 165, p. 112559, 2023.

LIGARDA-SAMANEZ, C. A.; CHOQUE-QUISPE, D.; PALOMINO-RINCÓN, H.; RAMOS-PACHECO, B. S. *et al.* Modified Polymeric Biosorbents from Rumex acetosella for the Removal of Heavy Metals in Wastewater. **Polymers**, v.14, n. 11, DOI: 10.3390/polym14112191.

LIN, J.; CAI, X.; TANG, M.; WANG, S. Preparation and evaluation of the chelating nanocomposite fabricated with marine algae Schizochytrium sp. protein hydrolysate and calcium. **Journal of agricultural and food chemistry**, 63, n. 44, p. 9704-9714, 2015.

LIU, G.; LIAO, L.; DAI, Z.; QI, Q. *et al.* Organic adsorbents modified with citric acid and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> enhance the removal of Cd and Pb in contaminated solutions. **Chemical Engineering Journal**, 395, p. 125108, 2020.

LIU, X.; CHEN, Z.-Q.; HAN, B.; SU, C.-L. *et al.* Biosorption of copper ions from aqueous solution using rape straw powders: optimization, equilibrium and kinetic studies. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 150, p. 251-259, 2018.

LOUATI, S.; BAKLOUTI, S.; SAMET, B. Geopolymers based on phosphoric acid and illito-kaolinitic clay. **Advances in Materials Science and Engineering**, 2016, 2016.

MACÍAS-QUIROGA, I. F.; GIRALDO-GÓMEZ, G. I.; SANABRIA-GONZÁLEZ, N. R. Characterization of Colombian clay and its potential use as adsorbent. **The Scientific World Journal**, 2018, 2018.

MADEJOVÁ, J. FTIR techniques in clay mineral studies. **Vibrational spectroscopy**, 31, n. 1, p. 1-10, 2003.

MAKHOUKHI, B.; DIDI, M. A.; VILLEMIN, D.; AZZOUZ, A. Acid activation of Bentonite for use as a vegetable oil bleaching agent. **Grasas y aceites**, 60, n. 4, p. 343-349, 2009.

MALAYOGLU, U. Removal of heavy metals by biopolymer (chitosan)/nanoclay composites. **Separation Science and Technology**, 53, n. 17, p. 2741-2749, 2018.

MALAYOGLU, U. Removal of heavy metals by biopolymer (chitosan)/nanoclay composites. **J Separation Science Technology**, 53, n. 17, p. 2741-2749, 2018.

MAMERA, M.; VAN TOL, J. J.; AGHOGHOVWIA, M. P.; KOTZE, E. Sensitivity and calibration of the FT-IR spectroscopy on concentration of heavy metal ions in river and borehole water sources. **Applied Sciences**, 10, n. 21, p. 7785, 2020.

MANGOOD, A. H.; EL-SAIED, F. A.; EL-SHINAWY, F. H.; ABO-ELENAN, S. A. Metals Removal from Contaminated Aqueous Medium by Using Modified Cellulose-N (4)-Antipyrinyl Thiosemicarbazide. **Polycyclic Aromatic Compounds**, p. 1-21, 2023.

MANOSALVA, L. I. A. Remoción de metales pesados por medio de adsorbentes no convencionales. **Universidad de la Frontera, Temuco, México**, 2008.

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

MEHTA, S. K.; GAUR, J. P. Use of algae for removing heavy metal ions from wastewater: progress and prospects. **Critical reviews in biotechnology**, 25, n. 3, p. 113-152, 2005.

MILANI, J.; MALEKI, G. Hydrocolloids in Food Industry. *In*, 2012.

MIRHOSSEINI, H.; AMID, B. T. A review study on chemical composition and molecular structure of newly plant gum exudates and seed gums. **Food Research International**, 46, n. 1, p. 387-398, 2012.

MOHAMED ZIYATH, A.; MAHBUB, P.; GOONETILLEKE, A.; ADEBAJO, M. *et al.* Influence of physical and chemical parameters on the treatment of heavy metals in polluted stormwater using zeolite-a review. **Journal of Water Resource and protection**, 3, n. 10, p. 758-767, 2011.

MOI, C. T.; KHAN, R. Carbon-Based Absorption Materials for Heavy Metal Removal. **Remediation of Heavy Metals: Sustainable Technologies and Recent Advances**, p. 149-167, 2024.

MONSHI, A.; FOROUGH, M. R.; MONSHI, M. R. Modified Scherrer equation to estimate more accurately nano-crystallite size using XRD. **World journal of nano science and engineering**, 2, n. 3, p. 154-160, 2012.

MORENO-GARRIDO, I. Microalgae immobilization: current techniques and uses. **Bioresource technology**, 99, n. 10, p. 3949-3964, 2008.

MOROI, G.-N.; AVRAM, E.; BULGARIU, L. Adsorption of Heavy Metal Ions onto Surface-Functionalised Polymer Beads. I. Modelling of Equilibrium Isotherms by Using Non-Linear and Linear Regression Analysis. **Water, Air, & Soil Pollution**, 227, n. 8, p. 260, 2016/07/12 2016.

MOYA, J. A. Centro de investigación y desarrollo tecnológico en algas. 2011.

MURILLO, Y. S.; GIRALDO, L.; MORENO, J. C. Determination of the 2, 4-dinitrofenol adsorption kinetic on bovine bone char by UV-Vis spectrophotometry. **Revista Colombiana de Química**, 40, n. 1, p. 91-103, 2011.

MUTUNGI, C.; ROST, F.; ONYANGO, C.; JAROS, D. *et al.* Crystallinity, thermal and morphological characteristics of resistant starch type III produced by hydrothermal treatment of debranched cassava starch. **Starch-Stärke**, 61, n. 11, p. 634-645, 2009.

NAVARRO, A. E.; MANRIQUE, Á.; IPARRAGUIRRE, E.; DÍAZ, C. *et al.* Síntesis y caracterización de quitosano cuaternario nativo y reticulado en polvo para su aplicación en la adsorción de aniones metálicos. **Revista de la Sociedad Química del Perú**, 76, n. 4, p. 313-321, 2010.

NOVIKOVA, L.; AYRAULT, P.; FONTAINE, C.; CHATEL, G. *et al.* Effect of low frequency ultrasound on the surface properties of natural aluminosilicates. **Ultrasonics Sonochemistry**, 31, p. 598-609, 2016.

OBAYOMI, K. S.; AUTA, M. Development of microporous activated Aloi clay for adsorption of lead (II) ions from aqueous solution. **Heliyon**, 5, n. 11, 2019.

OFOMAJA, A. E.; HO, Y.-S. Effect of pH on cadmium biosorption by coconut copra meal. **Journal of Hazardous Materials**, 139, n. 2, p. 356-362, 2007.

OH, S. E.; HASSAN, S. H. A.; JOO, J. H. Biosorption of heavy metals by lyophilized cells of *Pseudomonas stutzeri*. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, 25, p. 1771-1778, 2009.

OKPARA, O. G.; OGBEIDE, O. M.; NWORU, J. N.; CHUKWUEKEH, J. I. *et al.* Enhanced Removal of Pb (II), Cd (II), and Zn (II) Ions from Aqueous Solutions Using EDTA-Synthesized Activated Carbon Derived from Sawdust. **Open Access Library Journal**, 10, n. 9, p. 1-15, 2023.

OLAOFE, O.; OLAGBOYE, S. A.; AKANJI, P. S.; ADAMOLUGBE, E. Y. *et al.* Kinetic studies of adsorption of heavy metals on clays. **International Journal of Chemistry**, 7, n. 1, p. 48, 2015.

OMBAKA, O. Characterization and classification of clay minerals for potential applications in Rugi Ward, Kenya. **African Journal of environmental science and Technology**, 10, n. 11, p. 415-431, 2016.

OYELUDE, E. O.; AWUDZA, J. A. M.; TWUMASI, S. K. Removal of malachite green from aqueous solution using pulverized teak leaf litter: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Chemistry Central Journal**, 12, n. 1, p. 81, 2018/07/11 2018.

PARK, S.; BAKER, J. O.; HIMMEL, M. E.; PARILLA, P. A. *et al.* Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. **Biotechnology for biofuels**, 3, p. 1-10, 2010.

PATEL, H. A.; SOMANI, R. S.; BAJAJ, H. C.; JASRA, R. V. Nanoclays for polymer nanocomposites, paints, inks, greases and cosmetics formulations, drug delivery vehicle and waste water treatment. **Bulletin of Materials Science**, 29, p. 133-145, 2006.

PAWAR, R. R.; KIM, M.; KIM, J.-G.; HONG, S.-M. *et al.* Efficient removal of hazardous lead, cadmium, and arsenic from aqueous environment by iron oxide modified clay-activated carbon composite beads. **Applied Clay Science**, 162, p. 339-350, 2018.

PAWAR, R. R.; LALHMUNSIAMA; BAJAJ, H. C.; LEE, S.-M. Activated bentonite as a low-cost adsorbent for the removal of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions: Batch and column studies. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 34, p. 213-223, 2016/02/25/ 2016.

PLAZINSKI, W.; DZIUBA, J.; RUDZINSKI, W. Modeling of sorption kinetics: the pseudo-second order equation and the sorbate intraparticle diffusivity. **Adsorption**, 19, p. 1055-1064, 2013.

PLEVOVA, E.; VACULIKOVA, L.; VALOVICOVA, V. Thermal analysis and FT-IR spectroscopy of synthetic clay mineral mixtures. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 142, p. 507-518, 2020.

PONCE, E. Nostoc: un alimento diferente y su presencia en la precordillera de Arica. **Idesia (Arica)**, 32, n. 2, p. 119-121, 2014.

POPOOLA, L. T.; YUSUFF, A. S.; ADESINA, O. A.; LALA, M. A. Brilliant green dye sorption onto snail shell-rice husk: statistical and error function models as parametric isotherm predictors. **Journal of Environmental Science and Technology**, 12, n. 2, p. 65-80, 2019.

PRAMANIK, S.; DAS, G.; KARAK, N. Facile preparation of polyaniline nanofibers modified bentonite nanohybrid for gas sensor application. **RSC advances**, 3, n. 14, p. 4574-4581, 2013.

PUTRO, J. N.; LUNARDI, V. B.; SOETAREDJO, F. E.; YULIANA, M. *et al.* A review of gum hydrocolloid polyelectrolyte complexes (Pec) for biomedical applications: Their properties and drug delivery studies. **Processes**, 9, n. 10, p. 1796, 2021.

RAJESHWARI, K.; LATHA, S.; GOMATHI, T.; SANGEETHA, K. *et al.* Adsorption of Heavy Metal Cr (VI) By a Ternary Biopolymer Blend. **Materials Today: Proceedings**, 5, n. 6, Part 2, p. 14628-14638, 2018/01/01/ 2018.

RAKIĆ, I. Z.; KEVREŠAN, Ž.; KOVAČ, R.; KRAVIĆ, S. *et al.* Bioaccumulation and Biosorption Study of Heavy Metals Removal by Cyanobacteria Nostoc sp. 2023.

RAMACHANDRAN, P.; VAIRAMUTHU, R.; PONNUSAMY, S. Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of reactive Orange 16 on activated carbon derived from Ananas comosus (L.) carbon. **Journal of Engineering and Applied Sciences**, 6, n. 11, p. 15-26, 2011.

RAMOS, D. C. Cadmium, Copper and Lead Adsorption on Natural and Modified Bentonite, Kaolin and Zeolite: A Review of Process Parameters, Isotherms and Kinetics. **Rev. Ing**, 23, p. 252-273, 2018.

RANI, K.; GOMATHI, T.; VIJAYALAKSHMI, K.; SARANYA, M. *et al.* Banana fiber Cellulose Nano Crystals grafted with butyl acrylate for heavy metal lead (II) removal. **International Journal of Biological Macromolecules**, 131, p. 461-472, 2019/06/15/ 2019.

REDLICH, O.; PETERSON, D. L. A useful adsorption isotherm. **Journal of physical chemistry**, 63, n. 6, p. 1024-1024, 1959.

ŘEHÁKOVÁ, K.; JOHANSEN, J. R.; CASAMATTA, D. A.; XUESONG, L. *et al.* Morphological and molecular characterization of selected desert soil cyanobacteria: three species new to science including Mojavia pulchra gen. et sp. nov. **Phycologia**, 46, n. 5, p. 481-502, 2007.

RENTERÍA-VILLALOBOS, M.; MARFIL, L. R.; PALMA, N. A.; ARIAS, H. R. *et al.* Remoción de plomo en solución acuosa por la cáscara de naranja (Citrus sinensis). **Investigación y Ciencia: de la Universidad Autónoma de Aguascalientes**, n. 62, p. 5-10, 2014.

REYES GARCÍA, M.; GÓMEZ-SÁNCHEZ PRIETO, I.; ESPINOZA BARRIENTOS, C. **Tablas peruanas de composición de alimentos**. Instituto Nacional de Salud, 2017. 612310117X.

RODRIGUEZ, S.; GONZALES, K. N.; ROMERO, E. G.; TRONCOSO, O. P. *et al.* Unusual reversible elastomeric gels from *Nostoc commune*. **International journal of biological macromolecules**, 97, p. 411-417, 2017.

RODRIGUEZ, S.; TORRES, F. G.; LÓPEZ, D. Preparation and characterization of polysaccharide films from the cyanobacteria *Nostoc commune*. **Polymers from Renewable Resources**, 8, n. 4, p. 133-150, 2017.

ROJAS VILLALVA, Y.; ZÁRATE VÁSQUEZ, C. C. Efecto del pH y el tiempo de contacto en la adsorción de cromo hexavalente en solución acuosa utilizando montmorillonita como adsorbente. 2015.

RUBIO, D. I. C.; CALDERÓN, R. A. M.; GUALTERO, A. P.; ACOSTA, D. R. *et al.* Tratamientos para la remoción de metales pesados comúnmente presentes en aguas residuales industriales. Una revisión. **Ingeniería y región**, n. 13, p. 73-90, 2015.

SAHMOUNE, M. N. Evaluation of thermodynamic parameters for adsorption of heavy metals by green adsorbents. **Environmental Chemistry Letters**, 17, n. 2, p. 697-704, 2019.

SAID, T. Kinetics, thermodynamics, equilibrium, surface modelling, and atomic absorption analysis of selective Cu(ii) removal from aqueous solutions and rivers water using silica-2-(pyridin-2-ylmethoxy)ethan-1-ol hybrid material. **RSC advances**, v. 12, n. no. 1, p. pp. 611-625-2021 v.2012 no.2021, 0000 2021.

SAINI, K.; SINGH, J.; MALIK, S.; SAHARAN, Y. *et al.* Metal-Organic Frameworks: A promising solution for efficient removal of heavy metal ions and organic pollutants from industrial wastewater. **Journal of Molecular Liquids**, p. 124365, 2024.

SALAMA, E.-S.; ROH, H.-S.; DEV, S.; KHAN, M. A. *et al.* Algae as a green technology for heavy metals removal from various wastewater. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, 35, p. 1-19, 2019.

SARAVANAN, D.; GOMATHI, T.; SUDHA, P. N. Sorption studies on heavy metal removal using chitin/bentonite biocomposite. **International Journal of Biological Macromolecules**, 53, p. 67-71, 2013/02/01/ 2013.

SARAVANAN, D.; SUDHA, P. N. Batch adsorption studies for the removal of copper from wastewater using natural biopolymer. **International Journal of ChemTech Research**, 6, n. 7, p. 3496-3508, 2014.

SATHYA, A. B.; SIVASHANKAR, R.; KANIMOZHI, J.; DEVIKA, R. *et al.* Biosorption and different native sources for preparation of biosorbents. **Biosorption for Wastewater Contaminants**, p. 23-41, 2022.

SEBEIA, N.; JABLI, M.; GHITH, A.; ELGHOUL, Y. *et al.* Production of cellulose from *Aegagropila Linnaei* macro-algae: Chemical modification, characterization and application

for the bio-sorption of cationic and anionic dyes from water. **International journal of biological macromolecules**, 135, p. 152-162, 2019.

SELIEM, M. K.; KOMARNENI, S.; BYRNE, T.; CANNON, F. S. *et al.* Removal of nitrate by synthetic organosilicas and organoclay: Kinetic and isotherm studies. **Separation and Purification Technology**, 110, p. 181-187, 2013/06/07/ 2013.

SEYFI, S.; AZADMEHR, A. R.; MAGHSOUDI, A. Comparative and competitive adsorption of Cu (II) and Cd (II) using scoria: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Chemical Research in Chinese Universities**, 33, p. 471-478, 2017.

SHIKUKU, V. O.; MISHRA, T. Adsorption isotherm modeling for methylene blue removal onto magnetic kaolinite clay: a comparison of two-parameter isotherms. **Applied water science**, 11, n. 6, p. 103, 2021.

SHOJAEIPOOR, F.; ELHAMIFAR, D.; MOSHKELGOSHA, R.; MASOUMIA, B. Removal of Pb (II) and Co (II) ions from aqueous solution and industrial wastewater using ILNO-NH<sub>2</sub>: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 67, p. 166-173, 2016.

SINGH, S.; BOTHARA, S. B. Physico-chemical and structural characterization of mucilage isolated from seeds of Diospyros melonoxylon Roxb. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, 50, p. 713-725, 2014.

SINGH, S. P.; MA, L. Q.; HARRIS, W. G. Heavy Metal Interactions with Phosphatic Clay: Sorption and Desorption Behavior. **Journal of Environmental Quality**, 30, n. 6, p. 1961-1968, 2001/11/01 2001.

SINGHA, A. S.; GULERIA, A. Chemical modification of cellulosic biopolymer and its use in removal of heavy metal ions from wastewater. **International Journal of Biological Macromolecules**, 67, p. 409-417, 2014/06/01/ 2014.

ŚLIWIŃSKA, A.; SMOLINSKI, A.; KUCHARSKI, P. Simultaneous analysis of heavy metal concentration in soil samples. **Applied Sciences**, 9, n. 21, p. 4705, 2019.

SOUZA, T. G. F.; CIMINELLI, V. S. T.; MOHALLEM, N. D. S., **A comparison of TEM and DLS methods to characterize size distribution of ceramic nanoparticles**. IOP Publishing. 012039.

STEPOVA, K.; SYSA, L.; KONANETS, R. Nonlinear Fitting of Iron Sorption on Bentonite to Theoretical Isotherm Models. **Physics and Chemistry of Solid State**, 23, n. 2, p. 270-276, 2022.

ŠURÁNEK, M.; MELICHOVÁ, Z.; KUREKOVÁ, V.; KLJAJEVIĆ, L. *et al.* Removal of Nickel from Aqueous Solutions by Natural Bentonites from Slovakia. **Materials**, v.14, n. 2, DOI: 10.3390/ma14020282.

ŠURÁNEK, M.; MELICHOVÁ, Z.; KUREKOVÁ, V.; KLJAJEVIĆ, L. *et al.* Removal of nickel from aqueous solutions by natural bentonites from slovakia. **Materials**, 14, n. 2, p. 282, 2021b.

TEJADA-TOVAR, C.; VILLABONA-ORTIZ, Á.; GARCÉS-JARABA, L. Adsorption of heavy metals in waste water using biological materials. **TecnoLógicas**, 18, n. 34, p. 109-123, 2015.

THARANATHAN, R. N. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. **Trends in food science & technology**, 14, n. 3, p. 71-78, 2003.

TIGHADOUINI, S.; RADİ, S.; ROBY, O.; HAMMOUDAN, I. *et al.* Kinetics, thermodynamics, equilibrium, surface modelling, and atomic absorption analysis of selective Cu (ii) removal from aqueous solutions and rivers water using silica-2-(pyridin-2-ylmethoxy) ethan-1-ol hybrid material. 12, n. 1, p. 611-625, 2022.

TORRES, M. D.; MOREIRA, R.; CHENLO, F.; VÁZQUEZ, M. J. Water adsorption isotherms of carboxymethyl cellulose, guar, locust bean, tragacanth and xanthan gums. **Carbohydrate polymers**, 89, n. 2, p. 592-598, 2012.

TRAN, H. N.; LIMA, E. C.; JUANG, R.-S.; BOLLINGER, J.-C. *et al.* Thermodynamic parameters of liquid-phase adsorption process calculated from different equilibrium constants related to adsorption isotherms: A comparison study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 9, n. 6, p. 106674, 2021.

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

TSEZOS, M. Biosorption of metals. The experience accumulated and the outlook for technology development. **Hydrometallurgy**, 59, n. 2, p. 241-243, 2001.

TUESTA, E. G.; VIVAS, M.; SUN, R.; GUTARRA, A. Modificación química de arcillas y su aplicación en la retención de colorantes. **Revista de la sociedad química del Peru**, 71, n. 1, p. 26-36, 2005.

UDDIN, M. K. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. **Chemical Engineering Journal**, 308, p. 438-462, 2017.

VADI, M.; SALMANPOUR, M.; BOLQAR, S. Investigation of Langmuir, Freundlich and Temkin isotherms of Letrozole by single-wall carbon nanotube and multi-wall carbon nanotube. **Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences**, 5, p. 52-56, 01/01 2014.

VALERO-VALDIVIESO, M. F.; ORTEGON, Y.; USCATEGUI, Y. Biopolymers: Progress and prospects. **Dyna**, 80, n. 181, p. 171-180, 2013.

VASZILCSIN, C. G.; PUTZ, M. V.; KELLENBERGER, A.; DAN, M. L. On the evaluation of metal-corrosion inhibitor interactions by adsorption isotherms. **Journal of Molecular Structure**, 1286, p. 135643, 2023.

VIJAYARAGHAVAN, K.; BALASUBRAMANIAN, R. Is biosorption suitable for decontamination of metal-bearing wastewaters? A critical review on the state-of-the-art of biosorption processes and future directions. **Journal of environmental management**, 160, p. 283-296, 2015.

VOLESKY, B. Sorption and biosorption, BV Sorbex. **Inc., St. Lambert, Quebec**, 326, 2003.

WANG, J.; GUO, X. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. **Journal of Hazardous materials**, 390, p. 122156, 2020.

WANG, J.; GUO, X. Rethinking of the intraparticle diffusion adsorption kinetics model: Interpretation, solving methods and applications. **Chemosphere**, 309, p. 136732, 2022.

WANG, J.; GUO, X. Adsorption kinetics and isotherm models of heavy metals by various adsorbents: An overview. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, 53, n. 21, p. 1837-1865, 2023.

WANG, J.; ZHANG, W. Evaluating the adsorption of Shanghai silty clay to Cd(II), Pb(II), As(V), and Cr(VI): kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. **Environmental Monitoring and Assessment**, 193, n. 3, p. 131, 2021/02/15 2021.

WANG, W.; MA, X.; JIANG, P.; HU, L. *et al.* Characterization of pectin from grapefruit peel: A comparison of ultrasound-assisted and conventional heating extractions. **Food Hydrocolloids**, 61, p. 730-739, 2016.

WEBER JR, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of the sanitary engineering division**, 89, n. 2, p. 31-59, 1963.

WU, K. Y. K.; LI, W. K. On a dispersion model with Pearson residual responses. **Computational statistics & data analysis**, 103, p. 17-27, 2016.

XI, Y.; DING, Z.; HE, H.; FROST, R. L. Infrared spectroscopy of organoclays synthesized with the surfactant octadecyltrimethylammonium bromide. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 61, n. 3, p. 515-525, 2005.

YANG, J.; HOU, B.; WANG, J.; TIAN, B. *et al.* Nanomaterials for the removal of heavy metals from wastewater. **Nanomaterials**, 9, n. 3, p. 424, 2019.

YAO, W.; WENG, Y.; CATCHMARK, J. M. Improved cellulose X-ray diffraction analysis using Fourier series modeling. **Cellulose**, 27, p. 5563-5579, 2020.

YUKSELEN, Y.; KAYA, A. Zeta potential of kaolinite in the presence of alkali, alkaline earth and hydrolyzable metal ions. **Water, Air, and Soil Pollution**, 145, p. 155-168, 2003.

ZENDELSKA, A.; GOLOMEOVA, M. Effect of competing cations (Cu, Zn, Mn, Pb) adsorbed by natural zeolite. **International journal of science, engineering and technology**, 2, n. 5, p. 483-492, 2014.

ZGORELEC, Z.; GRAHOVAC, B.; PERCIN, A.; JURKOVIC, V. *et al.* Comparison of two different CEC determination methods regarding the soil properties. **Agriculturae Conspectus Scientificus**, 84, n. 2, p. 151-158, 2019.

ZHANG, F.; TANG, X.; HUANG, Y.; KELLER, A. A. *et al.* Competitive removal of Pb<sup>2+</sup> and malachite green from water by magnetic phosphate nanocomposites. **Water Research**, 150, p. 442-451, 2019/03/01/ 2019.

ZHANG, Y.; JIANG, T.; CHEN, L.; LI, G. Study on sodium modification of inferior Ca-Based bentonite by suspension method. **International Scholarly Research Notices**, 2011, 2011.

ZHAO, M.; XU, Y.; ZHANG, C.; RONG, H. *et al.* New trends in removing heavy metals from wastewater. **Applied microbiology and biotechnology**, 100, p. 6509-6518, 2016.

ZHOU, D.; ZHANG, L.; ZHOU, J.; GUO, S. Cellulose/chitin beads for adsorption of heavy metals in aqueous solution. **Water research**, 38, n. 11, p. 2643-2650, 2004.