



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

VINICIUS AUGUSTO DE MELO GOMES

**PRODUÇÃO DE ESFERAS DE CELULOSE E ALGINATO  
COM ADIÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA  
PARA SORÇÃO DE ÍONS CÁDMIO E NÍQUEL**

---

Londrina, Paraná  
2024

VINICIUS AUGUSTO DE MELO GOMES

**PRODUÇÃO DE ESFERAS DE CELULOSE E ALGINATO  
COM ADIÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA  
PARA SORÇÃO DE ÍONS CÁDMIO E NÍQUEL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina - UEL, como requisito final à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Gizilene Maria de Carvalho

Londrina, Paraná  
2024

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Melo Gomes, Vinicius Augusto.

Produção de esferas de celulose e alginato com adição de nanopartículas de magnetita para sorção de íons cádmio e níquel / Vinicius Augusto Melo Gomes. - Londrina, 2024.  
139 f. : il.

Orientador: Gizilene Maria de Carvalho.  
Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2024.  
Inclui bibliografia.

1. biopolímeros - Tese. 2. sorventes - Tese. 3. compósitos - Tese. 4. blendas - Tese. I. de Carvalho, Gizilene Maria . II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 54

VINICIUS AUGUSTO DE MELO GOMES

**PRODUÇÃO DE ESFERAS DE CELULOSE E ALGINATO  
COM ADIÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA  
PARA SORÇÃO DE ÍONS CÁDMIO E NÍQUEL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina - UEL, como requisito final à obtenção do título de Mestre em Química.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Profa. Dra. Gizilene Maria de Carvalho  
Orientadora  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

---

Profa. Dra. Marcela Z. Corazza  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

---

Prof. Dr. Paulo Rodrigo S. Bittencourt  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
– UTFPR/Medianeira

Londrina, 28 de fevereiro de 2024.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer à minha orientadora Gizilene Maria de Carvalho, por ter me aceitado em seu grupo de pesquisa e por toda orientação acadêmica durante o mestrado.

Agradeço à CAPES pelo auxílio financeiro para realização desta pesquisa e as agências de fomento CNPq e Fundação Araucária. Agradeço aos professores integrantes (titulares e suplentes) da banca de avaliação e de qualificação, por aceitarem o convite e por contribuírem com suas experiências profissionais.

Agradeço à Deus por todo discernimento, proteção e pelas oportunidades que surgiram ao longo desses dois anos.

Quero agradecer meus pais, Valdecir, Cida Melo, meu irmão Gustavo e a Larysse por sempre estarem comigo nos momentos difíceis e me apoiarem na busca dos estudos. Sou imensamente grato por terem vocês em minha vida! Agradeço também aos meus familiares (bisavós, vó, tias (os) e primas (os)) pelas orações e apoio emocional.

Agradeço imensamente aos integrantes do grupo de pesquisa GPoI, sou grato por vocês estarem comigo no dia a dia compartilhando seus conhecimentos e tornando a rotina de laboratório prazerosa. Gostaria de agradecer especialmente à Paula Paulino por todo companheirismo que trocamos ao longo de nossas análises, filtragens, leituras no equipamento e discussões dos resultados.

Agradeço também aos integrantes do grupo de pesquisa LABEA por compartilharem a rotina de laboratório comigo. Agradeço especialmente à Gabrielle Sarto pela parceria, sua amizade foi muito importante ao longo desse período, as disciplinas foram melhores estudando com você!

Agradeço aos laboratórios do programa de Pós-Graduação em Química da UEL, ao laboratório de Química e Prebiótica (LQP) da UEL, ao laboratório de Análises de Raios-X (LABDRX) e ao laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise (LMEM) pelas análises realizadas.

Por fim, gostaria de agradecer aos colegas que conheci ao longo da Pós-Graduação e as meninas que moram comigo, vocês foram importantes e sempre serão mantidos em minhas lembranças.

## RESUMO

GOMES, V. A. M. **Produção de esferas de celulose e alginato com adição de nanopartículas de magnetita para sorção de íons cádmio e níquel**. 2024. 139 f. Dissertação de Mestrado (Pós-Graduação em Química) – Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2024.

O lançamento de íons metálicos potencialmente tóxicos em recursos hídricos é um problema ambiental recorrente da atualidade ocasionado pelo crescimento industrial e urbano que compromete toda fauna e flora do ambiente poluído. A aplicação de sorventes biodegradáveis no tratamento de efluentes é uma alternativa viável para remoção de íons metálicos em meio aquoso por ser uma técnica de baixo custo e sustentáveis. Este trabalho investiga o efeito da incorporação de magnetita (MAG) em esferas biodegradáveis de celulose e alginato produzidas para serem utilizadas como sorventes na sorção não-competitiva e competitiva dos íons cádmio ( $\text{Cd}^{2+}$ ) e níquel ( $\text{Ni}^{2+}$ ). A MAG sintetizada por co-precipitação foi dispersa na proporção de 30% (m/m) nas soluções de 3% (m/v) das matrizes poliméricas. As esferas CEL e CEL/MAG foram preparadas por gotejamento em ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) (10% v/v) e ALG; ALG/MAG; CEL/ALG e CEL/ALG/MAG por gelificação iônica em cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ) (3% m/v). Realizou-se os ensaios de Intumescimento (INT), Solubilidade (S) e as caracterizações estruturais e morfológicas foram executadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier com Reflectância Total Atenuada (FTIR-ATR), Difração de Raio-x (DRX) e fisissorção de Nitrogênio ( $\text{N}_2$ ). Os ensaios de sorção não-competitiva foram realizados em batelada com soluções de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  na concentração de  $0,09 \text{ mmol L}^{-1}$  e para dessorção, utilizou-se uma solução de  $\text{HNO}_3$  de diferentes concentrações em  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Para a sorção competitiva utilizou-se diferentes soluções dos íons metálicos mantendo a concentração (1:1). A incorporação de MAG nas esferas resultaram em efeitos no INT, S, cristalinidade e morfologia. Nos ensaios de sorção não-competitiva somente as esferas ALG/MAG, CEL/ALG e CEL/ALG/MAG apresentaram eficiências satisfatórias na remoção de  $\text{Cd}^{2+}$  (superiores à 95%) e do  $\text{Ni}^{2+}$  (entre 63% e 94%). Os dados de dessorção e os espectros de FTIR sugeriram que os íons estão sorvidos por quimissorção na superfície externa ( $\text{Cd}^{2+}$ ) e interna ( $\text{Ni}^{2+}$ ) dos sorventes, porém, a degradação das esferas foi observada em soluções ácidas, inviabilizando sua reutilização. Na sorção competitiva, as esferas CEL/ALG e CEL/ALG/MAG apresentaram maiores seletividade para a remoção de  $\text{Cd}^{2+}$ , enquanto que as esferas ALG/MAG não apresentaram seletividade entre os íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ . De acordo com os dados de sorção competitiva, não foi possível correlacionar o efeito da propriedade magnética da MAG com a seletividade de remoção. Portanto, os fatores que interferem na eficiência de remoção na sorção competitiva estão relacionados com propriedades periódicas (raio atômico, iônico e de hidratação) dos íons metálicos, como também, a afinidade da matriz polimérica pelo sorvato. Com base nos ajustes dos modelos cinéticos pseudo primeira e segunda ordem e das isotermas de Langmuir e Freundlich foram possíveis o entendimento dos mecanismos envolvidos no processo de sorção não-competitiva e competitiva.

**Palavras-chave:** biopolímeros; sorventes; compósitos; blendas; reticulação.

## ABSTRACT

GOMES, V. A. M. **Production of cellulose and alginate beads with addition of magnetite nanoparticles for sorption of cadmium and nickel ions**. 2024. 139 f. Master's Dissertation (Postgraduate in Chemistry) – Exact Sciences Center, State University of Londrina, Londrina, 2024.

The release of potentially toxic metal ions into water resources is a current recurring environmental problem caused by industrial and urban growth that compromises all fauna and flora in the polluted environment. The application of biodegradable sorbents in the treatment of effluents is a viable alternative for removing metal ions in aqueous media as it is a low-cost and sustainable technique. This work investigates the effect of incorporating magnetite (MAG) into biodegradable cellulose and alginate beads produced to be used as sorbents in the non-competitive and competitive sorption of cadmium ( $\text{Cd}^{2+}$ ) and nickel ( $\text{Ni}^{2+}$ ) ions. The MAG synthesized by co-precipitation was dispersed at a proportion of 30% (w/w) in 3% (w/v) solutions of the polymeric matrices. CEL and CEL/MAG beads were prepared by dripping in sulfuric acid ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) (10 v/v) and ALG; ALG/MAG; CEL/ALG and CEL/ALG/MAG by ionic gelation in calcium chloride ( $\text{CaCl}_2$ ) 3% (w/v). Swelling (INT), Solubility (S) and structural and morphological characterization tests were carried out using Scanning Electron Microscopy (SEM), Fourier Transform Infrared Spectroscopy with Attenuated Total Reflectance (FTIR-ATR), X-Ray Diffraction (XRD) and nitrogen physisorption ( $\text{N}_2$ ). Non-competitive sorption tests were carried out in batches with  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  solutions at a concentration of  $0.09 \text{ mmol L}^{-1}$  and for desorption an  $\text{HNO}_3$  solution of different concentrations in  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  was used  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ . For competitive sorption, different solutions of metal ions were used, maintaining the concentration (1:1). The incorporation of MAG into the beads resulted in effects on INT, S, crystallinity and morphology. At the non-competitive sorption tests, only the ALG/MAG, CEL/ALG and CEL/ALG/MAG beads showed satisfactory efficiencies in removing  $\text{Cd}^{2+}$  (greater than 95%) and  $\text{Ni}^{2+}$  (between 63% and 94%). Desorption data and FTIR spectrum suggested that the ions are sorbed by chemisorption on the external ( $\text{Cd}^{2+}$ ) and internal ( $\text{Ni}^{2+}$ ) surface of the sorbents, however, the degradation of the beads were observed in acidic solutions, turning their reuse unfeasible. In competitive sorption, the CEL/ALG and CEL/ALG/MAG beads showed greater selectivity for the removal of  $\text{Cd}^{2+}$ , while the ALG/MAG beads did not show selectivity between  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  ions. According to the competitive sorption data, it was not possible to correlate the effect of the magnetic property of MAG with the removal selectivity. Therefore, the factors that interfere with the removal efficiency in competitive sorption are related to periodic properties (atomic, ionic and hydration radius) of metal ions, as well as the affinity of the polymeric matrix for sorbate. Based on the adjustments of the pseudo first and second order kinetic models and the Langmuir and Freundlich isotherms, it was possible to understand the mechanisms involved in the non-competitive and competitive sorption process.

**Keywords:** biopolymers; sorbents; composites; blends; cross link.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Diagrama das frações das espécies do cádmio em função da variação do pH da solução .....	23
<b>Figura 2</b> – Frações das espécies de Ni em função dos diferentes pH.....	24
<b>Figura 3</b> – Representação da célula unitária da MAG e os respectivos sentido dos spins dos íons $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ .....	29
<b>Figura 4</b> – Representação estrutural das cadeias poliméricas da celulose .....	31
<b>Figura 5</b> – Representação do processo para obtenção da estrutura cristalina da celulose tipo II a partir da celulose nativa.....	32
<b>Figura 6</b> – Representação estrutural do alginato de sódio formato pelo bloco ácido manurônico (M) e o ácido gulurônico (G).....	33
<b>Figura 7</b> – Representação estrutural da reticulação dos grupos G do alginato de sódio em soluções com $Ca^{2+}$ .....	34
<b>Figura 8</b> - Representação das etapas do processo de difusão do sorvato .....	47
<b>Figura 9</b> – Espectro de FTIR-ATR das nanopartículas de MAG.....	52
<b>Figura 10</b> – Espectros de FTIR-ATR do alginato de sódio (a) e celulose microcristalina (b).....	53
<b>Figura 11</b> – Difratoograma da MAG sintetizada por co-precipitação .....	54
<b>Figura 12</b> – Difratoogramas dos polímeros celulose microcristalina (a) e do alginato de sódio (b).....	55
<b>Figura 13</b> - Interação das esferas ALG/MAG na presença de um campo magnético externo (ímã).....	56
<b>Figura 14</b> – Imagens de MEV das esferas com seus respectivos aumentos e cortes transversais .....	58
<b>Figura 15</b> – Intumescimento das esferas em água destilada por 480 minutos em $25^{\circ}C$ .....	60
<b>Figura 16</b> – Representação das interações dos grupos OH das esferas CEL(a) e CEL/MAG (b) com moléculas de água .....	61
<b>Figura 17</b> – Representação das interações dos grupos funcionais das esferas ALG com moléculas de água .....	62
<b>Figura 18</b> – Representação das interações entre o alginato, MAG e $Ca^{2+}$ para formação das esferas ALG/MAG.....	63
<b>Figura 19</b> – Representação das interações entre celulose e alginato para	

formação das esferas CEL/ALG.....	64
<b>Figura 20</b> – Representação das interações entre celulose, alginato e MAG para formação das esferas CEL/ALG/MAG.....	65
<b>Figura 21</b> – Comparativo dos espectros FTIR-ATR da MAG e esferas CEL e CEL/MAG (a) e espectro da MAG, ALG e ALG/MAG (b) .....	66
<b>Figura 22</b> – FTIR-ATR das esferas CEL, ALG e CEL/ALG apresentados no item (a) e no item (b) espectros das esferas CEL/ALG e CEL/ALG/MAG.....	67
<b>Figura 23</b> – Difractogramas obtidos das esferas CEL (a) e ALG (b) .....	68
<b>Figura 24</b> – Difractogramas das esferas CEL/MAG (a) e ALG/MAG (b) .....	69
<b>Figura 25</b> – Representação do efeito da MAG na cristalinidade da celulose .....	69
<b>Figura 26</b> – Difractogramas obtidos para as esferas CEL/ALG/MAG (a) e CEL/ALG (b).....	70
<b>Figura 27</b> – Variação da dosagem dos sorventes na sorção de (0,09 mmol L <sup>-1</sup> ) de Cd <sup>2+</sup> a 22°C, tempo de contato de 480 min e sem ajuste de pH .....	73
<b>Figura 28</b> – Variação do pH utilizando 10 mL da solução de Cd <sup>2+</sup> (0,09 mmol L <sup>-1</sup> ), tempo de contato de 480 min a 22°C e massa de 0,2 g para CEL/ALG/MAG, 0,3 g para CEL/ALG e 0,5 g para ALG/MAG .....	75
<b>Figura 29</b> – Comportamento das esferas na análise de pH <sub>PCZ</sub> .....	76
<b>Figura 30</b> – Variação do tempo de contato na sorção de Cd <sup>2+</sup> (0,09 mmol L <sup>-1</sup> ), utilizando 0,2 g de CEL/ALG/MAG, 0,3 g CEL/ALG e 0,5 g ALG/MAG a 20°C com pH 6,71 para CEL/ALG, CEL/ALG/MAG e pH 8 para ALG/MAG .....	78
<b>Figura 31</b> – Dados ajustados nos modelos não-lineares de PPO e PSO da cinética de sorção dos íons Cd <sup>2+</sup> das esferas CEL/ALG (a), CEL/ALG/MAG (b) e ALG/MAG (c) .....	79
<b>Figura 32</b> – Modelagem linear da difusão intra-partícula da sorção dos íons Cd <sup>2+</sup> para as esferas CEL/ALG (a), CEL/ALG/MAG (b) e ALG/MAG (c) .....	81
<b>Figura 33</b> – Isotermas de sorção de Cd <sup>2+</sup> das esferas CEL/ALG (a), CEL/ALG/MAG (b) e ALG/MAG (c) .....	83
<b>Figura 34</b> – Modelagem não-linear dos modelos de Langmuir e Freundlich para sorção de Cd <sup>2+</sup> para as esferas CEL/ALG (a), CEL/ALG/MAG (b) e ALG/MAG (c).....	84
<b>Figura 35</b> – Espectros de FTIR-ATR das esferas CEL/ALG (a), CEL/ALG/MAG (b) e ALG/MAG (c) após o processo de sorção de íons Cd <sup>2+</sup> .....	86

<b>Figura 36</b> – Variação de massa de sorvente na sorção de (0,09 mmol L <sup>-1</sup> ) Ni <sup>2+</sup> a 22°C, tempo de contato de 480 minutos e sem ajuste de pH .....	87
<b>Figura 37</b> – Variação do pH utilizando 10 mL da solução de Ni <sup>2+</sup> (0,09 mmol L <sup>-1</sup> ), tempo de contato de 480 minutos a 22°C e com 0,2 g de ALG/MAG, 0,3 g de CEL/ALG e 0,4 g para CEL/ALG/MAG .....	88
<b>Figura 38</b> – Variação do tempo de contato na sorção de Ni <sup>2+</sup> (0,09 mmol L <sup>-1</sup> ), utilizando 0,4 g e pH 6 para as esferas CEL/ALG/MAG, 0,3 g e pH 6 para as esferas CEL/ALG e 0,2 g e pH 6 para as esferas ALG/MAG a 20°C. ....	89
<b>Figura 39</b> – Ajustes não-lineares dos modelos de PPO e PSO de cinética de sorção de Ni <sup>2+</sup> .....	90
<b>Figura 40</b> – Representação das etapas da difusão-intra-partícula das sorções de Ni <sup>2+</sup> para as esferas CEL/ALG (a), CEL/ALG/MAG (b) e ALG/MAG (c).....	92
<b>Figura 41</b> – Plotagem de q <sub>e</sub> versus c <sub>e</sub> para a sorção de Ni <sup>2+</sup> para as esferas CEL/ALG (a), CEL/ALG/MAG (b) e ALG/MAG (c).....	94
<b>Figura 42</b> – Modelagem não-linear dos modelos de Langmuir e Freundlich para sorção de Ni <sup>2+</sup> para as esferas CEL/ALG (a), CEL/ALG/MAG (b) e ALG/MAG (c).....	95
<b>Figura 43</b> – Espectros de FTIR-ATR das esferas CEL/ALG (a), CEL/ALG/MAG (b) e ALG/MAG (c) após a sorção dos íons Ni <sup>2+</sup> .....	97
<b>Figura 44</b> – Ensaios de dessorção utilizando como eluente HNO <sub>3</sub> (0,1 mol L <sup>-1</sup> ) + Ca(NO <sub>3</sub> ) (0,1 mol L <sup>-1</sup> ) e as esferas CEL/ALG, CEL/ALG/MAG e ALG/MAG carregadas com Cd <sup>2+</sup> (a) e Ni <sup>2+</sup> (b) com agitação de 30 rpm à 22°C .....	98
<b>Figura 45</b> – FTIR-ATR das esferas CEL/ALG ((a) e (b), CEL/ALG/MAG ((c) e (d)) e ALG/MAG ((e) e (f)) carregadas com Cd <sup>2+</sup> e Ni <sup>2+</sup> e após dessorção, respectivamente .....	102
<b>Figura 46</b> – Sorção competitiva dos íons Cd <sup>2+</sup> e Ni <sup>2+</sup> utilizando 0,3 g do sorvente CEL/ALG, 0,4 g de CEL/ALG/MAG e 0,5 g de ALG/MAG, sem ajuste de pH com 240 minutos de agitação a 22°C .....	103
<b>Figura 47</b> – Modelagem das isotermas de sorção competitiva utilizando os sorventes CEL/ALG (a), CEL/ALG/MAG (b) e ALG/MAG (c) .....	105
<b>Figura 48</b> – Espectros de FTIR-ATR das esferas CEL/ALG (a), CEL/ALG/MAG	

	(b) e ALG/MAG (c) após sorção competitiva.....	107
<b>Figura 49</b>	– Comparativo das isotermas não-competitiva e competitiva das esferas CEL/ALG ((a) e (b)), CEL/ALG/MAG ((c) e (d)) e ALG/MAG ((e) e (f)).....	108

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Parâmetros de substâncias inorgânicas monitoradas pelo CONAMA ....	21
<b>Tabela 2</b> – Composição das esferas produzidas .....	37
<b>Tabela 3</b> – Informações técnicas das lâmpadas utilizadas no FAAS para quantificação dos íons.....	44
<b>Tabela 4</b> – Relação das concentrações dos íons metálicos $\text{Cd}^{2+}$ e $\text{Ni}^{2+}$ utilizadas no ensaio de sorção competitiva .....	50
<b>Tabela 5</b> – Resultados dos ensaios de solubilidade em água destilada em 22°C ....	62
<b>Tabela 6</b> – Dados obtidos pelas análises de fisissorção de $\text{N}_2$ e modelo de BET ....	71
<b>Tabela 7</b> – Determinação do $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ das esferas em $\text{KCl}$ ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) em 22°C.....	74
<b>Tabela 8</b> – Ensaio de determinação de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ por meio da acidificação com $\text{HNO}_3$ ( $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) .....	77
<b>Tabela 9</b> – Modelagem matemática dos modelos de PPO e PSO da cinética de sorção dos íons $\text{Cd}^{2+}$ .....	80
<b>Tabela 10</b> – Modelagem linear da difusão intra-partícula da sorção de $\text{Cd}^{2+}$ utilizando as esferas produzidas .....	82
<b>Tabela 11</b> – Modelagem não-linear das isotermas de Langmuir e Freundlich dos dados experimentais de sorção do $\text{Cd}^{2+}$ .....	85
<b>Tabela 12</b> – Ajustes não-lineares dos modelos cinéticos de PPO e PSO da sorção do $\text{Ni}^{2+}$ .....	91
<b>Tabela 13</b> – Modelagem linear da difusão intra-partícula da sorção de $\text{Ni}^{2+}$ das esferas produzidas.....	93
<b>Tabela 14</b> – Modelagem não-linear das isotermas de Langmuir e Freundlich dos dados experimentais de sorção do $\text{Ni}^{2+}$ .....	96
<b>Tabela 15</b> – Resultados dos ensaios de dessorção utilizando diferentes concentrações de $\text{HNO}_3$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ em 60 minutos de agitação de 30 rpm à 22°C .....	100
<b>Tabela 16</b> – Modelagem das isotermas de sorção competitiva dos sorventes CEL/ALG (a), CEL/ALG/MAG (b) e ALG/MAG (c).....	106

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Cd <sup>2+</sup>	Íons Cádmio
Ni <sup>2+</sup>	Íons Níquel
CONAMA	Conselho Nacional Do Meio Ambiente
AS	Área de superficial
pH <sub>PCZ</sub>	Ponto de carga zero
MAG	Magnetita
M	Ácido manurônico
G	Ácido gulurônico
CaCl <sub>2</sub>	Cloreto de cálcio anidro
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
UEL	Universidade Estadual de Londrina
FTIR-ATR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com Refletância Total Atenuada
DRX	Difração de raios-X
IC	Índice de cristalinidade
VP	Volume dos poros
TP	Tamanho médio dos poros
BET	Brunauer; Emmett; Teller
INT	Intumescimento
S	Solubilidade
TUKEY	Testes de comparações múltiplas
R <sup>2</sup>	Coefficiente de determinação
RMSE	Raiz quadrada do erro médio
FAAS	Espectrômetro de absorção atômica com chama
ER	Eficiência de remoção
SA	Sítios ativos
PPO	Pseudo-primeira ordem
PSO	Pseudo-segunda ordem

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	17
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	19
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	19
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	20
3.1	POLUIÇÃO DE ÁGUAS E TRATAMENTO DE EFLUENTE .....	20
3.1.1	Cádmio .....	22
3.1.2	Níquel .....	23
3.2	USO DE SORVENTES BIODEGRADÁVEIS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES .....	25
3.2.1	Magnetita .....	27
3.2.2	Biopolímeros .....	30
3.2.2.1	Celulose .....	30
3.2.2.2	Alginato de sódio .....	33
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	36
4.1	MATERIAIS UTILIZADOS .....	36
4.2	SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA .....	36
4.3	PRODUÇÃO DAS ESFERAS SORVENTES .....	37
4.3.1	Produção das esferas CEL e CEL/MAG .....	37
4.3.2	Produção das esferas ALG e ALG/MAG .....	38
4.3.3	Produção das esferas CEL/ALG e CEL/ALGMAG .....	39
4.4	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DOS MATERIAIS UTILIZADOS NA PRODUÇÃO DAS ESFERAS .....	39
4.4.1	Microscopia Óptica .....	39
4.4.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	39
4.4.3	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR) .....	40
4.4.4	Difração de raios X (DRX) .....	40
4.4.5	Determinação da Área Superficial, Tamanho e Volume dos Poros por Fisissorção de Nitrogênio .....	42
4.5	ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS .....	42
4.5.1	Ensaio de Intumescimento (INT) .....	42
4.5.2	Ensaio de Solubilidade (S) .....	43

4.5.3	Determinação do pH do Ponto de carga zero (pH <sub>PCZ</sub> ).....	43
4.6	ANÁLISES ESTATÍSTICA .....	43
4.7	QUANTIFICAÇÃO DOS ÍONS METÁLICOS.....	43
4.8	ESTUDOS DE SORÇÃO NÃO-COMPETITIVA .....	44
4.8.1	Dosagem do Sorvente.....	44
4.8.2	Influência do pH .....	45
4.8.3	Tempo de Contato e Cinética de Sorção .....	45
4.8.4	Isotermas de Sorção Não-Competitiva.....	47
4.9	ESTUDOS DE DESSORÇÃO NÃO-COMPETITIVA.....	49
4.10	ESTUDOS DE SORÇÃO COMPETITIVA .....	49
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>52</b>
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS UTILIZADOS NA PRODUÇÃO DAS ESFERAS...52	52
5.1.1	Caracterização dos Materiais por FTIR-ATR .....	52
5.1.2	Caracterização dos Materiais por DRX .....	54
5.2	CARACTERIZAÇÕES DAS ESFERAS PRODUZIDAS.....	56
5.2.1	Caracterização Morfológica das Esferas.....	56
5.2.2	Propriedades de Intumescimento E Solubilidade Das Esferas .....	60
5.2.3	Caracterização Estrutural das Esferas por FTIR-ATR.....	65
5.2.4	Caracterização Estrutural das Esferas por DRX .....	67
5.2.5	Fisissorção de N <sub>2</sub> .....	71
5.3	ENSAIOS DE SORÇÃO NÃO-COMPETITIVA.....	72
5.3.1	Variação dos Parâmetros de Sorção dos Íons Cd <sup>2+</sup> .....	72
5.3.1.1	Determinação da dosagem de sorvente para sorção de íons Cd <sup>2+</sup> .....	72
5.3.1.2	Determinação do pH <sub>PCZ</sub> e a influência do pH na sorção de Cd <sup>2+</sup> .....	74
5.3.1.3	Cinética de sorção dos íons Cd <sup>2+</sup> .....	77
5.3.1.4	Isotermas de sorção dos íons Cd <sup>2+</sup> .....	83
5.3.2	Variação dos Parâmetros de Sorção dos Íons Ni <sup>2+</sup> .....	87
5.3.2.1	Determinação da dosagem de sorvente para sorção dos íons Ni <sup>2+</sup> .....	87
5.3.2.2	Influência do pH da solução de Ni <sup>2+</sup> na ER das esferas.....	88
5.3.2.3	Cinética de sorção dos íons Ni <sup>2+</sup> .....	89
5.3.2.4	Isotermas de sorção dos íons Ni <sup>2+</sup> .....	94
5.3.3	Ensaio de Dessorção .....	98
5.3.3.1	Tempo de agitação de dessorção .....	98

5.3.3.2	Concentração do eluente ácido.....	99
5.4	SORÇÃO COMPETITIVA DOS ÍONS $Cd^{2+}$ E $Ni^{2+}$ .....	103
5.5	COMPARATIVO DA CAPACIDADE SORTIVA NÃO-COMPETITIVA E COMPETITIVA....	108
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>111</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>112</b>
	<b>APÊNDICES</b> .....	<b>125</b>
	APÊNDICE A – Isotermas de fisissorção de $N_2$ das esferas CEL (a), CEL/MAG (b), ALG (c), ALG/MAG (d), CEL/ALG (e) e CEL/ALG/MAG (f).....	126
	APÊNDICE B – Tabela dos resultados da variação da dosagem dos seis sorventes produzidos na sorção de $Cd^{2+}$ ( $0,09 \text{ mmol L}^{-1}$ ), sem ajuste do pH, tempo de contato de 480 min a $22^\circ\text{C}$ .....	127
	APÊNDICE C – Tabela dos resultados da variação do pH da solução de $Cd^{2+}$ ( $0,09 \text{ mmol L}^{-1}$ ), utilizando 0,2 g de CEL/ALG/MAG, 0,3 g CEL/ALG, 0,5 g ALG/MAG, tempo de contato de 480 min a $22^\circ\text{C}$ .....	128
	APÊNDICE D – Tabela dos resultados da variação do tempo de contato, a $22^\circ\text{C}$ utilizando 6 pH da solução de $Cd^{2+}$ ( $0,09 \text{ mmol L}^{-1}$ ) para 0,2 g das esferas CEL/ALG/MAG e 0,3 g CEL/ALG, pH 8 para 0,5 g ALG/MAG .....	129
	APÊNDICE E –Tabela dos resultados da variação da concentração inicial de $Cd^{2+}$ utilizando o pH 6 para 0,2 g das esferas CEL/ALG/MAG e 0,3 g CEL/ALG, pH 8 para 0,5 g ALG/MAG com tempo de contato de 240 min a $22^\circ\text{C}$ .....	130
	APÊNDICE F – Tabela dos resultados da variação da dosagem dos sorventes CEL/ALG, CEL/ALG/MAG e ALG/MAG na sorção de $Ni^{2+}$ ( $0,09 \text{ mmol L}^{-1}$ ), sem ajuste do pH, tempo de contato de 480 min a $22^\circ\text{C}$ .....	131
	APÊNDICE G – Tabela dos resultados da variação do pH da solução de $Ni^{2+}$ ( $0,09 \text{ mmol.L}^{-1}$ ), utilizando 0,2 g de ALG/MAG, 0,3 g CEL/ALG, 0,4 g CEL/ALG/MAG, tempo de contato de 480 min a $22^\circ\text{C}$ .....	132
	APÊNDICE H – Tabela dos resultados da variação do tempo de contato, utilizando 6 pH da solução de $Ni^{2+}$ ( $0,09 \text{ mmol L}^{-1}$ ) para 0,2 g das esferas ALG/MAG, 0,3 g CEL/ALG e 0,4 g CEL/ALG/MAG a $22^\circ\text{C}$ .....	133
	APÊNDICE I – Tabela dos resultados da variação da concentração inicial de	

Ni <sup>2+</sup> utilizando o pH 6 para 0,2 g das esferas ALG/MAG, 0,3 g CEL/ALG e 0,4 g CEL/ALG/MAG com tempo de contato de 240 min a 22°C .....	134
APÊNDICE J – Tabela dos resultados da sorção competitiva em função de Cd <sup>2+</sup> utilizando o pH 6 para 0,5 g das esferas ALG/MAG, 0,3 g CEL/ALG e 0,4 g CEL/ALG/MAG com tempo de contato de 240 min a 22°C .....	135
APÊNDICE K – Tabela dos resultados da sorção competitiva em função de Ni <sup>2+</sup> utilizando o pH 6 para 0,5 g das esferas ALG/MAG, 0,3 g CEL/ALG e 0,4 g CEL/ALG/MAG com tempo de contato de 240 min a 22°C .....	136
<b>ANEXOS</b> .....	137
ANEXO A – Modelos de isotermas de fisissorção de N <sub>2</sub> .....	138

## 1 INTRODUÇÃO

A busca por inovações tecnológicas e a produção de materiais de acordo com as necessidades sempre motivaram pesquisadores a aprimorarem seus conhecimentos científicos na busca de soluções de problemas (ambientais e sociais). Nas últimas décadas, uma das problemáticas bastante discutida socialmente e cientificamente refere-se à disponibilidade e à qualidade de água afetada pela poluição hídrica.

O acesso à disponibilidade de água doce para consumo humano provém apenas dos reservatórios superficiais e subterrâneos (lençõs freáticos). Essas fontes de água estão sendo esgotadas devido a extração industrial e atividade humana, portanto, além da preservação destas fontes naturais é importante o tratamento e a eliminação de contaminantes que possam comprometer qualidade de vida dos seres vivos (Baggio *et al.* 2021; Silva; Soares; Cortez, 2022).

O descarte incorreto de lixo eletrônico, resíduos farmacológicos e demanda de produção industrial em grandes escalas resultam no lançamento de corantes, compostos halogenados e metais potencialmente tóxicos em corpos hídricos comprometendo toda fauna e flora que dependem desses ecossistemas (Babu *et al.* 2019).

As discussões e conscientizações dessas temáticas de poluição ambiental são recorrentes, no entanto, grande parte da sociedade industrial ignora tal problemática e continuam sendo coniventes com a contaminação de corpos hídricos. Para amenizar tais problemáticas, a solução à priori foi o desenvolvimento de sorventes sintéticos, como o uso de carvão ativado, resinas, zeólitas e aluminas ativadas para tratamento de efluentes com a sorção e retenção dos contaminantes na estrutura dos materiais (Crini *et al.* 2019; Saleh, 2021).

Os sorventes produzidos de matrizes sintéticas são de alto custo para aquisição e geralmente não são biodegradáveis ocasionando uma poluição secundária (Crini *et al.* 2018). Essa lacuna científica oportuniza o desenvolvimento de novos materiais sorventes à base de matrizes biodegradáveis de fontes renováveis, visto que, após a total dessorção do contaminante, a degradação dos sorventes não resultará em problemas ambientais (Rashid *et al.* 2021).

Portanto este trabalho tem por objetivo central a produção de sorventes utilizando biopolímeros e óxido com propriedades biodegradáveis utilizando

metodologias verdes com solventes aquosos e ambientalmente amigável para sorção de íons metálicos potencialmente tóxicos em soluções aquosas.

Toda pesquisa científica é desenvolvida para resolução de problemas e hipóteses. O presente trabalho propõe responder duas hipóteses, a primeira hipótese definida com a questão-problema “Qual a influência da magnetita nas propriedades físicas e estruturais das esferas obtidas?” busca relacionar a influência das interações inter/intramoleculares entre os biopolímeros e o óxido para formação dos materiais sorventes. A segunda hipótese tem como alvo relacionar a propriedade magnética com o processo de sorção e possui a seguinte questão-problema “Qual o efeito da propriedade magnética da magnetita na sorção de íons metálicos paramagnéticos e diamagnéticos?”.

## 2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem por objetivo preparar novos sorventes biodegradáveis utilizando alginato, celulose e nanopartículas de magnetita e avaliar sua capacidade na sorção dos íons metálicos Cádmio ( $\text{Cd}^{2+}$ ) e Níquel ( $\text{Ni}^{2+}$ ).

### 2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Desenvolver sorventes com diferentes composições utilizando alginato, celulose e nanopartículas de ferro;
- b) Caracterizar os sorventes produzidos com relação a morfologia (MEV e microscopia óptica (MO)) e sua estrutura (DRX, FTIR-ATR);
- c) Verificar as propriedades físicas e químicas dos sorventes por meio dos ensaios físico-químicos;
- d) Analisar a influência da composição dos sorventes na capacidade de sorção de íons metálicos;
- e) Relacionar o efeito da propriedade magnética na sorção competitiva dos íons ( $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ );
- f) Estimar a capacidade das esferas nos processos de sorção e desorção;
- g) Estudar a integridade física das esferas durante os ensaios Físico-Químicas e sorção/dessorção.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nessa seção serão discutidos assuntos referentes à poluição de recursos hídricos com íons metálicos potencialmente tóxicos e a utilização de sorventes a base de polissacarídeos no tratamento de efluentes.

#### 3.1 POLUIÇÃO DE ÁGUAS E TRATAMENTO DE EFLUENTE

Ao longo do percurso histórico da humanidade, ter acesso à água e usufruir de seus benefícios para plantações e consumo foram fatores importantes para a manutenção da sobrevivência e evolução humana (Sarkar *et al.* 2021). Com o passar dos séculos e o aumento da população, maior era a quantidade de água utilizada e conseqüentemente, maior era o descarte de resíduos orgânico/inorgânico em corpos hídricos e os problemas de poluição começaram a fazer parte da sociedade.

Com base em Fonseca *et al.* (2019) e Sarkar *et al.* (2021) as problemáticas atuais de contaminação e poluição hídrica são resultantes do alavancamento da produção rural, do descarte incorreto de resíduos domésticos e da produção industrial em grandes escalas. A produção rural necessita da utilização de inseticidas, fungicidas, herbicidas, entre outros agrotóxicos para assegurar a qualidade das plantações sob os efeitos adversos e aumentar a produtividade (Fonseca *et al.* 2019). Quando aplicados em excesso os agrotóxicos contaminam os solos e acabam sendo arrastados por fatores naturais e contaminando também os lençóis freáticos, nascentes e rios (Aguillar *et al.* 2020).

O descarte incorreto dos resíduos domésticos (fármacos vencidos, lixo eletrônico, óleos e gordura) resultam uma alta carga de contaminantes nas agências de tratamento e os tratamentos convencionais não são suficientes para remoção total desses poluentes que acabam voltando para a rede de abastecimento. O crescimento industrial e tecnológico tem maior participação no descarte de efluentes com altas cargas de compostos orgânicos (corantes) e inorgânicos (íons metálicos potencialmente tóxicos) (Facchi, 2018; Kong *et al.* 2018; Santana; Santos; Resende, 2020; Bouazzaoui; Habsaoui; Touhami, 2022). Os autores citados reforçam que os efeitos desses contaminantes comprometem a saúde de todos os seres vivos que dependem desses recursos hídricos.

Quando lançados, os corantes presentes nos efluentes podem formar subprodutos tóxicos e carcinogênicos assim como os íons metálicos potencialmente tóxicos não são suscetíveis à biodegradação e acabam sendo ingeridos e bioacumulados nos órgãos vitais dos seres vivos, afetando então os processos fisiológicos e resultando na intoxicação de curto e longo prazos (Kong *et al.* 2018; Facchi, 2018; Aguillar *et al.* 2020).

Por serem vastos os contaminantes e diferenciados os problemas resultantes da poluição hídrica, os órgãos de monitoramento foram criados para garantir um mínimo de qualidade de vida para a população. O Conselho Nacional Do Meio Ambiente (CONAMA) define parâmetros mínimos para a qualidade da água potável e limites que as indústrias devem seguir para o descarte de efluentes em corpos hídricos. Efluentes são todos os despejos líquidos resultantes de atividade doméstica/processos industriais que podem ser de composição orgânica (agrotóxicos; corantes; e fármacos) ou inorgânica (metais, cloretos e surfactantes) (Brasil, 2011). Na Resolução nº430 de 13 de maio de 2011 do CONAMA, o Art.16 estabelece valores limites para as substâncias inorgânicas, esquematizado na Tabela 1.

**Tabela 1** – Parâmetros de substâncias inorgânicas monitoradas pelo CONAMA

<b>Substâncias monitoradas</b>	<b>Valores limite (mg L<sup>-1</sup>)</b>
Arsênio total (As)	0,5
Bário total (Ba)	5,0
Boro total (B)	5,0
<b>Cádmio total (Cd)</b>	0,2
Chumbo total (Pb)	0,5
Cianeto total (CN)	1,0
Cianeto livre (CN)	0,2
Cobre dissolvido (Cu)	1,0
Cromo hexavalente (Cr <sup>+6</sup> )	0,1
Cromo trivalente (Cr <sup>+3</sup> )	1,0
Estanho total (Sn)	4,0
Ferro dissolvido (Fe)	15,0
Fluoreto total (F)	10,0
Manganês dissolvido (Mn)	1,0
Merúrio total (Hg)	0,01
<b>Níquel total (Ni)</b>	2,0
Nitrogênio amoniacal total (N)	20,0
Prata total (Ag)	0,1
Selênio total (Se)	0,30
Sulfeto (S)	1,0
Zinco total (Zn)	5,0

*As substâncias em negrito referem-se aos íons selecionados para estudo neste trabalho*

**Fonte:** Adaptado de Brasil (2011)

No entanto, mesmo sob regência de resoluções ambientais visando a qualidade do efluente e da água potável, os tratamentos convencionais não são eficientes na remoção desses compostos tóxicos. O que resulta no despertar da atenção de diferentes pesquisadores que seguem no desenvolvimento de estudos para monitoramento e de técnicas para atenuar os efeitos da poluição ambiental, em específico, a poluição de corpos hídricos.

Diferentes são os metais tóxicos liberados em atividades industriais e monitorados pelo CONAMA, no entanto, selecionou-se os íons metálicos  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ , devido sua toxicidade e suas propriedades magnéticas.

### 3.1.1 Cádmió

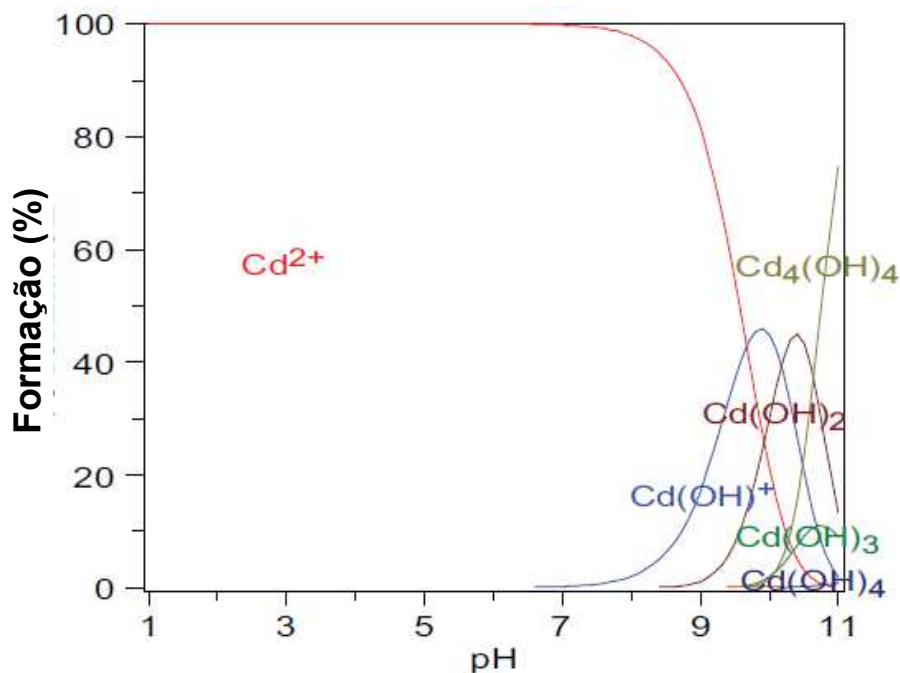
O metal Cádmió (Cd) é o elemento com número atômico 48 e massa de  $112,41 \text{ g mol}^{-1}$  pertencente ao grupo dos metais de transição podendo ser encontrado em atividade vulcânica em baixas concentrações nos minérios de sulfeto de zinco, cobre e chumbo (Genchi *et al.* 2020).

O Cd é um metal bastante utilizado em indústrias de galvanoplastia, produção de baterias, fertilizantes, cerâmicas e de produção de plásticos (Oyetade *et al.* 2018; Alves *et al.* 2019; Ayouch *et al.* 2020). Quando lançados em altas concentrações na forma de efluentes ou lixiviado até corpos hídricos, o Cd não é suscetível a biodegradação e acabam sendo absorvidos por plantas ou ingeridos pelos invertebrados, peixes, mamíferos e seres humanos (Genchi, *et al.* 2020; Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, 2022; Wang *et al.* 2022).

A contaminação por Cd pode ocasionar efeitos adversos renais, hepáticos, respiratórios e carcinogênicos (Kosolsaksakul *et al.* 2014; Genchi *et al.* 2020; Ayouch *et al.* 2020; Wang *et al.* 2022). Devido a esses inúmeros danos causados à saúde humana, o CONAMA define que a concentração máxima de Cd total em efluentes devem ser de  $0,2 \text{ mg L}^{-1}$  e pH entre 5 e 9 (Brasil, 2011).

Ao se trabalhar com soluções de íons metálicos, o pH é um fator preponderante nas frações das espécies iônicas e hidróxidos presentes em soluções. De acordo com Oyetade *et al.*, (2018), o Cd em soluções aquosas pode ser encontrado em diferentes espécies com NOX de 1+ a 4+, dependendo do pH do meio. A relação das frações das espécies de Cd em função dos diferentes pH está apresentada na Figura 1.

**Figura 1** – Diagrama das frações das espécies do cádmio em função da variação do pH da solução



Fonte: Oyetade *et al.* (2018, p. 258)

Observa-se que em pH menores que 8, predominantemente a espécie  $\text{Cd}^{2+}$  é presente na solução e conforme o aumento do pH, espécies de hidróxidos ( $\text{Cd(OH)}_2$  –  $K_{ps} 4,5 \times 10^{-15}$ ) são formados, ao passo que em pH maiores que 10 somente as espécies  $\text{Cd}_4(\text{OH})_4$  é existente na solução.

Conforme mencionado anteriormente, o Cd foi escolhido como íon metálico para sorção com base em sua propriedade magnética. O Cd em sua forma iônica ( $\text{Cd}^{2+}$ ) possui a distribuição eletrônica de  $4d^{10}$ , com todos os elétrons emparelhados, categorizando-o como uma espécie diamagnética. De acordo com Holland (2014) e Rojas (2018), os materiais diamagnéticos não apresentam propriedades magnéticas na presença de um campo magnético externo.

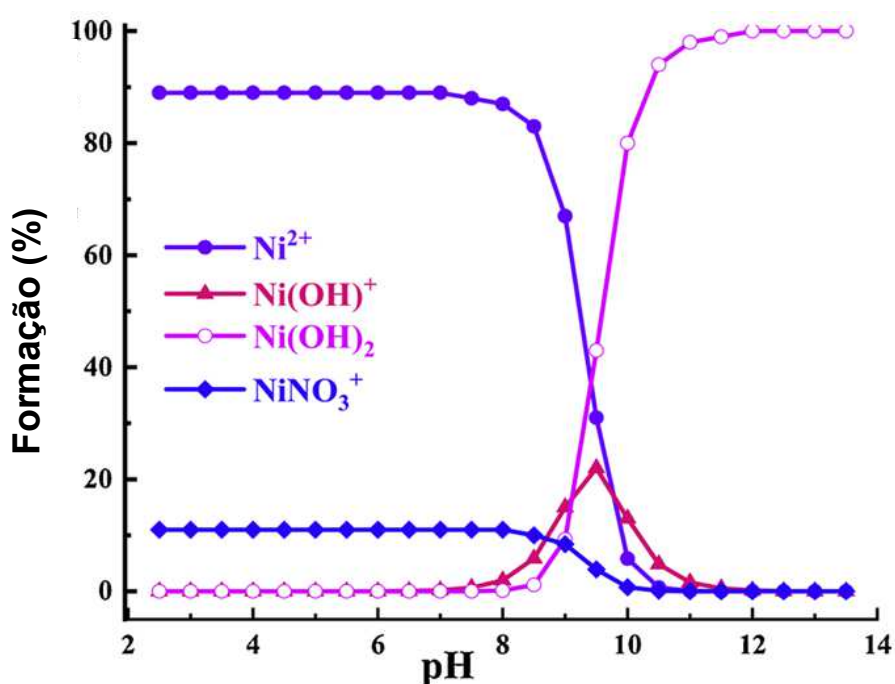
### 3.1.2 Níquel

O metal de transição Níquel (Ni) com massa de  $58,69 \text{ g mol}^{-1}$  e número atômico 28 é bastante encontrado em indústrias galvânicas, refinarias de prata, indústrias que produzem baterias e aço inox, como também na ação antropogênica na queima de combustíveis fósseis (Mahmoud *et al.* 2017; Islam; Angove; Morton, 2019; Begum *et al.* 2022).

O Ni é um micronutriente importante para o crescimento de plantas e na natureza é possível encontrá-lo na forma de óxidos, sulfetos, sulfatos e silicatos (Begum *et al.* 2022). No entanto, altas concentrações de Ni no organismo são cruciais para a saúde humana afetando os sistemas cardiovasculares, renais, respiratórios e carcinogênicas (Islam; Angove; Morton, 2019; Begum *et al.* 2022). Os autores mencionados salientam que as principais formas de contaminação de Ni são por ingestão de alimentos e líquidos contaminados, contato dérmico ou por inalação de fuligem.

Efluentes que possuem espécies de Ni em sua composição também são monitorados pelo CONAMA e para serem lançados em corpos hídricos não devem exceder a concentração máxima de  $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ , conforme descrito na Tabela 1. Assim como o  $\text{Cd}^{2+}$ , as espécies de  $\text{Ni}^{2+}$  são influenciadas pelo pH do meio. Na Figura 2, estão apresentadas as frações das espécies de Ni em função dos diferentes pH.

**Figura 2** – Frações das espécies de Ni em função dos diferentes pH



Fonte: Islam; Angove; Morton (2019, p. 5)

Portanto em soluções com valores de pH menores que 8 a espécie iônica  $\text{Ni}^{2+}$  é predominante na solução. Em soluções básicas com pH maiores que 10 o Ni encontra-se apenas na forma de hidróxido  $\text{Ni(OH)}_2$  ( $K_{ps} = 6,00 \times 10^{-16}$ ) possivelmente precipitado.

Com base na distribuição eletrônica da forma iônica do Ni ( $\text{Ni}^{2+}$ ), o

subnível  $3d^8$  não possui todos os orbitais preenchidos, classificando-o como uma espécie ferromagnético. Os elementos ferromagnéticos sofrem magnetização na presença de um campo magnético externo (Holland, 2014; Rojas, 2018).

### 3.2 USO DE SORVENTES BIODEGRADÁVEIS NO TRATAMENTOS DE EFLUENTES

Além das técnicas convencionais aplicadas nas estações de tratamento de água/efluente, o emprego de materiais sorventes como procedimento auxiliar tem se mostrado promissor na resolução da problemática de poluição hídrica (Crini *et al.* 2019; Vidal *et al.* 2020). Ainda, para Crini *et al.* (2019) nas últimas décadas, muito se tem utilizado da técnica de adsorção para processo de purificação, desintoxicação por ser um procedimento simples (pensando em suporte tecnológico) e que apresenta resultados satisfatórios em relação a qualidade da água tratada.

O processo de adsorção é um fenômeno de superfície relacionado com a capacidade dos sólidos (denominado sorvente) em concentrar em sua superfície determinadas substâncias contaminantes (denominado sorvato) existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação desses componentes indesejados (Vidal *et al.* 2020). No entanto, durante o procedimento de adsorção, outros fenômenos podem acontecer simultaneamente, como por exemplo, a absorção, no qual refere-se a entrada do contaminante no interior da estrutura do sorvente. Assim, o termo sorção é o mais coerente, pois, inclui os fenômenos de adsorção, precipitação, difusão e absorção dos contaminantes (Crini *et al.* 2019).

Em concordância com Crini *et al.* (2019); Vidal *et al.* (2020) e Panda *et al.* (2021) existem fatores que influenciam o processo de sorção, como a dosagem da massa do sorvente; o pH da solução do sorvato; a concentração do sorvato; a área de superficial (AS) do sorvente; temperatura, o tempo de contato entre sorvente e sorvato e a natureza do sorvente. A dosagem e a eficiência do sorvente estão diretamente relacionados com a AS do material (Vidal *et al.* 2020).

O efeito do pH da solução de sorvato influencia em dois fatores no processo de sorção, as espécies dos íons metálicos em solução e ponto de carga zero ( $pH_{PCZ}$ ) referente a carga superficial ocasionada pela desprotonação ou protonação dos grupos funcionais na superfície dos sorventes (Oyetade *et al.* 2018; Ayouch *et al.* 2020; Vidal *et al.* 2020; Silva *et al.* 2022). O tempo de contato entre sorvente e sorvato podem ser estudados com base nos modelos cinéticos de pseudo-primeira e segunda

ordem e a difusão intra-partícula (Weber; Morris, 1963; Facchi, 2018; Wang; Guo, 2020; Maaloul *et al.* 2021).

Os autores Facchi, (2018); Vidal *et al.* (2020), Maaloul *et al.* (2021) e Kasbaji *et al.* (2023) comentam que a sorção pode ser controlada por interações intermoleculares fracas, classificada como fisissorção ou por interações eletroestáticas fortes com a transferência de elétrons entre sorvente e sorvato, classificada como quimissorção.

A variação da concentração do sorvato em função da quantidade do sorvente em uma dada temperatura resultam na plotagem de isotermas, no qual é possível obter parâmetros para o entendimento do comportamento responsável pela sorção (Facchi, 2018; Melo *et al.* 2020). Os modelos matemáticos lineares e não-lineares mais utilizados são os de Langmuir (1918) e Freundlich (1907).

O parâmetro da temperatura durante os ensaios de sorção interfere diretamente nos níveis de energia cinética responsáveis pela difusão do sorvato até a superfície do sorvente (Vidal *et al.* 2020).

A natureza dos materiais sorventes podem ser classificados em convencionais e não convencionais de acordo com sua fonte de produção e utilização industrial. De acordo com Crini *et al.* (2019), os sorventes convencionais mais utilizados industrialmente são de origens das aluminas, zeólitas, silicatos e resinas de troca-iônica. No entanto, esses materiais convencionais apresentam custos elevados, despertando o interesse de estudos focados na produção de sorventes verdes (não convencionais) utilizando biopolímeros, óxidos, carvão ativado e os argilominerais produzidos a partir de resíduos agroindustriais (Facchi, 2018; Alves *et al.* 2019; Crini *et al.* 2019; Saleh, 2021; Bouazzaoui; Habsaoui; Touhami, 2022).

Dentre os sorventes biodegradáveis, os biopolímeros e óxidos são destaque por serem ecológicos e não exigirem técnicas complexas durante a síntese e produção. No Quadro 1 estão apresentados alguns trabalhos recentes que utilizam materiais biodegradáveis para sorção de contaminantes orgânicos e inorgânicos.

**Quadro 1** – Trabalhos que utilizam biomateriais para produção de sorventes e seus respectivos contaminantes alvo

<b>Materiais utilizados</b>	<b>Contaminante removido</b>	<b>Autores</b>
Alginato, carboximetil celulose com cobre	tetraciclina	Ehsani <i>et al.</i> (2023)
Celulose e alginato	Azul de metileno e vermelho do congo	Kasbaji <i>et al.</i> (2023)
Alginato e nanocristais de celulose	Azul de metileno	Soleimani <i>et al.</i> (2023)
Celulose	Azul de metileno	Bouazzaoui; Habsaoui; Touhami (2022)
Celulose nanocristalina, alginato, K-carragenina e magnetita	Pb <sup>2+</sup>	Shen <i>et al.</i> (2022)
Alginato; sepiolita; magnetita e azul da prússia	Cs <sup>+</sup>	Boukhalifa <i>et al.</i> (2021)
Celulose	Cu <sup>2+</sup>	Maaloul <i>et al.</i> (2021)
Alginato e magnetita	Cu <sup>2+</sup>	Rahman <i>et al.</i> (2021)
Celulose e alginato	Azul de metileno e cristal violeta	Aichour; Zaghouane-Boudiaf (2020)
Alginato	Cd <sup>2+</sup>	Ayouch <i>et al.</i> (2020)
Celulose e magnetita	Azul de metileno	Li <i>et al.</i> (2020)
Alginato e magnetita	Cu <sup>2+</sup>	Germanos <i>et al.</i> (2020)
Celulose/lignina e magnetita	Óleo de silicone e óleo de motor	Neelamegan, <i>et al.</i> (2020)
Alginato e K-carragenina	Cloridrato de ciprofloxacina	Li <i>et al.</i> (2019)
Alginato, quitosana e magnetita	Pb <sup>2+</sup>	Facchi (2018)
Celulose e poliuretano	Azul de Metileno, Amarelo Procion HE-4R e Vermelho Procion HE-7B	Góes <i>et al.</i> (2019)

**Fonte:** O próprio autor (2024)

Com base nos resultados promissores desses autores mencionados no Quadro 1, o desenvolvimento de sorventes biodegradáveis para tratamento de água e efluentes é uma abordagem satisfatória e prioritária para resolução da problemática de poluição hídrica. Os materiais escolhidos para a produção dos sorventes foram os biopolímeros celulose, alginato e a magnetita (MAG).

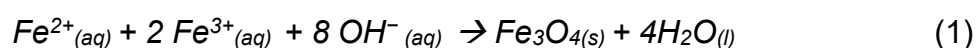
### 3.2.1 Magnetita

A MAG tem ganhado destaque nas últimas décadas nas áreas de Biotecnologia, Biomedicina e Ciência de Materiais com o advento dos nanomateriais.

Por apresentarem propriedades de biocompatibilidade, biodegradabilidade e por ser um material ambientalmente amigável, a MAG possui diferentes aplicações como no tratamento tumoral, carregamento de fármacos, processos eletroquímicos, catálises e sorção de compostos tóxicos (Francisquini *et al.* 2014; Popescu *et al.* 2019; Novoselova, 2021).

A MAG é um dos óxidos com maior porcentagem de ferro em sua composição (72% da massa total) e pode ser encontrada em minerais na natureza conforme descreve Faria (2021). No entanto, na literatura é possível encontrar diversas técnicas de sínteses para obtenção da MAG, como o método hidrotérmico, sol-gel, microemulsão e a co-precipitação (Panda *et al.* 2021; Yousif *et al.* 2023). O tamanho das partículas, como também suas propriedades superficiais e magnéticas são influenciadas pelo estilo da síntese e pelos sais de ferro escolhidos (Popescu *et al.* 2019; Rahmayanti, 2020; Panda *et al.* 2021).

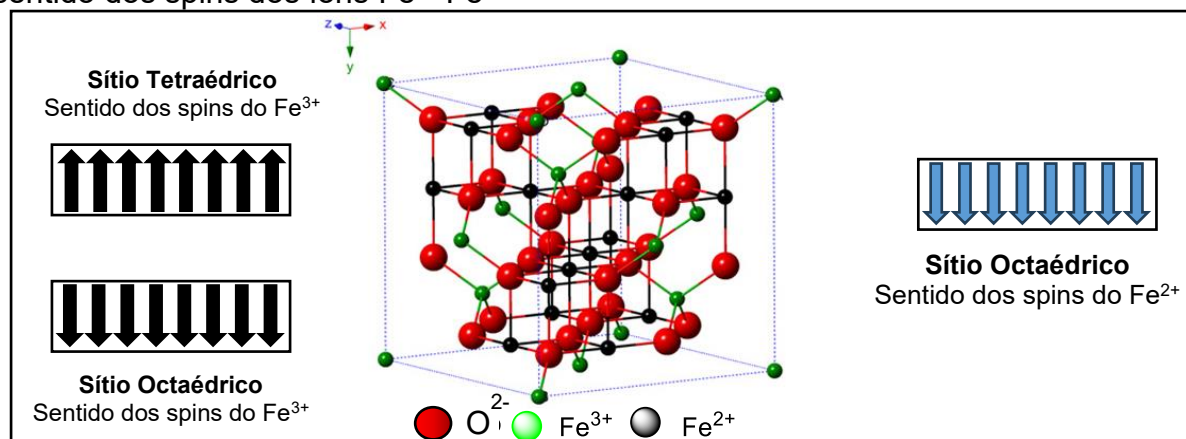
A síntese por co-precipitação tem destaque dentre as demais técnicas devido a seu baixo custo, por ser rápida e de procedimento simplificado. A equação balanceada da reação de co-precipitação para formação da MAG está apresentada na Equação 1.



Para obtenção das nanopartículas de MAG por co-precipitação, utiliza-se uma mistura (na proporção 1:2 mols) de soluções aquosas com íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , uma base forte  $\text{pH} > 9$ , agitação, aquecimento (em alguns casos) e atmosfera inerte (gás nitrogênio) (Rahmayanti, 2020; Panda *et al.* 2021).

As partículas MAG possuem coloração preta e sua célula unitária é do tipo espinélio invertido com arranjo formado por 16 íons  $\text{Fe}^{3+}$  (8 na posição tetraédrica e 8 octaédrica), 8 íons de  $\text{Fe}^{2+}$  (com arranjo octaédrico) e 32 íons de  $\text{O}^{2-}$  (Rojas, 2018; Faria, 2021). A propriedade magnética da MAG é resultado do sentido e movimento eletrônico dos spins dos íons  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  (Holland, 2014; Rojas, 2018). O retículo cristalino e o sentido do movimento dos spins dos íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  estão apresentados na Figura 3.

**Figura 3** – Representação da célula unitária da MAG e os respectivos sentido dos spins dos íons  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$



Fonte: Adaptado de Silva (2011, p. 25) e Wu et al. (2015, p. 2)

Os íons  $\text{Fe}^{3+}$  presentes no retículo cristalino nas posições tetraédrica e octaédrica, possuem momentos magnéticos em sentidos contrários e se anulam, perdendo o momento magnético (Rojas, 2018; Rivani *et al.* 2019; Faria, 2021). Os autores ainda ressaltam que a propriedade magnética da MAG é resultado apenas do efeito dos spins dos íons  $\text{Fe}^{2+}$  nas posições octaédricas.

Por apresentarem propriedades magnéticas, as nanopartículas de MAG ganharam visibilidade como sorvente por serem de fácil remoção após o processo de sorção (Panda *et al.* 2021). Entretanto, algumas problemáticas ao se trabalhar apenas com as nanopartículas de MAG afetam sua eficiência, como a oxidação (transformando o material em maghemita ou hematita) ou agregação (diminuindo a área superficial) (Rivane *et al.* 2019; Rahmayanti, 2020).

De modo a amenizar a agregação ou perda das propriedades físicas e químicas das nanopartículas de MAG, Rahmayanti (2020); Panda *et al.*, (2021) e Shen *et al.*, (2022) sugerem que as técnicas de modificação superficial (revestimento em óleos) ou a incorporação em outros materiais (inorgânicos ou biopolímeros) têm se mostrado eficiente.

Assim, correlacionando a necessidade de pesquisas focadas em sustentabilidade e práticas ambientalmente amigáveis, a incorporação das nanopartículas de MAG em biopolímeros torna-se uma opção para preservação de suas propriedades.

### 3.2.2 Biopolímeros

A problemática ambiental decorrente do descuido da sociedade em relação ao descarte incorreto dos polímeros sintéticos tem resultado em diferentes estudos e metodologias de modo a amenizar os efeitos poluentes, como os princípios da Química Verde, a política do polímero verde (utilização de matéria-prima de origem renovável) e a produção de materiais a partir dos biopolímeros.

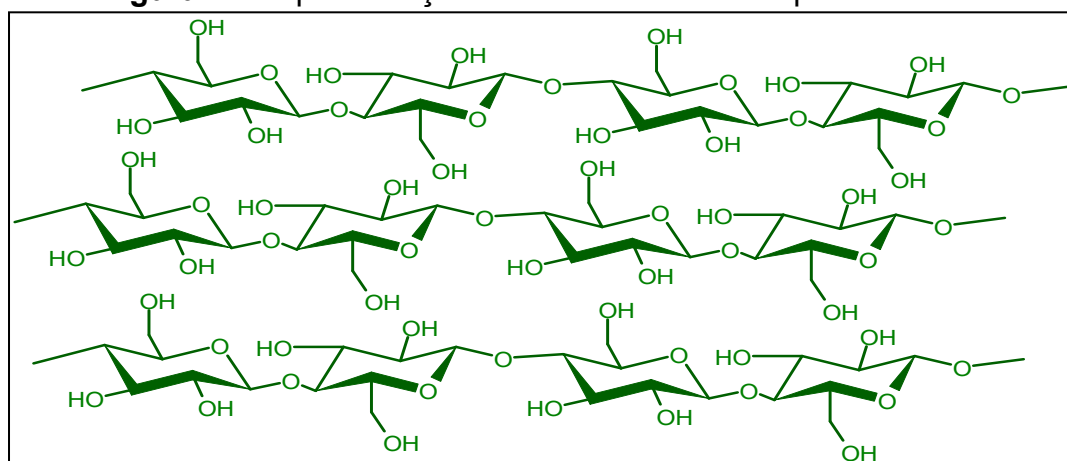
Com base em Vert *et al.*, (2012), os biopolímeros são uma classe de materiais estruturados por biomacromoléculas (proteínas, polissacarídeos) provenientes de fontes renováveis como as plantas, animais ou bactérias. Desse modo, os materiais biodegradáveis possuem um diferencial ao se comparar com os polímeros sintéticos quanto ao seu tempo de degradação e disponibilidade.

Por serem naturais os biopolímeros são classificados como materiais biodegradáveis, pois, são suscetíveis à ação de microrganismos (fungos e bactérias) que utilizam como fonte de alimento as cadeias poliméricas, transformando-as em estruturas mais simples como dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), gás metano (CH<sub>4</sub>) e outros micronutrientes para os ciclos elementares (Carbono e Nitrogênio) (Zhong *et al.* 2020; Araujo *et al.* 2021).

#### 3.2.2.1 Celulose

A celulose é um dos biopolímeros a base de polissacarídeo mais utilizados quando se pensa na produção de materiais biodegradáveis. Por ser fundamental na estruturação celular dos vegetais, o conjunto lignina (15 a 35%), hemicelulose (20%) e celulose (40 a 45%) são abundantes em nosso ecossistema e com ampla disponibilidade para extração (Zaman *et al.* 2020; Bruckmann *et al.* 2020; Lampugnani *et al.* 2019).

No que se refere a parte estrutural química, a celulose possui como unidade de repetição duas moléculas de glicose unidas por ligações  $\beta$ -1,4-glicosídicas conforme apresentado na Figura 4, formando cadeias lineares e com alta cristalinidade (Li *et al.* 2011; Joseph *et al.* 2020).

**Figura 4** – Representação estrutural das cadeias poliméricas da celulose

Fonte: O próprio autor (2024)

As hidroxilas (-OH) presentes na estrutura da celulose realizam interações do tipo ligação de hidrogênio com os grupos OH adjacentes, ocasionando o empilhamento de forma organizada das cadeias poliméricas (ZAMAN *et al.* 2020). Essas fortes interações intra/intermoleculares das cadeias da celulose, resultam na formação de regiões com alta cristalinidade, como também, insolubilidade do biopolímero em água e alguns solventes orgânicos (Garba *et al.* 2019; Zaman *et al.* 2020; Ren *et al.* 2023).

As estruturas cristalinas mais conhecidas da celulose podem ser classificadas em tipo I<sub>β</sub> e tipo II, ambas se diferenciam pelas posições e distância das interações entre as cadeias poliméricas (Klemm *et al.* 2005; Faria-Tischer *et al.* 2015; Zugenmaier, 2021). Os autores ressaltam que o polimorfismo da celulose tipo II pode ser obtido a partir do processo de mercerização (tratamento alcalino) da celulose tipo I<sub>β</sub>.

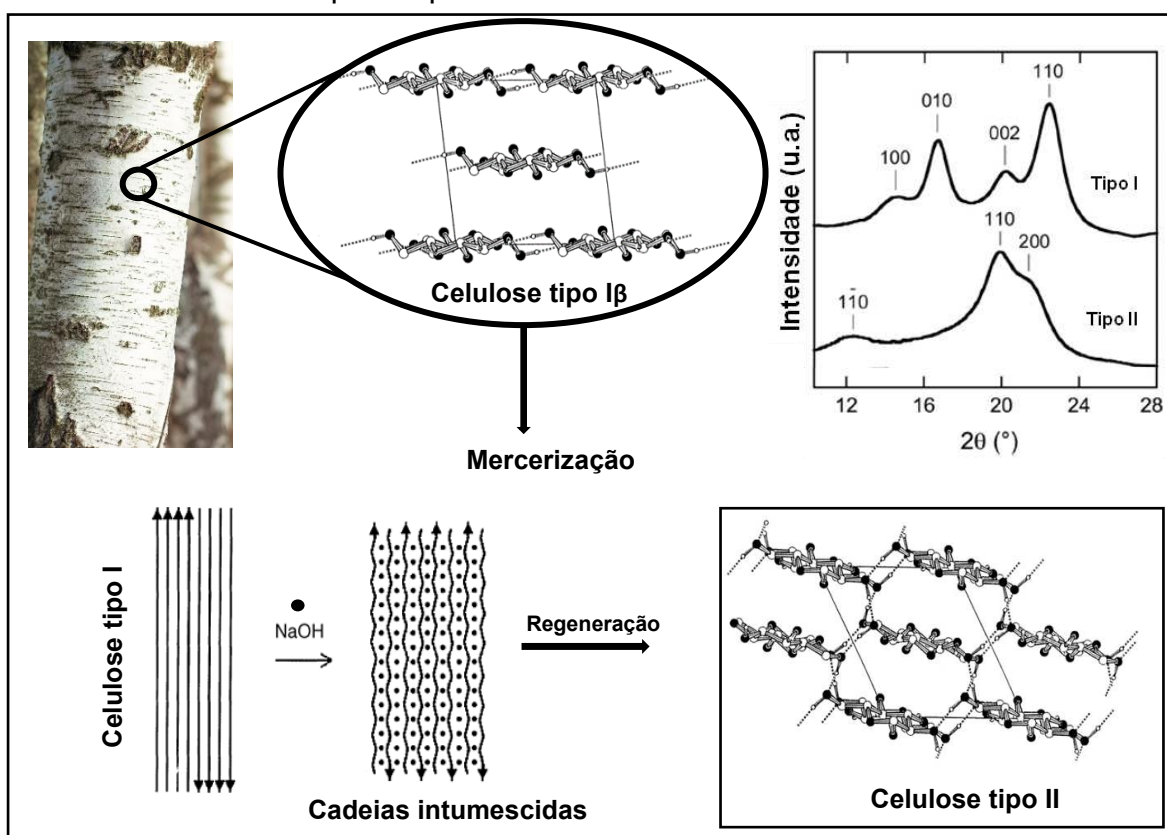
O processo de mercerização consiste-se no tratamento da celulose nativa em soluções de hidróxido de sódio (NaOH) concentradas e trata-se de um processo irreversível (Okano; Sarko, 1985; Faria-Tischer *et al.* 2015). As interações eletrostáticas entre os íons Na<sup>+</sup> e as hidroxilas da celulose, ocasionam o intumescimento da estrutura e o rompimento das interações que unem as cadeias poliméricas (Okano; Sarko, 1985; Faria-Tischer *et al.* 2015; Polez, 2019; Zugenmaier, 2021).

A estrutura cristalina da celulose tipo II é obtida após o produto de mercerização ser regenerado em um não-solvente (podendo ser um ácido inorgânico ou orgânico) e lavado. A regeneração acontece com a presença de uma solução não-

solvente eliminando e rompendo as interações entre o NaOH e as cadeia poliméricas.

Assim, com a remoção total do resíduo alcalino após a lavagem, as interações intra e intermoleculares das hidroxilas presentes na estrutura da celulose formam-se novamente, resultando em uma cristalinidade distinta da celulose tipo I<sub>β</sub> (Okano; Sarko, 1985). A Figura 5, ilustra o processo de mercerização e regeneração da celulose.

**Figura 5** – Representação do processo para obtenção da estrutura cristalina da celulose tipo II a partir da celulose nativa



**Fonte:** Adaptado de Shibazaki; Kuga; Okano (1997, p. 85.); Northolt *et al.* (2001, p.8253) e Faria-Tischer *et al.* (2015)

As diferenciações das estruturas cristalinas da celulose tipo I<sub>β</sub> e tipo II (apresentadas na Figura 5), como também a determinação do grau de cristalinidade pode ser realizada com base nas técnicas de difração de Raio-X e ressonância magnética nuclear (Segal *et al.* 1959; Faria-Tischer *et al.* 2015; Polez, 2019; Zugenmaier, 2021).

Atualmente existem diferentes possibilidades de solventes capazes de solubilizar a celulose, no entanto, o sistema NaOH/Ureia é o mais utilizado entre os pesquisadores, pois trata-se de uma solução aquosa e ambientalmente amigável.

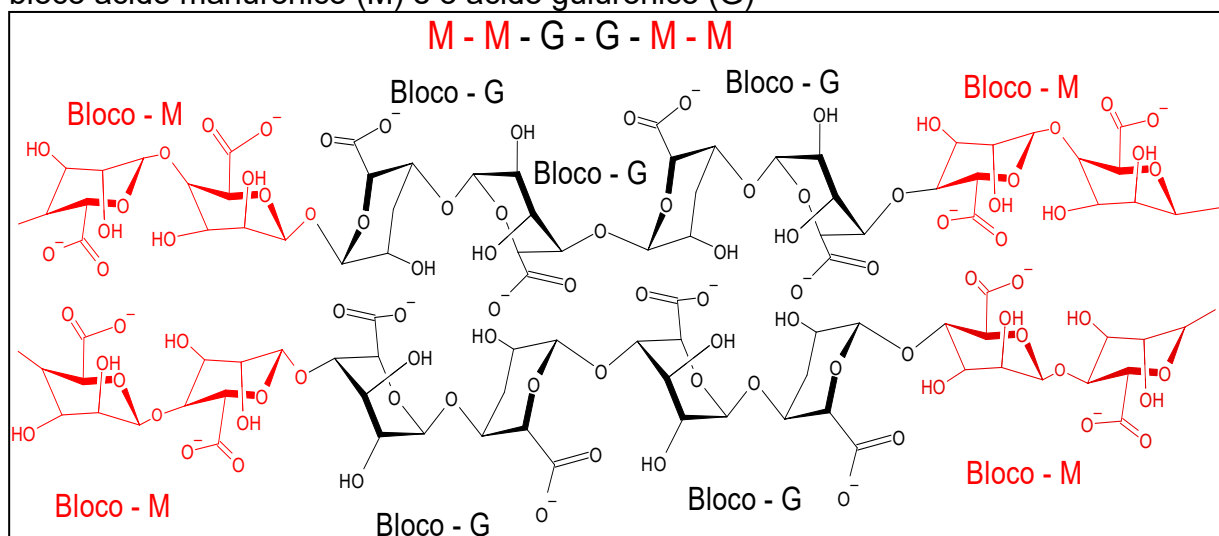
Assim, as propriedades de mercerização e regeneração possibilita a utilização da celulose de diferentes formas, tais como a formação de blendas (adição de outro polímero) e compósitos (adição de óxidos metálicos, sais inorgânicos, fármacos) e com diferentes estruturas, como: membranas, filmes e esferas, em escala micro e manométricas.

No presente trabalho, utilizou-se celulose microcristalina para a produção dos materiais sorventes. A celulose microcristalina pode ser obtida a partir da celulose nativa por meio do branqueamento e tratamento ácido das fibras, que ocasionam a despolimerização das regiões amorfas resultando em um material cristalino de coloração branca formado por partículas de tamanho 10 a 50  $\mu\text{m}$  de diâmetro (Bangar *et al.* 2023).

### 3.2.2.2 Alginato de sódio

O alginato de sódio é polissacarídeo copolímero extraído de algas marrons e possui estrutura linear formado por unidades do ácido manurônico (M) e o ácido gulurônico (G), conectados pelas ligações glicosídicas do tipo (1-4) (Müller *et al.* 2011; Rhimi *et al.* 2022; Roquero *et al.* 2022). Os autores ainda indicam que as cadeias poliméricas do alginato de sódio são formadas pelos arranjos MM, GG e MG de forma aleatória. Na Figura 6, estão as representações estruturais do alginato de sódio.

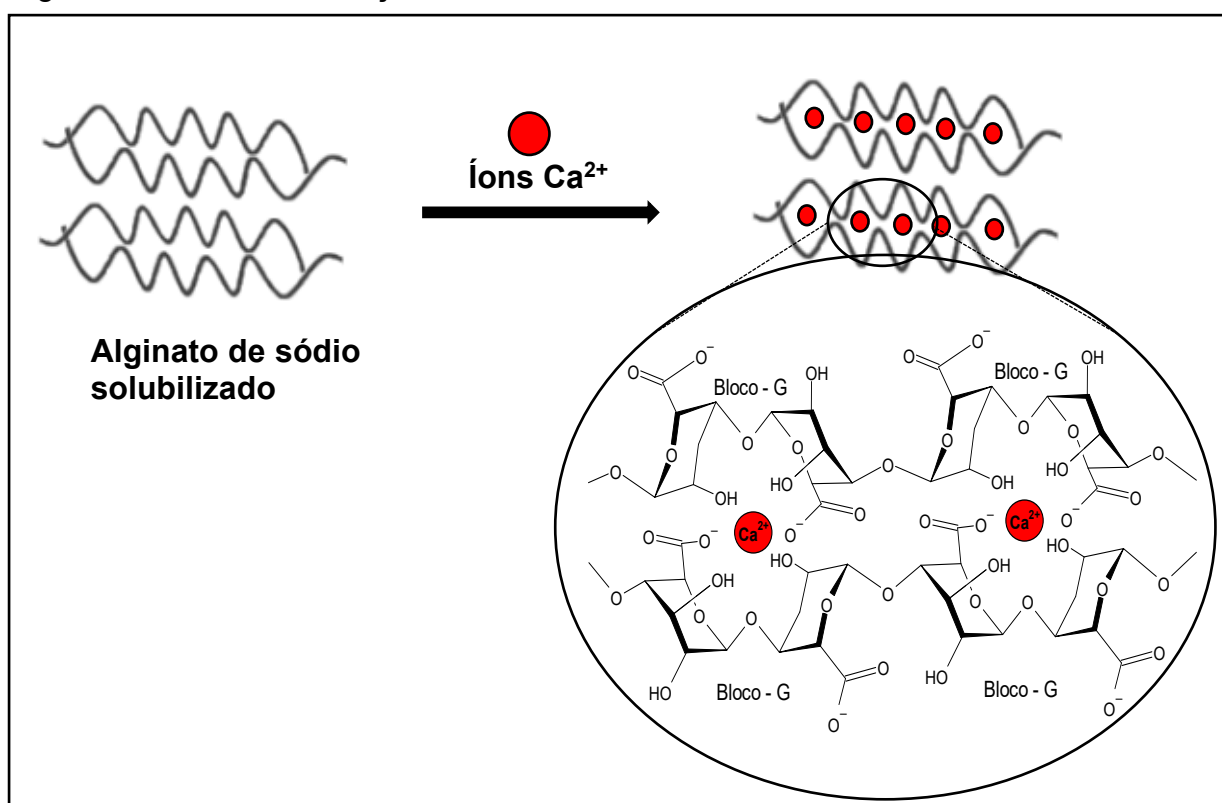
**Figura 6** – Representação estrutural do alginato de sódio formado pelo bloco ácido manurônico (M) e o ácido gulurônico (G)



Fonte: O próprio autor (2024)

A reticulação física de alginato de sódio acontece com a entrada do cátion divalente na rede polimérica interagindo com os grupos funcionais de cargas negativas presentes na estrutura, configurada como *egg-box* (estrutura polimérica representada pela caixa e os íons de  $\text{Ca}^{2+}$  os ovos) (DIAS, 2020). O mecanismo está ilustrado na Figura 7.

**Figura 7** – Representação estrutural da reticulação dos grupos G do alginato de sódio em soluções com  $\text{Ca}^{2+}$



Fonte: O próprio autor (2024)

Os grupos funcionais ( $-\text{COO}^-$  e  $-\text{OH}$ ) dispostos nos blocos GG na estrutura do alginato de sódio solubilizado interagem com cátions bivalentes e trivalentes acarretando uma modificação estrutural formando uma rede tridimensional e transição de fase sólido/gel (Schafranski, 2019; Costa, 2021; Roquero *et al.* 2022). A literatura indica que a modificação estrutural do alginato de sódio é conhecida por reticulação ou gelificação iônica, e os íons mais utilizados são os cátions  $\text{Ca}^{2+}$  (Schafranski, 2019; Costa, 2021; Roquero *et al.* 2022).

De acordo Schafranski (2019) e Costa (2021) o mecanismo de reticulação acontece de forma rápida no instante em que a gota da solução de alginato de sódio entra em contato com a solução salina. A propriedade de reticulação do alginato possibilita a incorporação de fármacos ou óxidos para a produção de

cápsulas, além de ser empregado como espessante e gelificantes nas áreas indústrias de alimentos, farmacológica e cosméticas.

Na área de tratamento de efluente, o alginato de sódio é bastante utilizado na produção de sorvente para sorção de metais e corantes presentes em efluentes oriundos de descartes industriais por ser de baixo custo, apresentar propriedades de biodegradabilidade e não apresentam toxicidade aos seres humanos, (SCHAFRANSKI, 2019; COSTA, 2021).

## 4 METODOLOGIA

Para resolução das hipóteses levantadas e dos objetivos descritos, a metodologia foi organizada em etapas referentes a produção dos materiais, ensaios físicos e químicos, caracterizações e ensaios de sorção/dessorção e sorção competitiva.

### 4.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Foram utilizados para a produção das esferas Alginato de sódio (Dinâmica), celulose microcristalina (Synth), NaOH (Synth), cloreto de cálcio anidro ( $\text{CaCl}_2$ ) (Dinâmica); ureia ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ) (Synth) e ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) (Synth).

Para produção das nanopartículas de MAG foram utilizados, os sais sulfato ferroso heptahidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) (Synth) e cloreto férrico hexahidratado ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (Biontec), hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) (Synth), álcool metílico ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) (Dinâmica) e gás nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) 5.0 analítico.

Para os testes de sorção, foram empregados os seguintes reagentes, nitrato de cádmio tetra hidratado  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Inlab), nitrato de níquel hexahidratado  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Dinâmica); nitrato de cálcio tetra hidratado ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) e ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) (Vetec). Nos ensaios para determinação de  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  utilizou-se o sal de Cloreto de potássio (KCl) (Biotec).

Todos os reagentes utilizados neste trabalho possuem grau analítico.

### 4.2 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA

Para a produção das nanopartículas de MAG, adotou-se o método de co-precipitação adaptado de Souza (2011), utilizando sais de ferro II e III e  $\text{NH}_4\text{OH}$  como agente precipitante, em temperatura de  $25^\circ\text{C}$ . Inicialmente foram preparadas as soluções de íons ferro ( $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ), seguindo a proporção de 1:2 mols utilizando 50 mL de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  de ( $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ) e 50 mL de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  de ( $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ ) respectivamente.

Após solubilização dos sais de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  em água destilada, as soluções foram transferidas e misturadas em um balão de fundo chato de 3 bocas com fluxo de  $\text{N}_2$  sob agitação magnética de 50 rpm por 30 minutos. Em seguida,

adicionou-se de uma única vez 34 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) na mistura e manteve-se agitação magnética por mais 40 minutos, ainda em  $\text{N}_2$ , para garantir a formação de MAG.

O precipitado formado foi transferido para um béquer, isolado do sobrenadante por decantação utilizando um imã e lavado por 5 vezes com  $\text{CH}_3\text{OH}$  para total remoção da base. Após lavagem, o nanomaterial seguiu para incorporação nos polímeros e uma alíquota de aproximadamente 0,25 g foi encaminhado para secagem em  $45^\circ\text{C}$  por 90 minutos e reservado para análises de caracterização.

### 4.3 PRODUÇÃO DAS ESFERAS SORVENTES

Foram preparadas 6 esferas utilizando soluções dos biopolímeros e as nanopartículas de MAG, para verificar e comparar os efeitos do óxido na estrutura dos materiais e no processo de sorção. Na Tabela 2, estão apresentadas as composições das seis esferas e a quantidade dos materiais em porcentagem.

**Tabela 2** – Composição das esferas produzidas

Amostra	Celulose Microcristalina (g)	Alginato de sódio (g)	Magnetita (g)
CEL	3	-	-
CEL/MAG	3	-	0,9
ALG	-	3	-
ALG/MAG	-	3	0,9
CEL/ALG	3	3	-
CEL/ALG/MAG	1,5	1,5	0,9

Fonte: O próprio autor (2024)

As soluções dos biopolímeros na concentração de 3% (m/v) foram preparadas pesando 3 g do soluto (celulose microcristalina ou alginato de sódio) para cada 100 mL de solução do solvente. Os preparos das esferas estão indicados nas seções 4.3.1; 4.3.2; 4.3.3 e 4.3.4 a seguir.

#### 4.3.1 Produção das Esferas CEL e CEL/MAG

A metodologia de dissolução da celulose microcristalina foi com base em Kaco *et al.* (2017) com adaptações. Foram solubilizados 3 g da celulose microcristalina em 100 mL de solvente  $\text{NaOH/Ureia/H}_2\text{O}$  (7%/12%/81% m/v) sob agitação magnética à 60 rpm por 30 minutos com o auxílio de um banho de gelo e

posteriormente, armazenada no congelador à  $-5^{\circ}\text{C}$  por 20 horas. Em seguida, retirou-se a celulose microcristalina solubilizada do congelador e aguardou o descongelamento completo até a temperatura ambiente para produção das esferas, com base na metodologia de Kaco *et al.* (2017), com adaptações.

As esferas de código CEL foram produzidas com auxílio de uma bomba peristáltica (modelo BP600, com 3 canais) gotejando a celulose microcristalina dissolvida em uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10% (v/v), mantendo uma altura de 2 cm, na velocidade de  $25 \text{ mL min}^{-1}$ .

Após gotejamento, as esferas permaneceram em repouso por 15 min na solução ácida para garantir a regeneração do biopolímero. Em seguida, as esferas foram lavadas com água destilada até atingirem o pH 7 e seguidas para secagem em  $45^{\circ}\text{C}$  por 24 horas.

Para confecção das esferas CEL/MAG, adicionou-se uma dispersão de 30% (em relação à massa da celulose) da MAG na solução de celulose microcristalina dissolvida e a mistura seguiu sob agitação magnética por 30 minutos para uma total homogeneidade e então gotejadas na solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e repetido os procedimentos indicados anteriormente.

#### 4.3.2 Produção das Esferas ALG e ALG/MAG

Em primeiro momento, foi realizado o preparo da solução alginato de sódio, dissolvendo o biopolímero em água destilada sob agitação por 12 horas. O preparo das esferas com alginato de sódio foram realizadas com base na metodologia de Boukhalf *et al.*, (2021), com adaptações. As esferas com código ALG foram produzidas por gotejamento com auxílio da bomba peristáltica da solução de alginato de sódio em uma solução de  $\text{CaCl}_2$  3% (m/v), mantendo a altura de 2 cm (entre o canal de gotejamento e a solução), agitação magnética de 30 rpm e velocidade de  $25 \text{ mL min}^{-1}$ .

As esferas formadas foram mantidas na solução de  $\text{CaCl}_2$  por 24 horas para garantir a completa reticulação e então lavadas várias vezes com água destilada para remoção de resíduos e secas em  $45^{\circ}\text{C}$  por 24 horas na estufa.

Para produção das esferas ALG/MAG, foi incorporado na solução de alginato de sódio dissolvido uma dispersão de 30% (em relação à massa do alginato) de MAG sob agitação magnética até a homogeneização completa (cerca de 30

minutos) do sistema. Em seguida, a mistura também foi gotejada em  $\text{CaCl}_2$  3% (m/v) e repetido os mesmos procedimentos de repouso, lavagem e secagem indicadas no preparo das esferas ALG.

#### 4.3.3 Produção das Esferas CEL/ALG e CEL/ALGMAG

Para produção das esferas CEL/ALG, misturou-se as soluções de celulose microcristalina (3%) e alginato de sódio (3%) na proporção de 50/50% (v/v) sob agitação magnética em 60 rpm por 60 minutos. Em seguida, a mistura foi gotejada com a bomba peristáltica em uma solução de  $\text{CaCl}_2$  3% (m/v) na altura de 2 cm e velocidade de  $25 \text{ mL min}^{-1}$ . As esferas formadas permaneceram na solução de  $\text{CaCl}_2$  por 24 horas para assegurar a reticulação e seguidamente lavadas com água destiladas até pH 7 e encaminhadas para estufa em  $45^\circ\text{C}$  por 24 horas.

E as esferas CEL/ALG/MAG foram preparadas adicionando uma dispersão de 30% (com relação à massa dos biopolímeros) de MAG na mistura dos polímeros sob agitação magnética por 60 minutos em 60 rpm. A mistura foi gotejada em  $\text{CaCl}_2$  3% (m/v) e mantidas em repouso na solução por 24 horas, lavadas com água destilada até pH 7 e secas por 24 horas em  $45^\circ\text{C}$  na estufa.

### 4.4 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DOS MATERIAIS UTILIZADOS NA PRODUÇÃO DAS ESFERAS

#### 4.4.1 Microscopia Óptica

Para a reconhecimento superficial das esferas produzidas, utilizou-se um microscópio ótico – Hund, com capacidade de ampliação de 50 a 500 vezes da imagem original. As imagens das esferas foram realizadas em diferentes momentos (após preparo e secas) para determinação do diâmetro.

#### 4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para determinação da morfologia das esferas, utilizou-se o microscópio FEI (modelo quanta 200) do Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise (LMEM) da Universidade Estadual de Londrina - UEL. As imagens das

esferas inteiras foram realizadas nas ampliações de 150 e 5000x e escala de 1 mm e 20  $\mu\text{m}$ . As seis esferas foram intumescidas para a realização dos cortes transversais com auxílio de um estilete e as imagens foram realizadas com ampliações de 5000x e 20  $\mu\text{m}$ .

#### 4.4.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier de Reflectância Total Atenuada (FTIR-ATR)

A técnica de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier de Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR) permite o reconhecimento dos compostos moleculares no âmbito de sua estrutura química. O princípio do FTIR-ATR consiste-se na incidência de radiação na região do infravermelho na superfície das amostras, uma quantidade de energia irradiada é absorvida pelas ligações químicas ocasionando vibrações características e possibilitando o reconhecimento dos grupos funcionais. A outra parte da energia que não interagiu com a amostra é medida pelo equipamento e transformados em espectros que relacionam a energia absorvida/transmitida pelas moléculas com as vibrações das ligações químicas em números de onda entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  e  $400\text{ cm}^{-1}$ .

Desse modo, as seis esferas maceradas, as nanopartículas de MAG secas e os polímeros em pó (celulose microcristalina e alginato de sódio) e as esferas utilizadas no processo de sorção/dessorção foram submetidos as análises de FTIR-ATR. Utilizou-se o espectrofotômetro da marca Shimadzu e modelo IR PRESTIGE-21, com faixa espectral de  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ , resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , 16 varreduras e laser de He-Ne com sistema óptico composto por feixe único do Laboratório de Química e Prebiótica (LQP) da UEL.

#### 4.4.4 Difração de Raios-X (DRX)

Uma segunda técnica de caracterização muito utilizada na área de materiais refere-se à Difração de Raios-X (DRX). A técnica de DRX permite o reconhecimento das fases cristalinas (e seus respectivos planos cristalinos) das amostras de acordo com a difração dos raios-X incididos na amostra. Os compostos moleculares e iônicos são formados por arranjo de átomos em sua estrutura que interagem com os raios-X incididos ocasionando seu desvio no plano e difração em

determinados ângulos.

O equipamento realiza a decodificação do empalhamento dos raios pela amostra e gera um difratograma formado por picos cristalinos em função dos ângulos de difratados que permitem o reconhecimento dos planos cristalográficos e a organização estrutural dos materiais cristalinos, semicristalinos ou de baixa cristalinidade (amorfo).

De modo a obter informações sobre o comportamento cristalino dos materiais produzidos neste trabalho, as seis esferas maceradas, as nanopartículas de MAG secas e os biopolímeros celulose microcristalina e alginato de sódio em pó foram submetidas à determinação da cristalinidade utilizando um difratômetro de raios-X (PANanalytical, X'Pert PRO) pertencente ao Laboratório de Análises de Raios-X (LABDRX) da UEL. Para as análises foram utilizados um detector de xenônio (Xe), e varredura de  $2\theta$  no intervalo dos ângulos de 2 a  $60^\circ$ , com passo angular de  $0,05^\circ$  e tempo de 2 segundos.

O índice de cristalinidade (IC) das esferas CEL, CEL/MAG e da CM foram obtidos com base nos dados apresentados no difratograma de Raios-X resultantes, utilizando a Equação 2 de Segal *et al.* (1959).

$$IC (\%) = \left( \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \right) * 100 \quad (2)$$

Em que  $I_{002}$  é o valor referente ao sinal do pico cristalino (próximo à região de  $22,3 2\theta$ ) e  $I_{am}$  é o valor referente ao sinal do halo amorfo (próximo à região de  $18,3 2\theta$ ) (SEGAL *et al.* 1959). Para calcular o tamanho médio do cristalito das partículas de MAG, tomou-se como base a Equação 3 de Scherer.

$$D = \frac{k * \lambda}{\beta * \cos(\theta)} \quad (3)$$

Em que  $D$  é o diâmetro médio do cristalino,  $k$  a constante relacionado ao formato da partícula com valor de 0,9; o valor de  $\lambda$  refere-se ao comprimento de onda eletromagnética do equipamento no valor de 0,15418 nm para a fonte  $\text{CuK}\alpha$  utilizada;  $\beta$  (FWHM) se refere ao valor da largura do pico a meia altura em  $2\theta$  e  $\theta$  refere-se ao ângulo de Bragg. Os parâmetros  $\beta$  e  $\theta$  possuem unidades em radianos.

#### 4.4.5 Determinação da Área Superficial, Tamanho e Volume dos Poros por Fisissorção de Nitrogênio

Foram realizadas análises de fisissorção de nitrogênio para todas as esferas preparadas no equipamento Autosorb-Quantachrome NOVA 1200e (Surface Area & Poro Size Analyzer) localizado no laboratório do programa de pós-graduação em Química da UEL. Com base nos valores de pressão e volume do gás adsorvido, empregou-se o modelo matemático de Brunauer; Emmett; Teller (BET) para determinar a área superficial, tamanho e volume específico de poros das esferas (Brunauer; Emmett; Teller, 1938).

Quanto ao procedimento de preparo das amostras, as esferas foram secas em 100°C por 4 horas na estufa e mais 2 horas a 120°C sob vácuo no equipamento para garantia da secagem completa e então submetidas à fisissorção de N<sub>2</sub>.

### 4.5 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

#### 4.5.1 Ensaio de Intumescimento (INT)

Após os preparos indicados anteriormente na seção 4.3, as esferas foram submetidas aos ensaios de intumescimento (INT), a partir de adaptações do procedimento realizado por Ata *et al.* (2020). As esferas foram secas em 45°C por 24 horas, pesadas (0,5 g (M<sub>1</sub>)) e adicionadas em tubos de acrílicos adaptados (fundo substituído por rede de nylon). O sistema (esferas/tubo tampados) foram imergidos em um recipiente com 100 mL de água destilada e mantidas sob repouso.

A cinética de INT foi realizada por 8 horas consecutivas pesando a massa das esferas intumescidas (M<sub>2</sub>) após 30; 60; 90; 120; 150; 180; 210; 240; 300; 360; 420; 480 e 1440 minutos. O procedimento foi realizado em triplicada e o INT calculado utilizando a Equação 4, a seguir.

$$INT(\%) = \left( \frac{M_2 - M_1}{M_1} \right) * 100 \quad (4)$$

#### 4.5.2 Ensaio de Solubilidade (S)

Os ensaios de solubilidade (S) foram realizados com base no trabalho de Irissin-Mangata *et al.* (2001). As esferas foram secas em 45°C por 24 horas e pesadas (0,5 g (M<sub>3</sub>)) em tubos acrílicos adaptados, imergidas em recipientes com 100 mL de água destilada e armazenadas por 24 horas em repouso na temperatura de 25°C. As esferas intumescidas foram secas em 45°C por 24 horas e pesadas novamente (M<sub>4</sub>). O procedimento também foi realizado em triplicata e a S foi calculado utilizando a Equação 5.

$$S(\%) = \left( \frac{M_3 - M_4}{M_3} \right) * 100 \quad (5)$$

#### 4.5.3 Determinação do pH do Ponto de Carga Zero (pH<sub>PCZ</sub>)

Para determinação da carga superficial das esferas produzidas, foram realizadas análises de pH no ponto de carga zero (pH<sub>PCZ</sub>) pela técnica de adição em cloreto de potássio (KCl) com base na metodologia de Batista (2022). Foram adicionados 0,10 g das esferas em um recipiente com 10 mL de água destilada e 0,10 g em um segundo recipiente com 10 mL de KCl (1 mol L<sup>-1</sup>).

Após 24 horas das esferas imergidas nas soluções, foram realizadas as medidas do pH das amostras armazenadas em água destilada e das amostras na solução com KCl. Os valores do pH<sub>PCZ</sub> das esferas foram calculados com base na Equação 6.

$$pH_{PCZ} = (2 * pH(KCl)) - pH(H_2O) \quad (6)$$

#### 4.6 ANÁLISES ESTATÍSTICA

Para a análise estatística dos dados utilizou-se o teste de Análise de Variância (ANOVA) e testes de comparações múltiplas (TUKEY), adotando o nível de 95% de confiança (p < 0,05) (Devore, 2015).

#### 4.7 QUANTIFICAÇÃO DOS ÍONS METÁLICOS

Foram preparadas soluções estoque de Cd<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup> com

concentrações de (0,09 mmol L<sup>-1</sup>), utilizando os sais de Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O e Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O solubilizados em Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0,1 mol L<sup>-1</sup>). As soluções foram empregadas como efluente sintético para o estudo de sorção em batelada, realizado em tubos Falcon de 15 mL vedados, sob agitação e em triplicata, seguindo a metodologia com algumas modificações de Moreira; Souza; Oliveira, (2009).

As curvas de calibração foram construídas utilizando uma faixa de concentração entre 0,002 e 0,026 mmol L<sup>-1</sup> para o Cd<sup>2+</sup> e de 0,003 e 0,051 mmol L<sup>-1</sup> para o Ni<sup>2+</sup> e com a equação linear com valores de coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>) igual a 0,99 foi possível quantificar a concentração dos íons metálicos após o processo de sorção.

Os sobrenadantes foram analisados no Espectrômetro de Absorção Atômica com Chama (FAAS) da Shimadzu Corporation do modelo AA-6601F pertencente ao programa de Pós-Graduação em Química da UEL, usando gás de acetileno (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) com vazão de 1,0 L min<sup>-1</sup> para fomento da chama e lâmpada de deutério (D<sub>2</sub>) para correção de fundo. As informações das lâmpadas estão apresentadas na Tabela 3.

**Tabela 3** – Informações técnicas das lâmpadas utilizadas no FAAS para quantificação dos íons

Íons metálico	Comprimento de onda (nm)	Intensidade de corrente (mA)
Ni <sup>2+</sup>	232,00	De 10 a 400
Cd <sup>2+</sup>	228,80	De 8 a 100

*nm – nanômetros e mA – miliamperes*

**Fonte:** O próprio autor (2024)

#### 4.8 ESTUDOS DE SORÇÃO NÃO-COMPETITIVA

Nos ensaios de sorção em batelada foram estudados a massa das esferas; pH da solução, o tempo de contato entre sorvente/sorvato e a concentração inicial do adsorvato, com objetivo de determinar os melhores parâmetros para uma sorção eficiente.

##### 4.8.1 Dosagem do Sorvente

O efeito da dosagem dos sorventes na remoção dos íons metálicos (Cd<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup>) foram estudadas variando de 0,1 a 0,5 gramas das esferas. As diferentes

massas de sorventes foram pesadas em um tubo Falcon e adicionado 10 mL da solução do íon metálico ( $0,09 \text{ mmol L}^{-1}$ ). O sistema sorvente/sorvato seguiu sob agitação no homogeneizador de soluções (Phoenix Luferco – modelo AP32) em 30 rpm durante 8 horas, sem ajuste de pH e temperatura de  $20^\circ\text{C}$ .

Em seguida, as esferas foram retiradas do seio da solução com auxílio de uma espátula e um imã e o sobrenadante foi centrifugado, filtrado em filtros de  $0,22 \mu\text{m}$  e analisado no FAAS para quantificação da concentração do íon metálico em estudo. A eficiência de remoção (ER) foi calculada utilizando a Equação 7 e com base nos resultados, definiu-se quais foram as melhores esferas e suas respectivas massa de sorvente para as etapas seguintes (pH, cinética e isoterma).

$$ER (\%) = \left( \frac{([M]_i - [M]_{eq})}{[M]_i} \right) * 100 \quad (7)$$

O termo  $[M]_i$  é a concentração inicial do íon metálico de ( $0,09 \text{ mmol L}^{-1}$ ) e  $[M]_{eq}$ , refere-se à concentração em equilíbrio do íon metálico após processo de sorção em  $\text{mmol L}^{-1}$ , obtida por FAAS.

#### 4.8.2 Influência do pH da solução do sorvato

Definido as massas dos sorventes, o segundo parâmetro estudado foi efeito do pH inicial na sorção dos íons metálicos. Para isso, utilizou-se soluções de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  em uma faixa de pH entre 2 e 9. Para realizar os ajustes de pH, utilizou-se soluções de hidróxido de sódio (NaOH) ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) e ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) ( $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ).

Após 8 horas de agitação, as esferas foram separadas e então realizados as medidas do pH final do sobrenadante utilizando o Microprocessor pH Meter (Hanna Instruments – HI221). Posteriormente, o sobrenadante foi filtrado e a concentração residual quantificada no FAAS. A ER foi calculada pela Equação 7 e definido o melhor pH para as etapas de cinética e isoterma.

#### 4.8.3 Tempo de Contato e Cinética de Sorção

Após definição da massa de sorvente, ajuste do pH inicial da solução do íon metálico e concentração do sorvato de  $0,09 \text{ mmol L}^{-1}$ , os ensaios de sorção

foram realizados variando o tempo de contato entre sorvente/sorvato nos intervalos de tempos de 5, 10, 20, 30, 40, 60, 90, 120, 240, 360 e 480 minutos de homogeneização em temperatura de 20°C. Em seguida, os sobrenadantes foram filtrados e analisados no FAAS.

A ER dos sorventes em função dos diferentes tempos de contato foram calculados pela Equação 7. A capacidade sortiva ( $q_e$ ) dos sorvente CEL/ALG, CEL/ALG/MAG e ALG/MAG foram calculados utilizando a Equação 8.

$$q_e \text{ (mmol g}^{-1}\text{)} = \left( \frac{(C_i - C_{eq}) * vol_{sol}}{m_{adsorvente}} \right) \quad (8)$$

Em que  $C_i$  é a concentração inicial (mmol L<sup>-1</sup>) e  $C_{eq}$  é a concentração em equilíbrio (mmol L<sup>-1</sup>) do íon metálico em estudo,  $vol_{sol}$  consiste-se no volume da solução (0,01 L) e  $m_{sorvente}$  corresponde a massa em g do sorvente utilizado.

O estudo dos modelos cinéticos da reação pseudo-primeira ordem (PPO) (Equação 9) e pseudo-segunda ordem (PSO) (Equação 10) permitem o reconhecimento das interações entre sorvente/adsorvato que controlam o processo de sorção (Wang; Guo, 2020).

$$\text{Pseudo-primeira ordem (PPO)} = q_t = q_e (1 - e^{-k_1 * t}) \quad (9)$$

$$\text{Pseudo-segunda ordem (PSO)} = q_t = \frac{k_2 * q_e^2 * t}{1 + k_2 * q_e * t} \quad (10)$$

Sendo o valor de  $q_e$  a capacidade sortiva no equilíbrio (mmol g<sup>-1</sup>),  $q_t$  a capacidade sortiva (mmol g<sup>-1</sup>) no tempo  $t$ ,  $k_1$  e  $k_2$  são as constantes da taxa de sorção (g mmol<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) para PPO e PSO, respectivamente.

A difusão intra-partícula, apresentado na Equação 11 é um estudo complementar da cinética que auxilia a interpretação do processo de sorção, indicando o processo difusional do sorvato aos poros do sorvente.

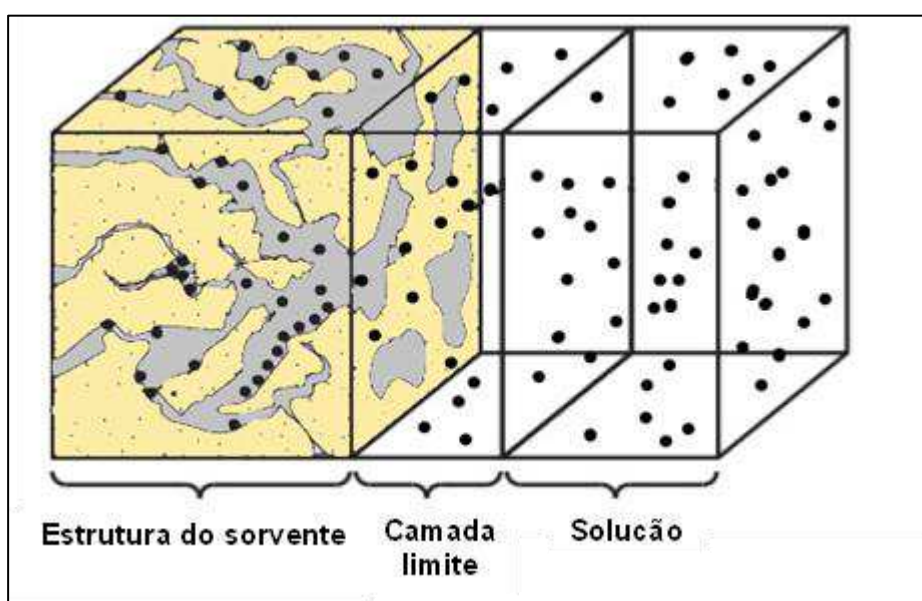
$$\text{Difusão intra-partícula} = q_t = K_{df} * t^{0,5} + C_{df} \quad (11)$$

Os valores de  $q_t$  corresponde a capacidade sortiva (mmol g<sup>-1</sup>) no tempo de  $t^{0,5}$  (min<sup>0,5</sup>),  $K_{df}$  (mmol g<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) corresponde ao coeficiente de difusão e  $C_{df}$  (mmol g<sup>-1</sup>) a constante de difusão. A constante  $C_{df}$  é de suma importância, pois indica

a espessura da camada limite que recobre a superfície do sorvente que exerce influência no processo de difusão.

A difusão acontece em 3 etapas: difusão do sorvato do seio da solução até a superfície do sorvente, a difusão intra-partícula do sorvato nos poros do sorvente e a ocupação dos sítios ativos do sorvente pelo sorvato (Weber; Morris, 1963; Góes *et al.* 2016; Li *et al.* 2020; Wang; Guo, 2020). O processo de difusão está ilustrado na Figura 8.

**Figura 8** - Representação das etapas do processo de difusão do sorvato



Fonte: Adaptado de Metcalf; Eddy (2016, p. 1203)

Em cada etapa da difusão é possível a plotagem dos segmentos de reta e a obtenção de diferentes valores de  $C_{df}$ . Na primeira etapa, para  $C_{df} = 0$  a difusão intra-partícula controla a taxa de difusão e para valores de  $C_{df}$  diferentes de 0, múltiplos fatores atuam e controlam o processo (Vidal *et al.* 2020; Wang; Guo, 2020). E ainda, de acordo com os autores mencionados, ao comparar os valores de  $C_{df}$  da primeira e segunda etapa, é possível definir qual fenômeno é predominante no controle do processo de difusão.

#### 4.8.4 Isotermas de Sorção Não-Competitiva

Para construção das isotermas de sorção não-competitiva e conhecendo a massa do sorvente, pH da solução e tempo de contato, realizou-se os ensaios em diferentes concentrações iniciais entre 0,04 e 0,36 mmol L<sup>-1</sup> para o Cd<sup>2+</sup>

e de 0,09 e 0,68 mmol L<sup>-1</sup> para o Ni<sup>2+</sup>.

Após os ensaios de sorção os sobrenadantes foram filtrados e realizados as análises de quantificação dos íons residuais no FAAS. As esferas CEL/ALG, CEL/ALG/MAG e ALG/MAG utilizadas no ponto máximo da isoterma, foram secas em 45°C por 24 horas e encaminhadas para análise de FTIR-ATR.

As isotermas de equilíbrio de sorção são importantes para a determinação do tipo de interação (quimissorção ou/e fisissorção) entre sorvente e sorvato (Faria, 2021). Para essa finalidade de entender o mecanismo de sorção, foram utilizados os modelos de Langmuir e Freundlich. O modelo não linear da isoterma de Langmuir, está apresentada na Equação 12, em seguida.

$$q_e = \left( \frac{q_{max} * K_L * C_e}{1 + K_L * C_{eq}} \right) \quad (12)$$

O  $q_e$  é a capacidade sortiva no equilíbrio (mmol g<sup>-1</sup>),  $q_{max}$  é a capacidade sortiva máxima (mmol g<sup>-1</sup>),  $K_L$  corresponde à constante de equilíbrio (L mmol<sup>-1</sup>) de Langmuir e  $C_e$  refere-se à concentração em equilíbrio (mmol L<sup>-1</sup>) da solução contendo o íon metálico (LANGMUIR, 1918). A isoterma de Langmuir ainda possibilita calcular o parâmetro  $R_L$ , denominado de constante adimensional, utilizada como indicativo de sorção favorável, linear ou desfavorável (Foo; Hameed, 2010; Facchi, 2018, Alves *et al.* 2019). Os valores de  $R_L$  foram obtidos a partir da Equação 13.

$$R_L = \left( \frac{1}{1 + K_L * C_e} \right) \quad (13)$$

Para valores de  $R_L$  maiores que 1, o processo de sorção é desfavorável, para os valores de  $R_L$  entre 0 e 1 o processo de sorção ocorre de forma favorável e para  $R_L = 1$  a sorção acontece linearmente (Foo; Hameed, 2010; Facchi, 2018, Alves *et al.* 2019). O modelo não linear da isoterma de Freundlich é mostrada na Equação 14.

$$q_e = K_F * C_e^{1/n_F} \quad (14)$$

Em que o termo  $q_e$  também se refere à capacidade sortiva no equilíbrio (mmol g<sup>-1</sup>) e  $C_e$  à concentração em equilíbrio (mmol L<sup>-1</sup>). A constante de equilíbrio de Freundlich é indicada pelo termo  $K_F$  (L mmol<sup>-1</sup>) e o parâmetro  $n_F$  corresponde a heterogeneidade da superfície do sorvente (Freundlich, 1907).

#### 4.9 ESTUDOS DE DESSORÇÃO NÃO-COMPETITIVA

Para determinar o tempo necessário para o máximo de dessorção, realizou-se o estudo variando o tempo que as esferas contendo os íons metálicos permaneceram sob agitação na solução de  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . Em primeiro momento, as esferas foram submetidas a sorção de concentração máxima do íon metálico ( $0,36 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $0,68 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{Ni}^{2+}$ ) e após o tempo de 8 horas, os sobrenadantes foram coletados (para analisar no FASS) e adicionado 10 mL de  $\text{HNO}_3$  ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) +  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ), no tubo Falcon contendo o sorvente.

A agitação foi realizada em um homogeneizador de solução à  $22^\circ\text{C}$  e nos tempos de 1, 2, 4, 6, e 8 horas de experimento, foram coletados 2 mL de solução e preenchido sequentemente 2 mL de  $\text{HNO}_3$  +  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , ambos  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Os ensaios foram realizados em triplicata e as soluções foram quantificadas no FAAS.

Após definição do tempo de agitação, foram realizados ensaios de dessorção variando a concentração de  $\text{HNO}_3$  de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , ambas soluções preparadas em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . Nos tubos Falcons contendo as esferas carregadas com os íons metálicos foram adicionados 10 mL de  $\text{HNO}_3$  em diferentes concentrações e o sistema seguiu sob agitação no tempo determinado à  $22^\circ\text{C}$ . Os ensaios foram realizados em triplicata e após o tempo indicado, o sobrenadante foi separado, filtrado e quantificado pela técnica de FAAS. As esferas foram secas após o processo dessorção e analisadas no FTIR-ATR, para obtenção de informações sobre o mecanismo de sorção.

#### 4.10 ESTUDOS DE SORÇÃO COMPETITIVA

Para estudar o efeito da propriedade magnética da MAG no processo de sorção, realizou-se os estudos da sorção competitiva em diferentes concentrações dos íons metálicos. Na Tabela 4, estão apresentadas as concentrações dos íons metálicos em  $\text{mmol L}^{-1}$ , por ser uma sorção competitiva, optamos em apresentar os valores em quantidade de matéria, para as concentrações dos íons metálicos serem equivalentes.

**Tabela 4** – Relação das concentrações dos íons metálicos Cd<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup> utilizadas no ensaio de sorção competitiva

Concentração inicial de Cd <sup>2+</sup> em mg L <sup>-1</sup>	Concentração inicial de Ni <sup>2+</sup> em mg L <sup>-1</sup>	Concentração em mmol L <sup>-1</sup>
3,20	1,67	0,03
6,38	3,30	0,06
9,57	5,00	0,09
12,76	6,60	0,11
15,96	8,33	0,14
19,15	10,00	0,17
22,34	11,66	0,20
25,53	13,33	0,23

**Fonte:** O próprio autor (2024)

Preparou-se uma solução estoque de 0,46 mmol L<sup>-1</sup> e realizado as diluições necessárias para os pontos da isoterma de 0,06; 0,12; 0,18; 0,22; 0,28; 0,34 e 0,40 mmol L<sup>-1</sup>. A massa das esferas CEL/ALG, CEL/ALG/MAG e ALG/MAG foram definidas 0,3, 0,4 e 0,5 g respectivamente, com base nos maiores valores de ER na sorção não-competitiva. Após as esferas serem pesadas nos tubos Falcons e adicionado 10 mL da solução com os íons e o sistema manteve-se sobre agitação por 240 minutos em temperatura de 22°C.

Após o procedimento de sorção, o sobrenadante foi separado das esferas, filtrado e submetido à análise no FAAS para quantificação dos íons presentes na solução. O experimento foi realizado em triplicada e as esferas foram secas e encaminhadas para as análises de FTIR-ATR.

De acordo com Santos (2019), é possível calcular a seletividade (Sel) dos sorventes na sorção competitiva com base na Equação 15 e o efeito das interações (EI) entre os íons no processo de sorção pela Equação 16.

$$Sel_{Cd} = \left( \frac{q_e^{Cd} / C_e^{Cd}}{q_e^{Ni} / C_e^{Ni}} \right) \quad (15)$$

$$EI = \left( \frac{q_e^{comp}}{q_e^{indiv}} \right) \quad (16)$$

Em que  $q_e^{Cd}$  e  $q_e^{Ni}$  referem-se aos valores de  $q_e$  máximo dos respectivos íons metálicos. Os termos  $C_e^{Cd}$  e  $C_e^{Ni}$  são os valores da concentração em equilíbrio no  $q_e$  máximo dos íons metálicos, Cd<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup>, respectivamente. Para valores de  $Sel_{Cd} < 1$ , o sorvente apresenta seletividade para os dois metais,  $Sel_{Cd} > 1$ ,

o sorvente possui seletividade maior para o  $\text{Cd}^{2+}$  e para o valor de  $\text{Sel}_{\text{Cd}} = 1$ , a sorção do  $\text{Cd}^{2+}$  não é influenciado pelo  $\text{Ni}^{2+}$  presente em solução (Santos, 2019).

Na Equação 16,  $q_e^{\text{comp}}$  refere-se ao valor de  $q_e$  dos íons na sorção competitiva e  $q_e^{\text{indiv}}$  refere-se ao valor da capacidade sortiva obtido a partir da sorção individual. Os valores de  $\text{EI} < 1$  indicam o efeito antagônico entre os íons presentes em solução,  $\text{EI} > 1$  representam o efeito sinérgico entre os íons e para valores de  $\text{EI} = 1$  não ocorre interações entre os íons (Santos, 2019).

É de suma importância mencionar que as esferas utilizadas após os ensaios preliminares de sorção (não-competitiva e competitiva), como também as soluções contendo os íons metálicos foram descartadas em galões de polietileno e encaminhados para empresas focadas em tratamento e recuperação de resíduos químicos. As esferas utilizadas nos ensaios Físico-Químicos e caracterizações foram descartadas em composteiras, pois não apresentam riscos para o meio ambientes.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

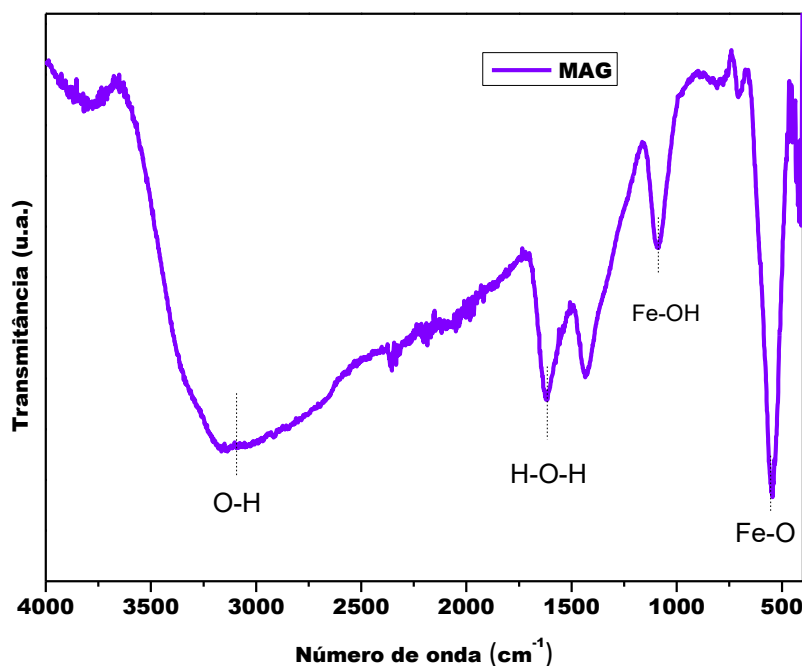
### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS UTILIZADOS NA PRODUÇÃO DAS ESFERAS

Empregou-se as técnicas de FTIR-ATR e DRX para caracterização dos biopolímeros celulose microcristalina, alginato de sódio e as nanopartículas de MAG.

#### 5.1.1 Caracterização dos Materiais por FTIR-ATR

O óxido obtido pela co-precipitação apresentou coloração preta e interagiu com o imã durante o processo de lavagem. Para o reconhecimento estrutural do óxido sintetizado, empregou-se a técnica de FTIR-ATR e o espectro obtido está apresentado na Figura 9.

**Figura 9** – Espectro de FTIR-ATR das nanopartículas de MAG.



FONTE: O próprio autor (2024)

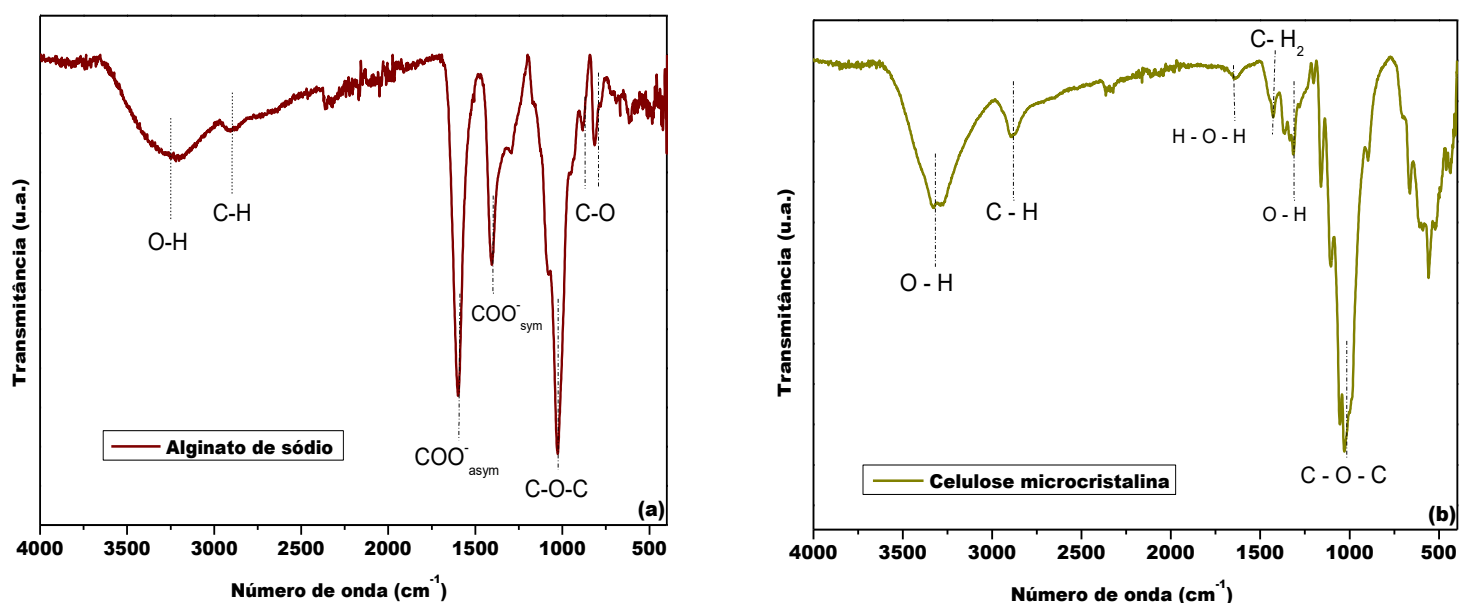
A banda observada em  $3176\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao estiramento da ligação O-H de hidroxilas presente na superfície da estrutura do óxido (Brito *et al.* 2019; Rahmayanti, 2020). Em  $1624\text{ cm}^{-1}$ , observa-se uma banda que confirmam as ligações de hidrogênio entre as moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  presente na estrutura do óxido

(Brito *et al.* 2019; Shen *et al.* 2022).

A banda identificada em  $1110\text{ cm}^{-1}$  pode ser resultado do estiramento das ligações O-H dos grupos hidroxilas ligadas ao ferro (Fe-OH) (Holland, 2014; Brito *et al.* 2019; Silva *et al.* 2020). De acordo com Brito *et al.* (2019) e Rahmayanti (2020), a banda intensa na região de  $541\text{ cm}^{-1}$  é característico da MAG, e pode ser atribuído ao estiramento da ligação Fe-O.

Os espectros do alginato de sódio (a) e celulose microcristalina (b) utilizados na produção das esferas podem ser observados na Figura 10.

**Figura 10** – Espectros de FTIR-ATR do alginato de sódio (a) e celulose microcristalina (b)



Fonte: O próprio autor (2024)

Na Figura 10 (a) o espectro referente ao alginato de sódio, a banda observada na região de  $3200\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento OH e em  $2905\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento C-H (Rhimi *et al.* 2022). As bandas observadas em  $1614\text{ cm}^{-1}$  e  $1420\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas às vibrações de alongamentos assimétricos e simétricos do agrupamento  $\text{COO}^-$ , respectivamente (Rhimi *et al.* 2022; Uysal *et al.* 2022). Ainda referente ao espectro da Figura 10 (a), uma banda observada em  $1025\text{ cm}^{-1}$  é atribuída aos estiramentos C-O-C característicos do anel piranose conforme apontam Rhimi *et al.* (2022). Os autores ainda indicam que as bandas observadas em  $873\text{ cm}^{-1}$  e  $814\text{ cm}^{-1}$  são referentes as vibrações de estiramento dos grupos C-O dos ácidos gulurônico e manurônico.

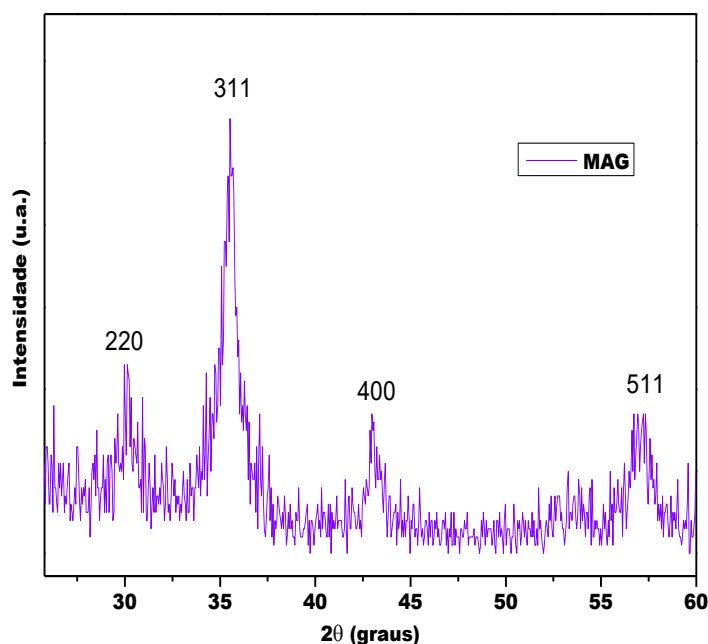
Referente ao espectro da celulose microcristalina apresentado na Figura 10 (b), observou-se uma banda na região de  $3300\text{ cm}^{-1}$  que pode ser atribuído ao estiramento dos grupos O-H envolvidos na interação de hidrogênio das cadeias da celulose (Jiang *et al.* 2017; Bouazzaoui; Habsaoui; Touhami, 2022). Em  $2888\text{ cm}^{-1}$  a banda observada pode ser atribuída ao estiramento do grupo C-H presentes na estrutura da celulose.

Notou-se uma pequena banda na região  $1642\text{ cm}^{-1}$  que pode ser indicativo do estiramento da ligação O-H de moléculas de água presente na estrutura da celulose (Yu *et al.* 2013; Jiang *et al.* 2017; Li *et al.* 2020). Atribuiu-se as bandas em  $1431\text{ cm}^{-1}$ ,  $1325\text{ cm}^{-1}$  e  $1044\text{ cm}^{-1}$  aos estiramentos da ligação C-H do grupo  $\text{CH}_2$  do anel da celulose, O-H e o estiramento da ligação C-O-C, respectivamente (Yu *et al.* 2013, Jiang *et al.* 2017).

### 5.1.2 Caracterização dos Materiais por DRX

O difratograma de raios-X da MAG e seus respectivos índices de Miller estão apresentados na Figura 11.

**Figura 11** – Difratograma da MAG sintetizada por co-precipitação

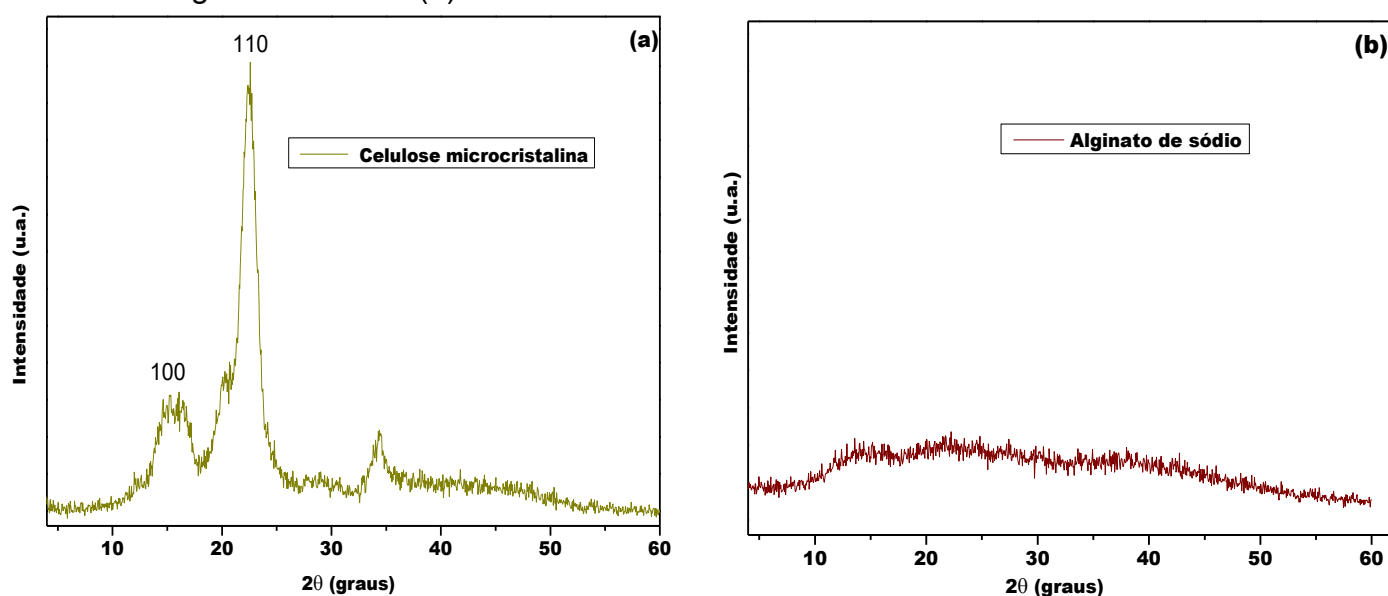


Fonte: O próprio autor (2024)

Com base em Faria (2021) e Holland (2014) pode-se afirmar que os picos observados em  $2\theta = 30,1^\circ$  (220);  $35,5^\circ$  (311);  $43^\circ$  (400) e  $57,1^\circ$  (511) são característicos da MAG. O tamanho médio dos cristalitos foi determinado pela equação de Scherrer (Equação 2) utilizando os valores dos picos observados no difratograma e obteve-se o valor de  $D = 8,1 \pm 0,4$  nm.

Os difratogramas (a) e (b) apresentados na Figura 12, são pertencentes a celulose microcristalina e alginato de sódio, respectivamente.

**Figura 12** – Difratogramas dos polímeros celulose microcristalina (a) e do alginato de sódio (b)



Fonte: O próprio autor (2024)

De acordo com os picos observados em  $2\theta = 15,8^\circ$  (100) e  $22,5^\circ$  (110) do difratograma da Figura 12 (a), a celulose microcristalina utilizada no preparo das esferas possui estrutura cristalina do tipo  $I_\beta$  (French, 2014; Cobo *et al.* 2017). Com base na equação de Segal o IC da celulose microcristalina foi de 84 %.

Na Figura 12 (b), no difratograma referente ao alginato de sódio, observou-se que o polímero utilizado na produção das esferas não apresentou picos de cristalinidade.

## 5.2 CARACTERIZAÇÕES DAS ESFERAS PRODUZIDAS

### 5.2.1 Caracterização Morfológica das Esferas

Todas as esferas produzidas pela técnica de gotejamento apresentaram características esféricas e uma incorporação homogênea das nanopartículas MAG nos polímeros.

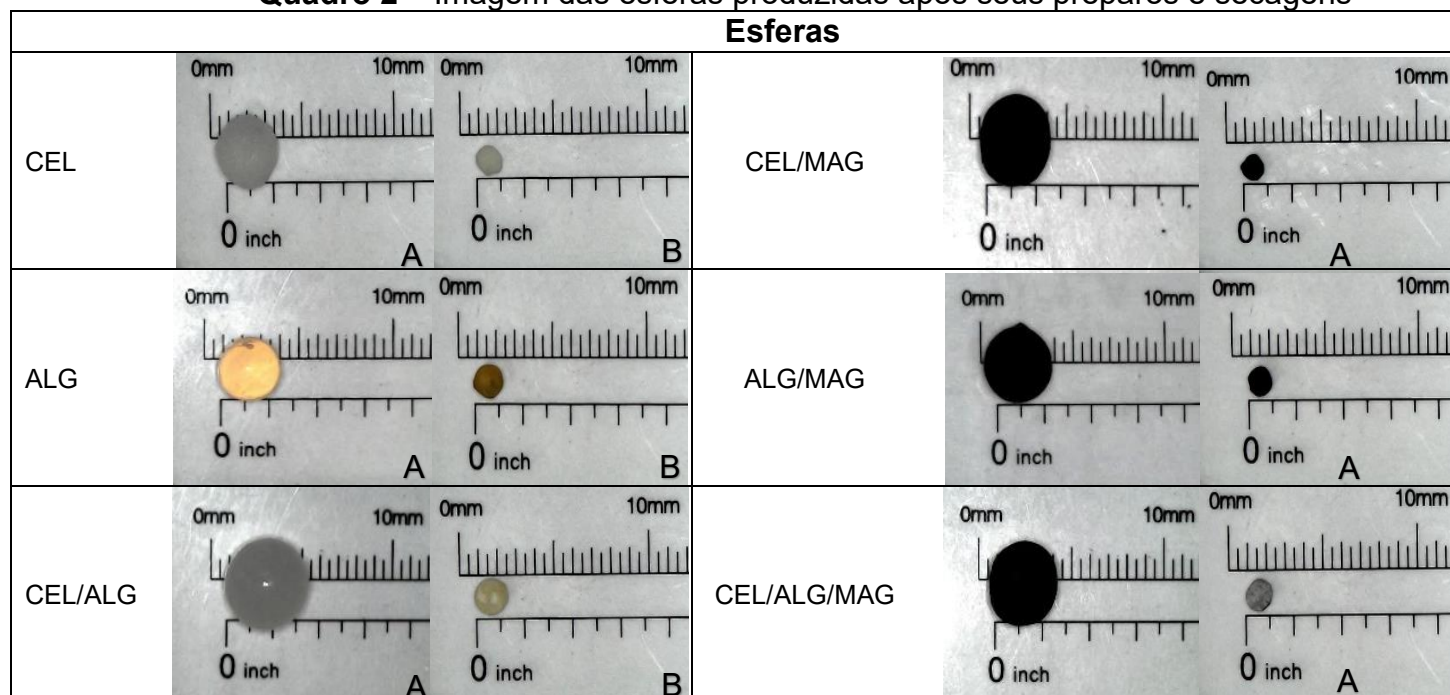
As esferas CEL/MAG, ALG/MAG e CEL/ALG/MAG interagiram com o campo magnético externo (ímã), indicando que as mesmas possuem propriedades magnéticas, conforme apresentado na Figura 13.

**Figura 13** - Interação das esferas ALG/MAG na presença de um campo magnético externo (ímã)



Fonte: O próprio autor (2024)

No Quadro 2, estão apresentadas as imagens das esferas após o procedimento de preparo (apresentados na seção 4.3) e após o processo de secagem.

**Quadro 2 – Imagem das esferas produzidas após seus preparos e secagens**

A – Esferas fotografadas após preparo e B – Esferas secas em 45°C por 24 h.

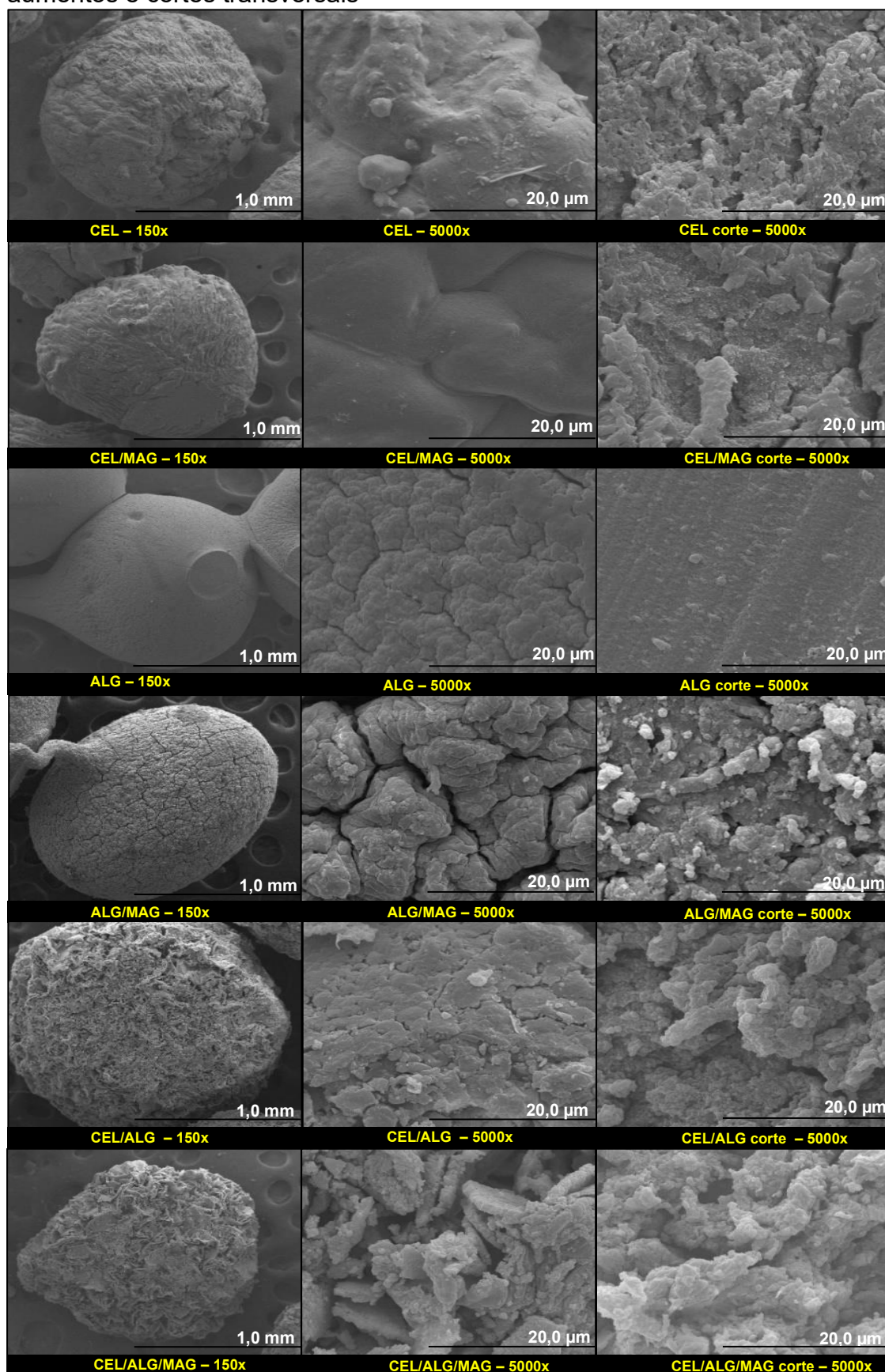
Fonte: O próprio autor (2024)

As esferas indicadas com a letra A foram fotografadas após seus respectivos preparos e possuem diâmetros próximos de 2,5 mm. As imagens indicadas com a letra B, foram fotografadas após o processo de secagem e as esferas apresentaram diâmetros próximos de 1,3 mm. A redução do diâmetro após o processo de secagem pode ser atribuída a perda de moléculas de água presentes na estrutura das esferas.

Em comparativo com os trabalhos de Alves *et al.* (2019); Li *et al.* (2020) e Boukhalifa *et al.* (2021) que utilizaram celulose, alginato de sódio e MAG em condições semelhantes ao presente trabalho, as esferas secas também apresentam diâmetros similares entre 1 e 2 mm.

As imagens que possibilitaram o reconhecimento da morfologia externa e interna pelos cortes transversais das esferas foram obtidas por MEV e estão apresentadas na Figuras 14.

**Figura 14** – Imagens de MEV das esferas com seus respectivos aumentos e cortes transversais



Fonte: O próprio autor (2024)

Conforme as imagens apresentadas na 1° coluna da Figura 14, observou-se que as esferas CEL, CEL/MAG, ALG e ALG/MAG possuem formato esférico e baixa rugosidade enquanto as amostras CEL/ALG e CEL/ALG/MAG apresentaram formatos irregulares e com maiores lacunas na superfície.

Para as esferas ALG e ALG/MAG notou-se a presença de pequenas caudas formadas durante o gotejamento da solução do biopolímero no  $\text{CaCl}_2$ , como também a formação de conexões (esfera/esfera) ocasionadas durante o processo de secagem (Bezerra; França; Marques, 2021).

Com base nas imagens apresentadas na 2° coluna da Figura 14, com ampliação de 5000x, verificou-se diferentes características superficiais das esferas produzidas. As esferas CEL possuem superfícies com aspecto rugoso e com pequenos aglomerados de celulose formados durante o processo de regeneração em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . As esferas CEL/MAG possuem superfícies lisas e rugas uniformes, sem a formação de aglomerados indicando que a incorporação da MAG influenciou no processo de regeneração da celulose.

Percebeu-se uma superfície rugosa e a presença de pequenas fissuras superficiais nas esferas ALG e ALG/MAG, que podem ser resultado da reticulação em  $\text{CaCl}_2$  ou o processo de secagem (Bezerra; França; Marques, 2021; Alanazi, *et al.* 2023). Notou-se ainda que as rachaduras superficiais das esferas ALG/MAG são maiores que nas esferas ALG, indicando que a possível reticulação adicional dos íons  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  após incorporação da MAG no biopolímero (Supramaniam *et al.* 2018; Bezerra; França; Marques, 2021).

Para as esferas CEL/ALG, ao ampliar 5000x observou-se uma superfície compacta e a presença de pequenas fissuras, diferente da esfera CEL/ALG/MAG que possui maiores irregularidades superficiais com a formação de lamelas e cavidades. A presença de fissuras e cavidades na estrutura de materiais sorventes favorecem o processo de sorção (Bouazzaoui; Habsaoui; Touhami 2022).

Com base nas imagens do corte transversal apresentadas na 3° coluna da Figura 14, o interior das esferas CEL possui uma superfície áspera e compacta e nas esferas CEL/MAG não foi observado formação de aglomerados, indicando que a MAG está bem distribuída na estrutura da celulose.

Dentre as seis esferas, somente as esferas ALG possui interior homogêneo com a superfície compacta e lisa, sem a formação de lamelas ou fissuras, apenas a formação de traços na matriz polimérica ocasionada pelo estilete durante o

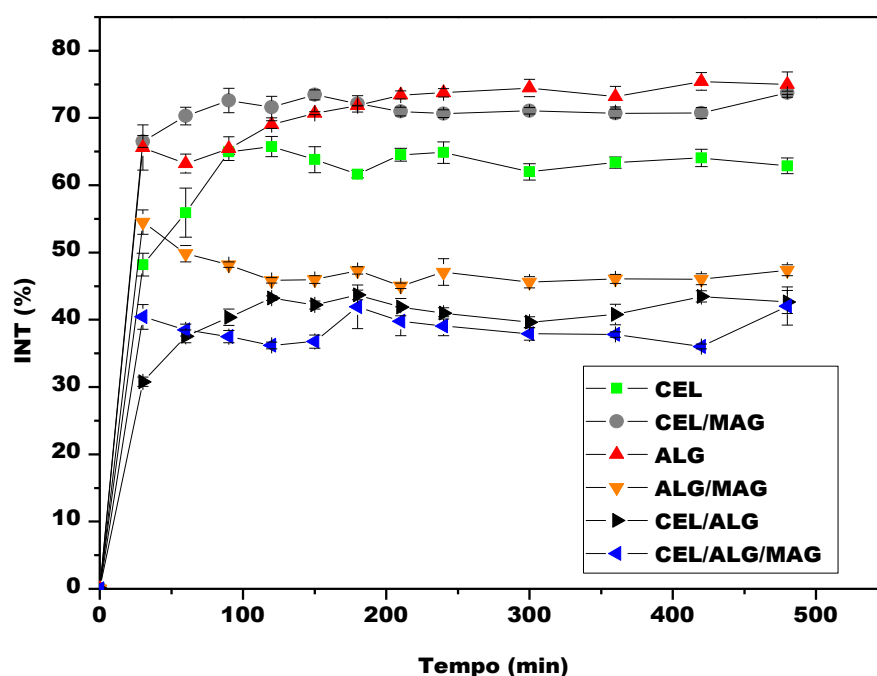
processo do corte. Tal observação se diferente das esferas ALG/MAG que ao incorporar a MAG, observou-se a presença de aglomerado indicativo que o óxido não está totalmente distribuído na estrutura polimérica do alginato.

E ao comparar o interno das esferas CEL/ALG e CEL/ALG/MAG, observou-se uma superfície rugosa e sem a formação de aglomerados, indicando que a afinidade dos materiais (celulose, alginato e MAG) misturados.

### 5.2.2 Propriedades de Intumescimento e Solubilidade das Esferas

É recorrente na literatura que a produção de esferas à base de polissacarídeos possui a capacidade de absorver grandes quantidade de água (Macedo, 2022; Roquero *et al.* 2022; Vuitik, 2023). Com base nisso, realizou-se ensaios de capacidade de INT para compreender como as cadeias poliméricas que formam as esferas se comportam submergidas em água. A Figura 15, indica a cinética de absorção de água das esferas produzidas em diferentes tempos.

**Figura 15** – Intumescimento das esferas em água destilada por 480 minutos em 25°C



Fonte: O próprio autor (2024)

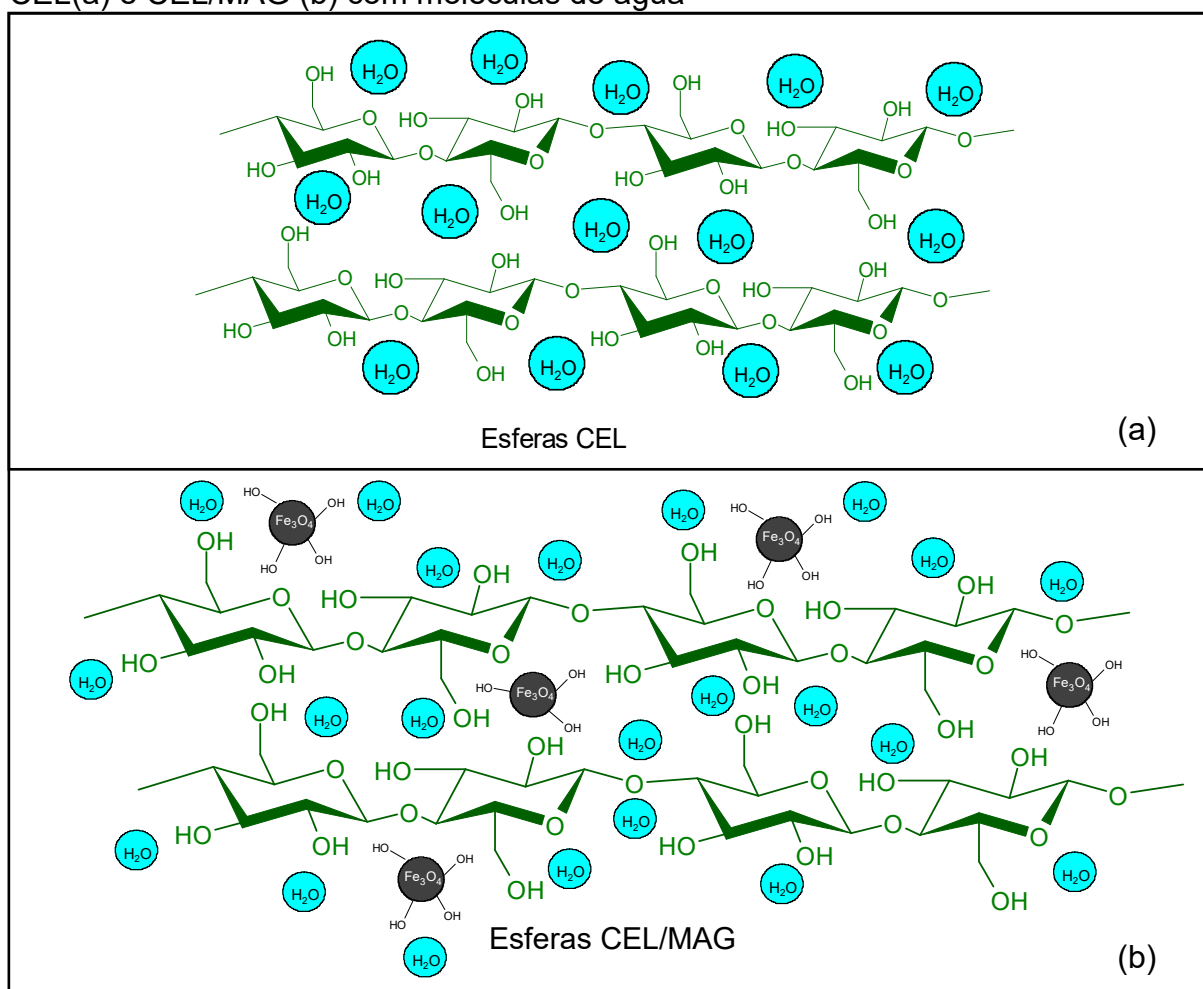
Pode-se observar que as esferas apresentaram INT menores que 100% e visivelmente não apresentam variação significativa no diâmetro comparando

o tamanho das esferas antes e após a realização dos ensaios de INT. Observou-se que a partir de 180 minutos todas as esferas atingiram o equilíbrio e não apresentaram variações significativas nos valores de INT.

As esferas com maior capacidade de absorção de água foram CEL/MAG, ALG e CEL com percentuais entre 60% e 75%. A capacidade de absorção de água que pode ser relacionada com a disponibilidade dos grupos hidrofílicos presentes na estrutura dos materiais interagirem com moléculas de água (Supramaniam *et al.* 2018).

Verificou-se que as esferas CEL/MAG possuem capacidade de INT maior que as esferas CEL. O aumento da capacidade de INT das esferas CEL/MAG pode ser atribuído a contribuição adicional do grupos OH superficiais da MAG interagirem com a água, conforme esquematizado na Figura 16.

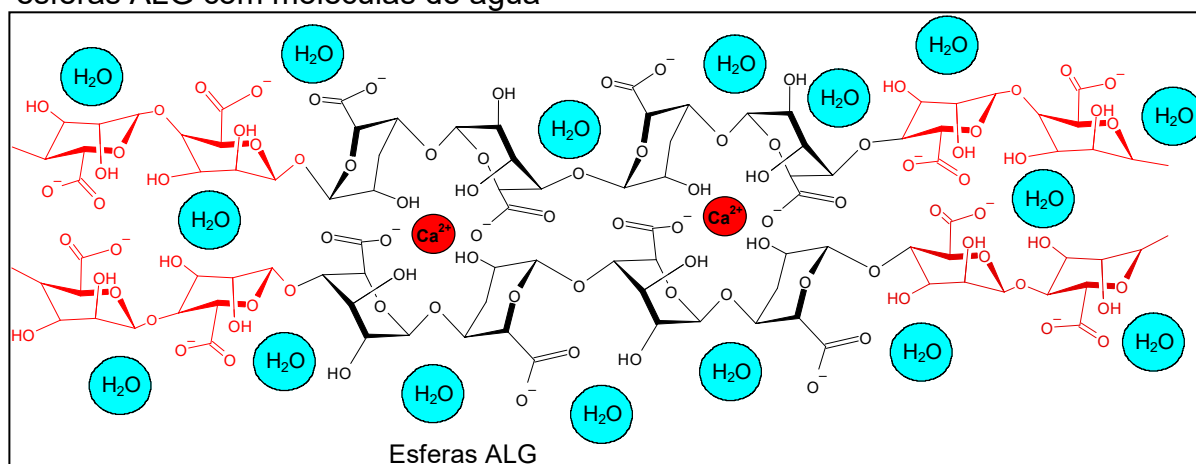
**Figura 16** – Representação das interações dos grupos OH das esferas CEL(a) e CEL/MAG (b) com moléculas de água



Fonte: O próprio autor (2024)

Referente as interações entre as esferas ALG com a água, sugere-se com base em Boukhalfa *et al.* (2021) que o mecanismo de interação acontece majoritariamente pelas hidroxilas do agrupamento M (manurônico), visto que as OH do agrupamento G (gulurônico) estão envolvidos na reticulação com  $\text{CaCl}_2$ , conforme apresentado na Figura 17.

**Figura 17** – Representação das interações dos grupos funcionais das esferas ALG com moléculas de água



Fonte: O próprio autor (2024)

Para as demais esferas ALG/MAG, CEL/ALG e CEL/ALGMAG, notou-se menores valores na capacidade de INT (entre 30 e 55%). Os autores Li *et al.* (2019) definem que o baixo INT pode ser relacionado com a mistura de materiais, resultando a formação de estruturas densas que dificultam a mobilidade de moléculas de água entre as cadeias poliméricas. No caso das esferas ALG/MAG e CEL/ALG/MAG, além da mistura dos materiais a reticulação adicional dos íons  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  favorece a redução da capacidade de INT. Quanto aos resultados dos ensaios de S, na Tabela 5 estão apresentados os valores obtidos.

**Tabela 5** – Resultados dos ensaios de solubilidade em água destilada em 22°C

Amostra	S - (%)
CEL	1,75 <sup>e</sup> ± 0,06
CEL/MAG	1,68 <sup>e</sup> ± 2,04
ALG	32,15 <sup>a</sup> ± 0,08
ALG/MAG	13,25 <sup>c</sup> ± 0,06
CEL/ALG	5,10 <sup>d</sup> ± 0,99
CEL/ALG/MAG	22,20 <sup>b</sup> ± 0,45

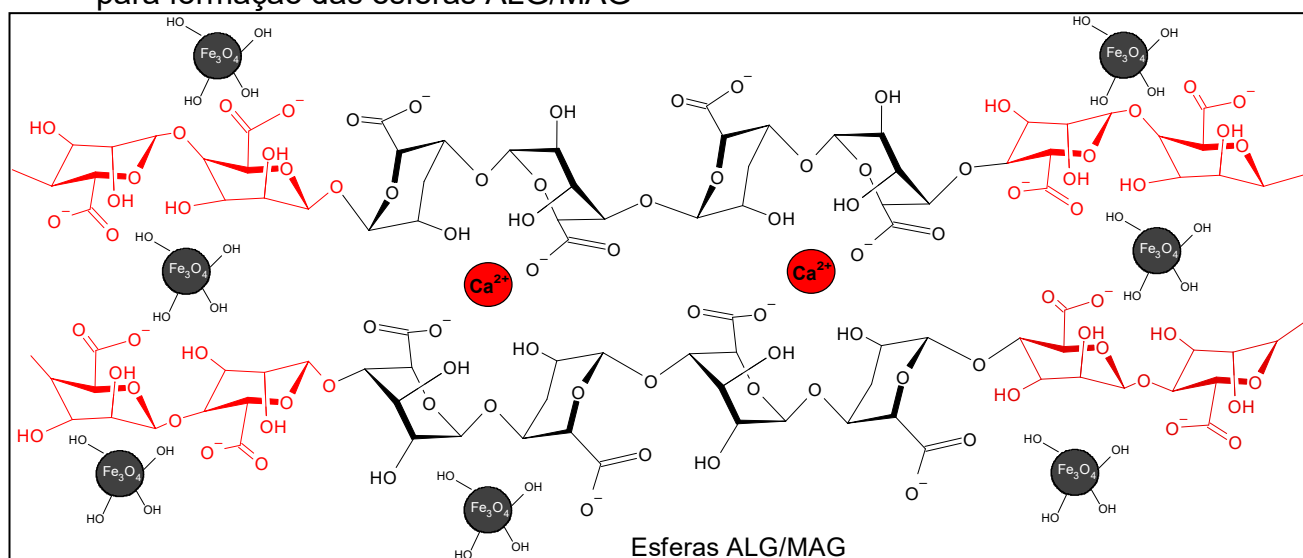
S – Solubilidade. Valores médios ± o desvio padrão. As letras sobrescritas na coluna referem-se às diferenças significativas ( $P < 0,05$ ) com base no teste de Tukey

Fonte: O próprio autor (2024)

Naturalmente o alginato de sódio é um biopolímero solúvel em água e devido essa propriedade, as esferas que contém alginato em sua composição apresentaram maiores valores de S comparados com as esferas CEL e CEL/MAG (a celulose microcristalina apresenta baixa solubilidade em água).

Observou-se que a adição de MAG nas esferas com alginato resultaram em menores valores de S ao comparar com esferas sem MAG. Essas observações podem ser explicadas pela reticulação adicional dos grupos  $\text{COO}^-$  do alginato proporcionada pelos íons  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  da MAG (Roquero *et al.* 2022, Uysal *et al.* 2022). A reticulação adicional dos íons de ferro evita a lixiviação do alginato da estrutura. As interações para formação das esferas ALG/MAG, estão apresentados da Figura 18, em seguida.

**Figura 18** – Representação das interações entre o alginato, MAG e  $\text{Ca}^{2+}$  para formação das esferas ALG/MAG



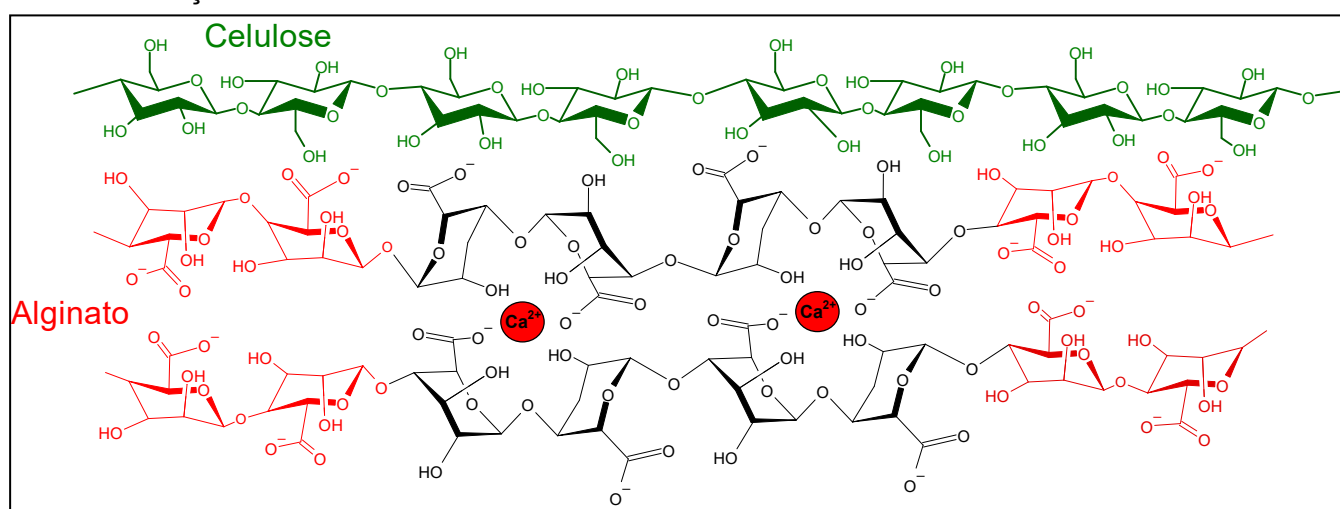
Fonte: O próprio autor (2024)

Como mencionado anteriormente, a reticulação do alginato acontece majoritariamente entre os grupos G da estrutura do biopolímero com os íons  $\text{Ca}^{2+}$ . No entanto, ao incorporar a MAG fonte de íons  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ , o óxido atua como reticulante interagindo com os grupos G e M, conforme retratado por Bai *et al.* (2019); Roquero *et al.* (2022) e Uysal *et al.* (2022).

No caso das esferas CEL/ALG, percebe-se também a redução dos valores dos ensaios de S quando comparados com as esferas somente de alginato. O efeito pode ser atribuído à interação da celulose com o alginato, resultando em esferas com menor capacidade de interação com moléculas de água, como

descrevem Yin; Wang; Wang (2018). Os autores afirmam que quando as interações entre os polímeros/polímeros são dominantes ao comparar-se com as interações polímero/água, o efeito resulta na baixa capacidade de absorção de moléculas de água. Na Figura 19, estão apresentadas as interações entre celulose e alginato para formação das esferas.

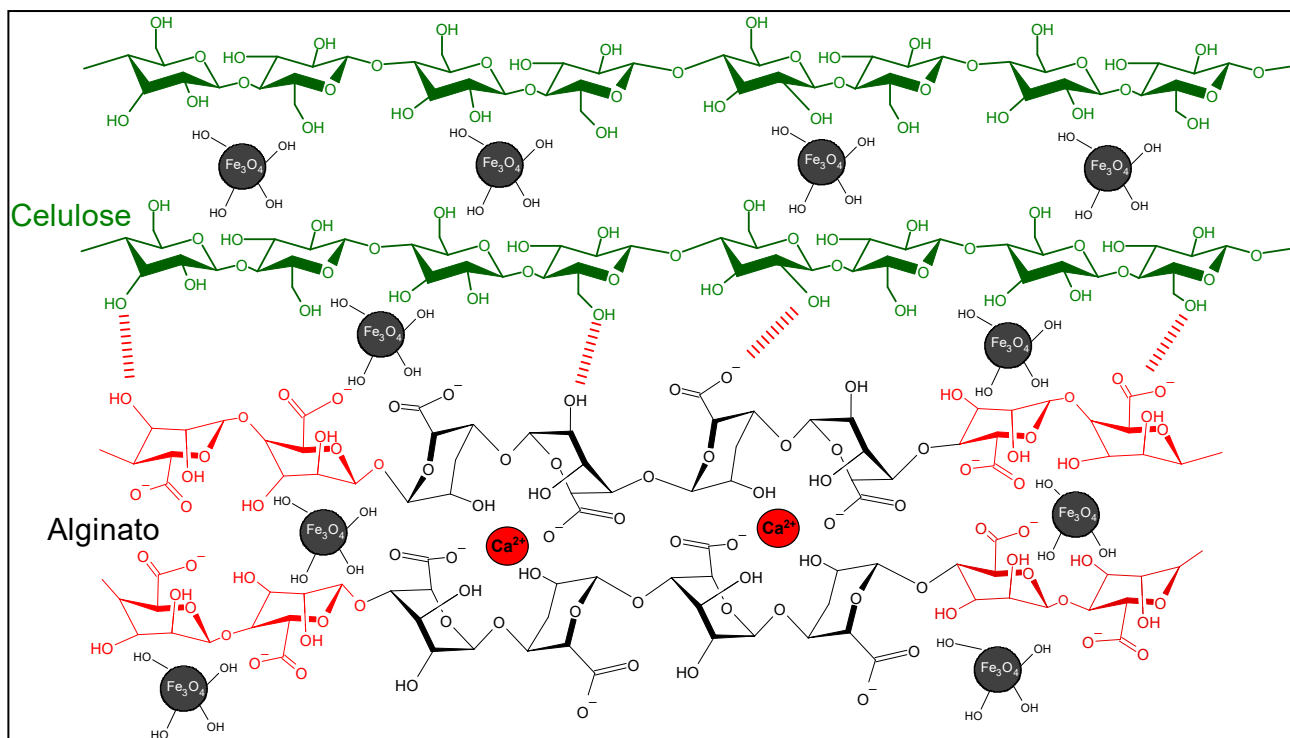
**Figura 19** – Representação das interações entre celulose e alginato para formação das esferas CEL/ALG



Fonte: O próprio autor (2024)

No entanto, ao incorporar a MAG na esfera CEL/ALG/MAG, identifica-se um aumento significativo em suas propriedades de S. Com base nessa observação pode-se afirmar que a MAG incorporada interage melhor com a celulose, retendo o biopolímero na estrutura e o aumento na S é proveniente da erosão do alginato superficial. Na Figura 20, pode-se observar as interações entre os materiais celulose, alginato e MAG.

**Figura 20** – Representação das interações entre celulose, alginato e MAG para formação das esferas CEL/ALG/MAG



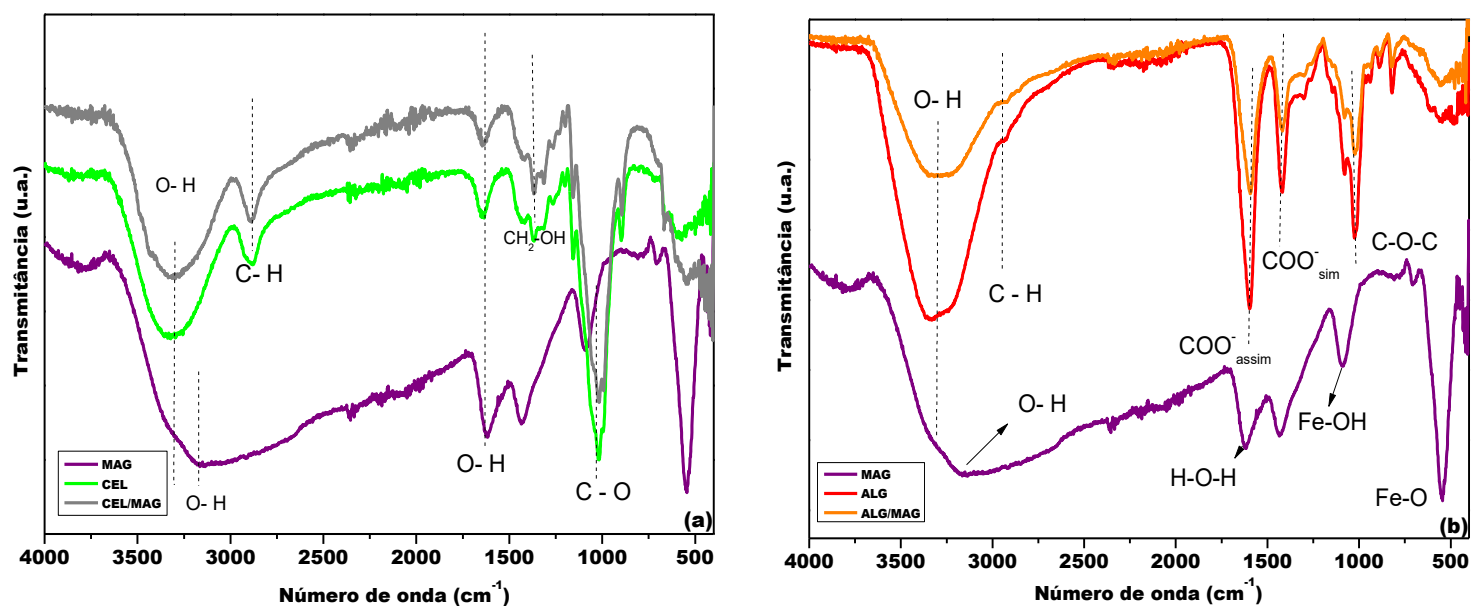
Fonte: O próprio autor (2024)

A sobreposição das cadeias poliméricas e a interação da MAG incorporado, ocasiona a formação de interstícios na estrutura, que possibilitam a difusão de moléculas de água, aumentando a capacidade do alginato se solubilizar (Laia, 2015).

### 5.2.3 Caracterização Estrutural das Esferas por FTIR-ATR

Além do reconhecimento dos grupos funcionais, a técnica de FTIR-ATR permitiu a observação das interações moleculares responsáveis pelas propriedades de INT, S e pH<sub>PCZ</sub> das esferas. Os espectros das esferas CEL, CEL/MAG e ALG, ALG/MAG estão demonstrados na Figura 21 nos itens (a) e (b), respectivamente.

**Figura 21** – Comparativo dos espectros FTIR-ATR da MAG e esferas CEL e CEL/MAG (a) e espectro da MAG, ALG e ALG/MAG (b)



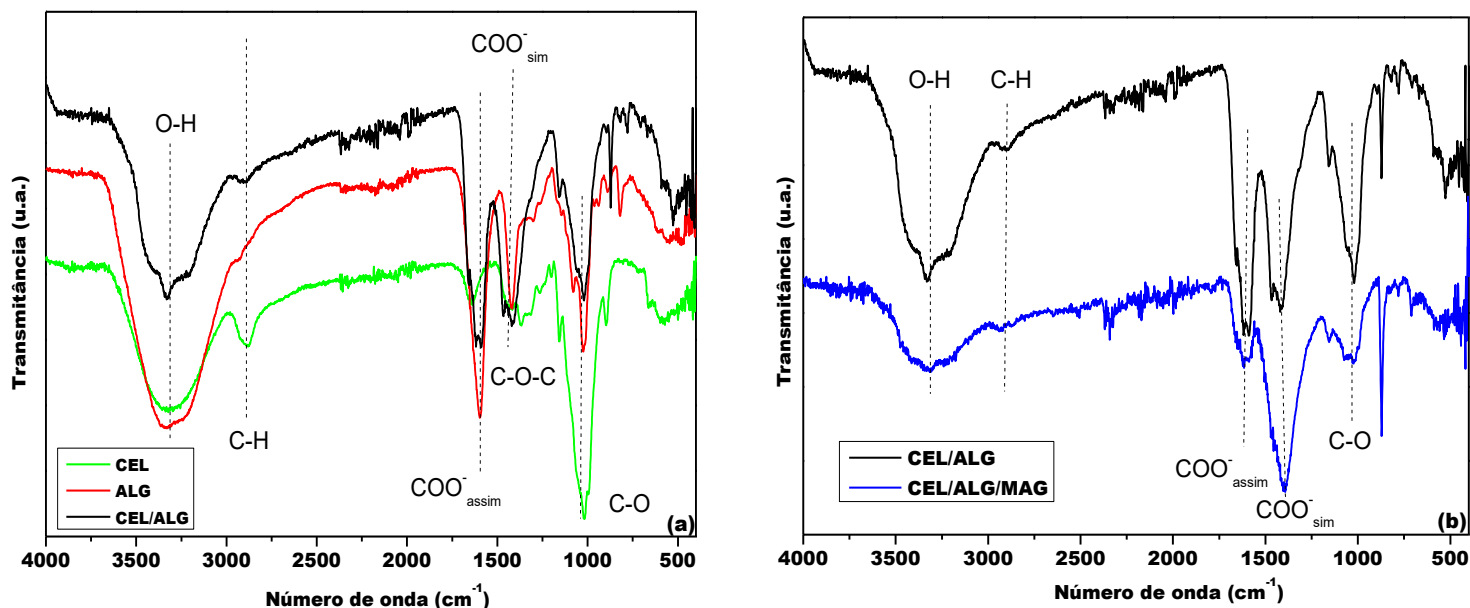
Fonte: O próprio autor (2024)

Ao comparar os espectros da CEL com CEL/MAG (Figura 21 (a)) e ALG com ALG/MAG (Figura 21 (b)), é perceptível o deslocamento do estiramento OH de 3335 cm<sup>-1</sup> para 3306 cm<sup>-1</sup>, e 3326 cm<sup>-1</sup> para 3286 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Esses deslocamentos confirmam que as interações entre os biopolímeros e a MAG acontecem por ligações de hidrogênio (Lu *et al.* 2019; Shen *et al.* 2022).

Para ambos os espectros presentes na Figura 21 não é observada à banda na região de 500 cm<sup>-1</sup> referente a MAG, que pode ser atribuída ao total revestimento do óxido pelos polímeros (3,0 g de polímero para 0,9 g de MAG).

Os espectros (a) e (b) presentes na Figura 22 a seguir, são referentes das esferas CEL/ALG e CEL/ALG/MAG.

**Figura 22** – FTIR-ATR das esferas CEL, ALG e CEL/ALG apresentados no item (a) e no item (b) espectros das esferas CEL/ALG e CEL/ALG/MAG



Fonte: O próprio autor (2024)

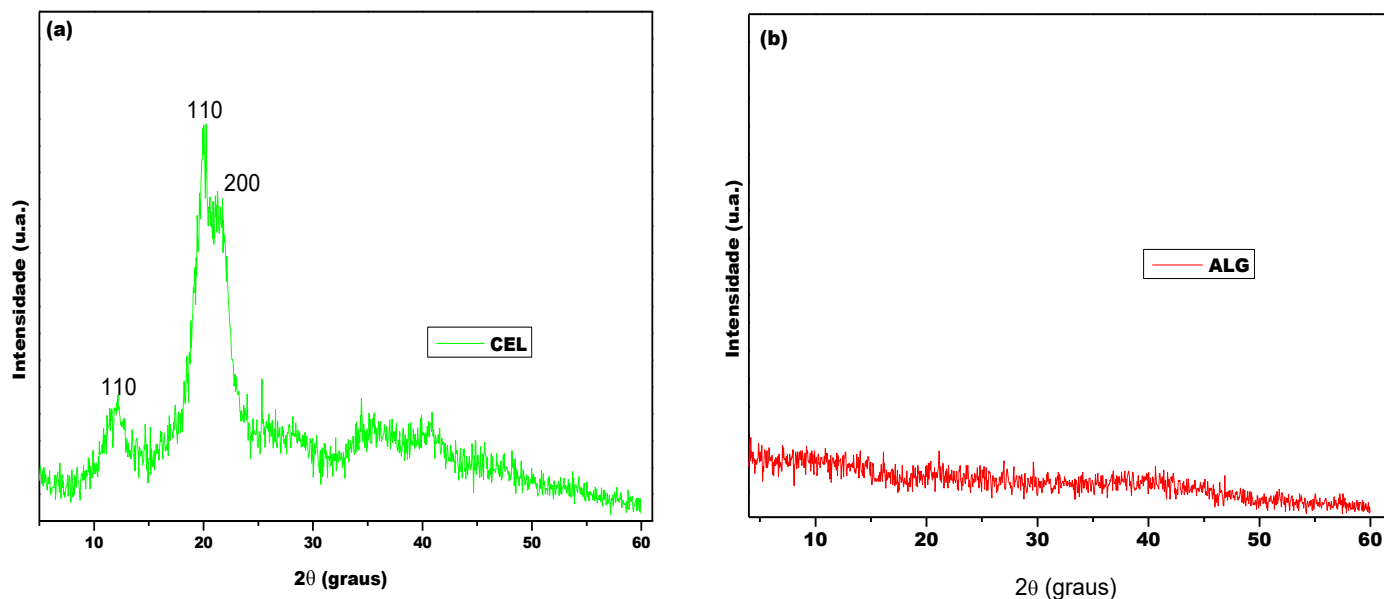
No espectro 22 (a), observou-se uma redução na intensidade das bandas OH atribuídas pelas interações do tipo ligação de hidrogênio envolvida na formação das esferas e o achatamento da banda em  $2918,34\text{ cm}^{-1}$  pertencente ao estiramento da ligação C-H pode ser relacionado com a mudança espacial das cadeias poliméricas da celulose, conforme apontam Shen *et al.* (2022) e Ehsani *et al.* (2023). O alargamento da banda na região de  $1524 - 1300\text{ cm}^{-1}$  e o pico em  $1467\text{ cm}^{-1}$  no espectro da esfera CEL/ALG confirmam que a celulose está presente no material.

No espectro 22 (b), verificou-se que ao adicionar MAG na mistura CEL/ALG, as intensidades das bandas OH e  $\text{COO}^-$  reduziram significativamente. As observações são atribuídas a interações do tipo ligação de hidrogênio dos materiais (celulose, alginato e MAG). Observou-se o deslocamento das bandas  $\text{COO}^-_{\text{assim}}$  atribuídas em  $1416\text{ cm}^{-1}$  (CEL/ALG) para  $1392\text{ cm}^{-1}$  (CEL/ALG/MAG) confirmando a reticulação adicional do alginato pelos íons  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  (Ussal *et al.* 2022).

#### 5.2.4 Caracterização Estrutural das Esferas por DRX

Na Figura 23 estão apresentados os difratogramas das esferas CEL (a) e ALG (b).

**Figura 23** – Difratogramas obtidos das esferas CEL (a) e ALG (b)



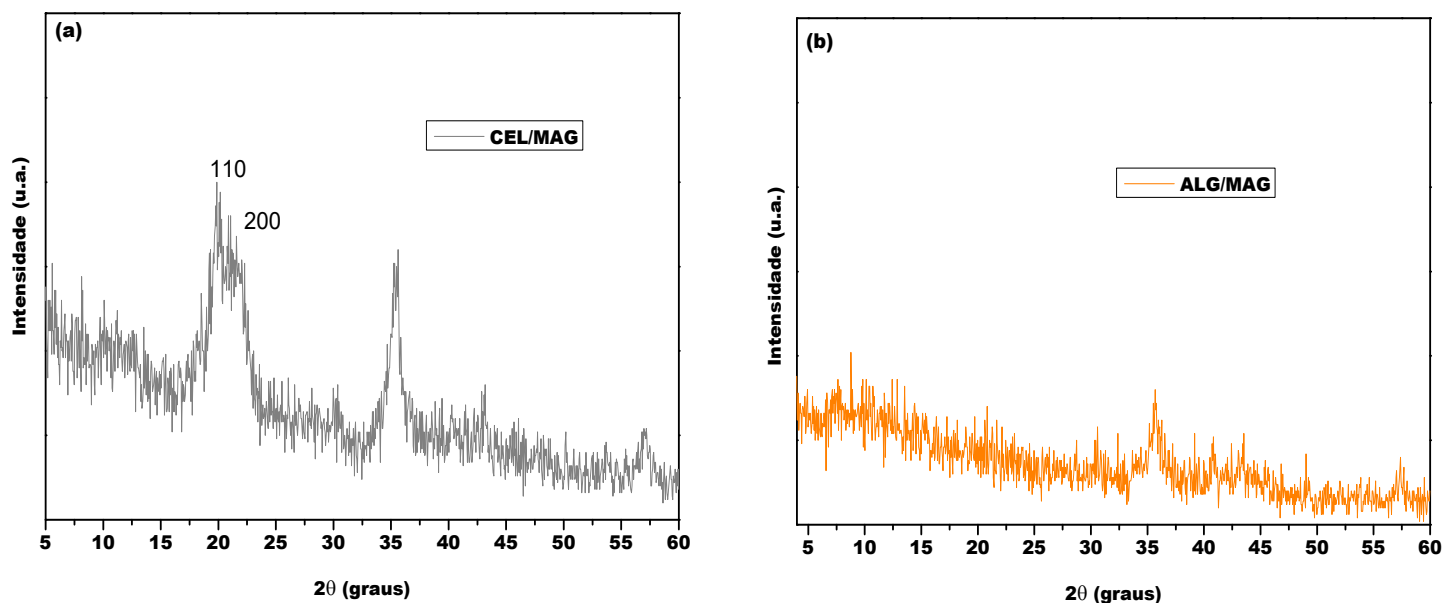
Fonte: O próprio autor (2024)

Observou-se no difratograma da Figura 23 (a) picos cristalinos em  $2\theta = 11,7^\circ$  (110),  $20^\circ$  (110) e  $22,8^\circ$  (200) indicando que a estrutura cristalina da celulose presente nas esferas CEL é do tipo II e possui IC de 79 % (French, 2014; Cobo *et al.* 2017, Lin *et al.* 2019, Polez, 2019). Ao comparar os difratogramas da celulose microcristalina (pg. 55) com o das esferas CEL, verificou-se que o tratamento de mercerização modificou a estrutura cristalina da celulose.

Nas esferas de ALG (Figura 23 (b)) observou-se o comportamento amorfo do biopolímero sem a presença de picos cristalinos. Em comparativo com o difratograma do alginato (pg. 55), as esferas ALG apresentaram menores valores de intensidade no difratograma. A redução na intensidade pode ser relacionada com a reticulação do alginato em  $\text{Ca}^{+2}$ , aumentando a característica amorfa do material (Aichour; Zaghouane-Boudiaf, 2020).

Os difratogramas presentes na Figura 24 são pertencentes das esferas CEL/MAG (a) e ALG/MAG (b).

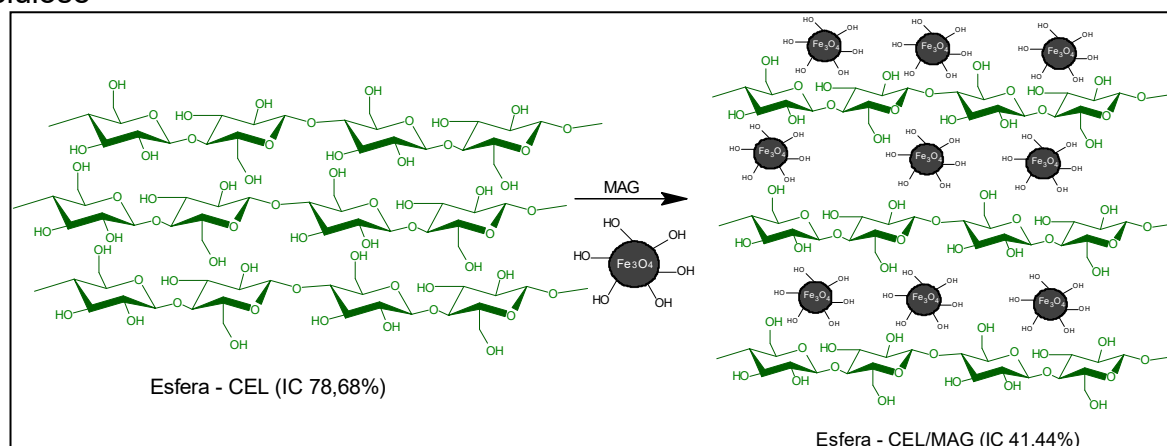
**Figura 24** – Difratogramas das esferas CEL/MAG (a) e ALG/MAG (b)



Fonte: O próprio autor (2024)

Para ambos difratogramas apresentados na Figura 24, observou-se o pico na região de  $2\theta = 35^\circ$ , atribuído à MAG presente na estrutura. No difratograma da Figura 24 (a), o IC para as esferas CEL/MAG foram determinados em 41 % e os picos da celulose em  $2\theta = 20^\circ$  (110) e  $22,8^\circ$  (200) foram identificados. Observou-se ainda o desaparecimento do pico em  $2\theta = 11,7^\circ$  da celulose, em comparação ao difratograma da celulose microcristalina (Figura 12 no item (a), pg. 55) indicando o efeito da incorporação da MAG na cristalinidade da matriz polimérica (Zhang *et al.* 2018; Li *et al.* 2020). Com base nisso, a representação das interações celulose/MAG são apresentadas na Figura 25.

**Figura 25** – Representação do efeito da MAG na cristalinidade da celulose

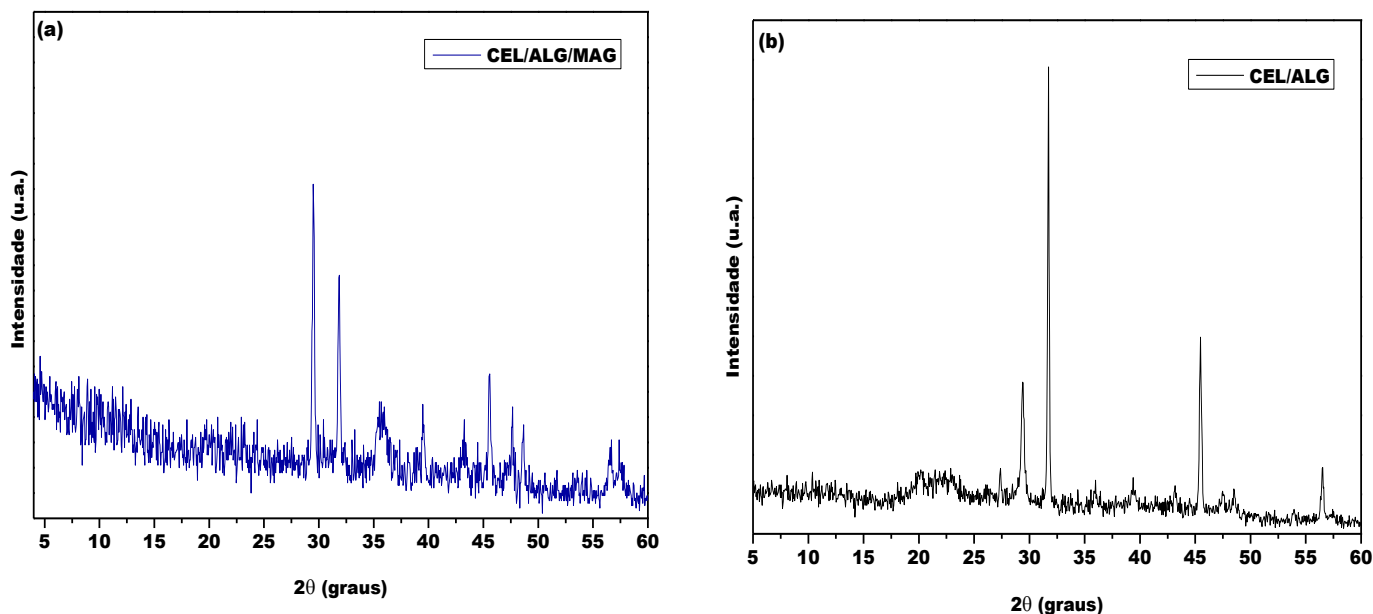


FONTE: O próprio autor, 2024

Sugere-se com base em Lin *et al.* (2019), que nas esferas CEL/MAG, a MAG interage com as hidroxilas das cadeias lineares da celulose e das cadeias adjacentes, comprometendo a cristalinidade do biopolímero, explicando, portanto, a diminuição do IC das esferas e o desaparecimento do pico em  $2\theta = 11,7^\circ$ .

Os difratogramas das esferas CEL/ALG e CEL/ALG/MAG estão apresentados na Figura 26 (a) e (b), respectivamente.

**Figura 26** – Difratogramas obtidos para as esferas CEL/ALG/MAG (a) e CEL/ALG (b)



Fonte: O próprio autor (2024)

Observou-se no difratograma da Figura 26 (a) o pico na região de  $2\theta = 35,5^\circ$  é atribuído a MAG incorporada no material. Ainda na Figura 26 (a), não foi observado o aparecimento de picos cristalinos da celulose nas regiões de  $2\theta = 11,7^\circ$ ,  $20^\circ$  e  $22,8^\circ$ , sugerindo que para as esferas CEL/ALG/MAG, a adição de alginato e a incorporação das nanopartículas de MAG comprometeu a estrutura cristalina da celulose.

As hidroxilas das cadeias poliméricas da celulose interagem com as nanopartículas de MAG e as cadeias do alginato, comprometendo a formação de fase cristalinas do biopolímero. Essas observações mencionadas coadunam com as discussões de INT das esferas CEL/ALG e CEL/ALG/MAG que apresentaram menores capacidade de absorção de água relacionado com a densidade da rede polimérica.

No difratograma (b), nota-se o pico de baixa intensidade na região de  $2\theta \cong 22^\circ$  que pode ser atribuído a baixa cristalinidade da celulose presente na estrutura (Bertan, 2018). As esferas CEL/ALG e CEL/ALG/MAG foram preparadas pela técnica de gelificação iônica em  $\text{CaCl}_2$  (3% m/v) e em ambos difratogramas (a) e (b) apresentados na Figura 26, verificou-se a presença de picos intensos e agudos, que podem relacionados com o reticulante. O aparecimento desses picos pode ser relacionado com a formação de espécies inorgânicas de  $\text{Ca}^{2+}$  ocasionada pela indisponibilidade dos grupos carboxilatos do alginato comprometidos na interação com a celulose, ocasionando um excesso de íons  $\text{Ca}^{2+}$  em solução.

### 5.2.5 Fisissorção de $\text{N}_2$

Os dados da área superficial (AS), tamanho de poros (TP) e volume dos poros (VP) das esferas produzidas estão apresentados na Tabela 6, e as suas respectivas isotermas indicadas no Apêndice A dos itens (a) ao (f).

**Tabela 6** – Dados obtidos pelas análises de fisissorção de  $\text{N}_2$  e modelo de BET

ESFERA	$\text{AS}_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	$\text{TP}_{\text{BET}}$ (nm)	$\text{VP}_{\text{BET}}$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )
CEL	$1,23 \times 10^{-1}$	3,89	$0,23 \times 10^{-3}$
CEL/MAG	$1,12 \times 10^{-1}$	2,78	$0,15 \times 10^{-3}$
ALG	$0,14 \times 10^{-1}$	5,95	$0,04 \times 10^{-3}$
ALG/MAG	$0,07 \times 10^{-1}$	9,72	$0,03 \times 10^{-3}$
CEL/ALG	$2,82 \times 10^{-1}$	9,64	$1,36 \times 10^{-3}$
CEL/ALG/MAG	$2,54 \times 10^{-1}$	14,38	$1,82 \times 10^{-3}$

AS - Área superficial específica, TP - Tamanho médio de poros e VP - Volume de poros

FONTE: O próprio autor (2024)

As isotermas das esferas CEL/ALG e CEL/ALG/MAG podem ser classificadas como tipo II (adsorção de  $\text{N}_2$  em mono e multicamadas) com base nos modelos da Sing *et al.* (1985), apresentados no Anexo A. As isotermas das esferas ALG e ALG/MAG apresentam características do modelo tipo VI (adsorção em multicamadas graduais) de Sing *et al.* (1985). E as isotermas das esferas CEL e CEL/MAG não apresentam comportamento semelhantes aos modelos definidos pela

IUPAC.

Com base em Sing *et al.* (1985) poros com tamanho entre 2 e 50 nm são definidos como mesoporos. Todas as esferas estão classificadas como mesoporos por apresentarem poros de tamanho médio entre 2,78 e 14,38 nm. As esferas CEL/ALG e CEL/ALG/MAG possuem maiores valores de AS, TP e VP, que podem ser confirmadas com a morfologia observadas por MEV com maiores irregularidades superficiais, ocasionando maiores valores de fisissorção de N<sub>2</sub>.

As esferas ALG e ALG/MAG possuem os menores valores de AS e VP comparados as demais amostras. Essas observações podem ser relacionadas com o efeito da reticulação dos íons Ca<sup>2+</sup> e do efeito de reticulação adicional da MAG ocasionando em esferas compactas (Roquero *et al.* 2022; Usyal *et al.* 2022).

Comparando as esferas CEL e CEL/MAG, a incorporação da MAG resultou na redução dos valores de AS, TP e VP. O efeito da interação entre a MAG e a celulose é similar ao processo de reticulação, os íons Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> presentes no óxido interagem com as hidroxilas presentes na superfície da CEL e com as cadeias adjacentes, compactando a estrutura do material (Lin *et al.* 2019).

### 5.3 ENSAIOS DE SORÇÃO NÃO-COMPETITIVA

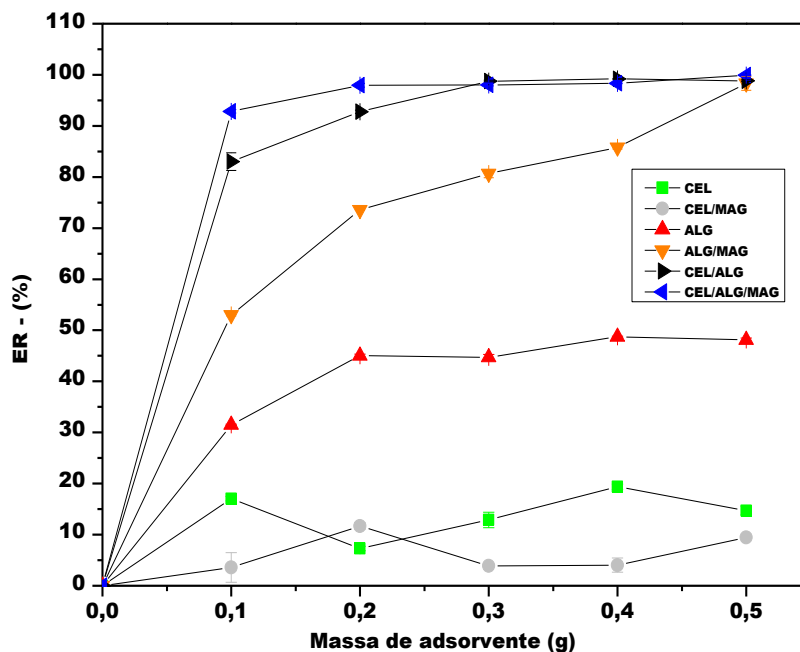
Optou-se em organizar os resultados da sorção não-competitiva e suas respectivas discussões em subseções separadas. Os dados da sorção não-competitiva de Cd<sup>2+</sup> e de Ni<sup>2+</sup> estão apresentados na seção 5.3.1 e 5.3.2, respectivamente.

#### 5.3.1 Variação dos Parâmetros de Sorção dos Íons Cd<sup>2+</sup>

##### 5.3.1.1 Determinação da dosagem de sorvente para sorção de íons Cd<sup>2+</sup>

Para determinação e otimização do processo de sorção, utilizou-se uma solução de 10 mL de íons Cd<sup>2+</sup> (0,09 mmol L<sup>-1</sup>) verificando a eficiência de remoção (ER) de todas as esferas produzidas. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 27 e na tabela apresentada no Apêndice B.

**Figura 27** – Variação da dosagem dos sorventes na sorção de ( $0,09 \text{ mmol L}^{-1}$ ) de  $\text{Cd}^{2+}$  a  $22^\circ\text{C}$ , tempo de contato de 480 min e sem ajuste de pH



Fonte: O próprio autor (2024)

Notou-se que as esferas CEL, CEL/MAG e ALG apresentaram valores de ER inferiores comparados com os sorventes ALG/MAG, CEL/ALG e CEL/ALG/MAG. O baixo rendimento na ER das esferas CEL, CEL/MAG e ALG podem ser relacionados com a cristalinidade (da celulose), pequena AS e estreito TP disponíveis para a sorção do  $\text{Cd}^{2+}$ .

Com base nos resultados da equação de Segal, o IC das esferas CEL e CEL/MAG foram de 79 % e 41 % respectivamente. A cristalinidade pode dificultar o acesso do sorvato aos sítios ativos (SA) do sorvente, resultando em uma menor ER de  $\text{Cd}^{2+}$  (Yang *et al.* 2014; Garba *et al.* 2019). E ainda, pelas análises de MEV as esferas CEL e CEL/MAG apresentaram uma morfologia superficial densa e lisa sem a presença de cavidades dificultando sorção dos íons. As esferas ALG possuem pequena AS de  $1,46 \times 10^{-2} \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e pequeno VP  $4,20 \times 10^{-5} \text{ c}^3 \text{ g}^{-1}$  o que explica os baixos valores de ER de  $\text{Cd}^{2+}$  (Vidal *et al.*, 2020).

Entre os seis sorventes verificados, as esferas ALG/MAG, CEL/ALG e CEL/ALG/MAG apresentaram valores satisfatórios na remoção de  $\text{Cd}^{2+}$ , com eficiência entre 97 e 99%. A ER das esferas ALG/MAG, CEL/ALG e CEL/ALG/MAG

podem ser relacionadas com as estruturas amorfas observadas no DRX e as propriedades superficiais, como a AS e TP serem maiores que os demais sorventes.

Observou-se que as esferas CEL/ALG/MAG e CEL/ALG atingiram equilíbrio na sorção em 0,2 g e 0,3 g respectivamente, indicando que a capacidade de sorção foi atingida (Facchi, 2018). As esferas ALG/MAG apresentaram uma ER máxima de 98 % apenas com 0,5 g de sorvente.

Assim, para as etapas posteriores dos ensaios de sorção do  $\text{Cd}^{2+}$  (variação do pH, cinética e isoterma) apenas as esferas ALG/MAG, CEL/ALG e CEL/ALG/MAG foram selecionadas utilizando 0,5, 0,3 e 0,2 g do sorvente, respectivamente.

### 5.3.1.2 Determinação do $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ e a influência do pH na sorção de $\text{Cd}^{2+}$

A carga superficial dos sorventes é um dos parâmetros de maior importância para os estudos de sorção, pois são influenciadas de acordo com pH da solução do sorvato. Para isso, realizou-se ensaios para reconhecimento dos valores de  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  dos sorventes produzidos. Na Tabela 7 estão apresentados os valores de  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  das esferas em solução de KCl ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) a  $22^\circ\text{C}$ .

**Tabela 7** – Determinação do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  das esferas em KCl ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) em  $22^\circ\text{C}$

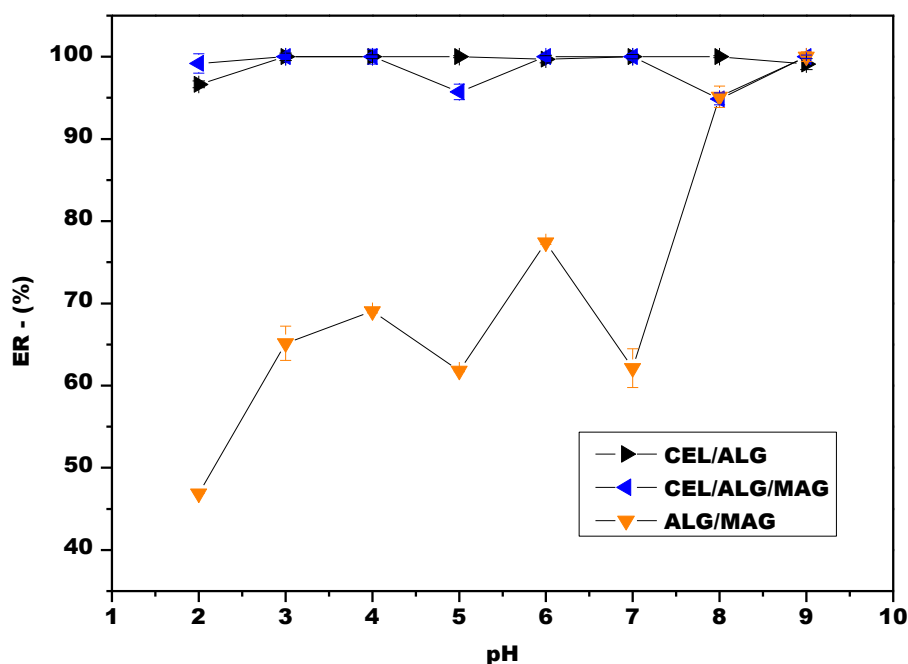
AMOSTRA	$\text{pH}_{\text{PCZ}}$
ALG/MAG	$7,11^b \pm 0,05$
CEL/ALG	$7,73^{a,b} \pm 0,19$
CEL/ALG/MAG	$8,59^a \pm 0,71$

$\text{pH}_{\text{PCZ}}$  – pH do ponto de carga zero. Valores médios  $\pm$  desvio padrão. . As letras sobrescritas na coluna referem-se às diferenças significativas ( $P < 0,05$ ) com base no teste de Tukey

**Fonte:** O próprio autor (2024)

Pode-se observar que as esferas CEL/ALG, CEL/ALG/MAG e ALG/MAG, possuem valores  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  entre o pH 7 e 8,59, indicando que em soluções maiores que pH 7 a sorção de espécies catiônicas é favorável. Para tanto, analisou-se o efeito do pH da solução  $\text{Cd}^{2+}$  na ER das esferas e os resultados obtidos estão apresentados na Figura 28 e no Apêndice C.

**Figura 28** – Variação do pH utilizando 10 mL da solução de  $\text{Cd}^{2+}$  ( $0,09 \text{ mmol L}^{-1}$ ), tempo de contato de 480 min a  $22^\circ\text{C}$  e massa de 0,2 g para CEL/ALG/MAG, 0,3 g para CEL/ALG e 0,5 g para ALG/MAG



Fonte: O próprio autor (2024)

Com base nos dados de sorção, o pH não influenciou a eficiência das esferas CEL/ALG e CEL/ALG/MAG na remoção do  $\text{Cd}^{2+}$ , pois os sorventes mantiveram porcentagens entre 95,73% e 100% para todos os valores de pH. Após o ensaio de sorção, os valores de pH das soluções mantiveram-se entre 8,5 e 9,0, valores superiores ao  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  dos sorventes CEL/ALG e CEL/ALG/MAG. O aumento do pH após sorção pode ser relacionado com o resíduo de NaOH/Ureia oriundos da dissolução da celulose microcristalina.

Os sorventes ALG/MAG apresentaram discrepâncias nos valores de ER nos diferentes pH da solução de  $\text{Cd}^{2+}$ . Em soluções pH menores que 8, a ER das esferas limitou-se entre 46% e 77%. Os valores de pH aferidos após a sorção mantiveram-se entre 6,76 e 7,05, valores inferiores que o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  da esfera ALG/MAG de 7,19.

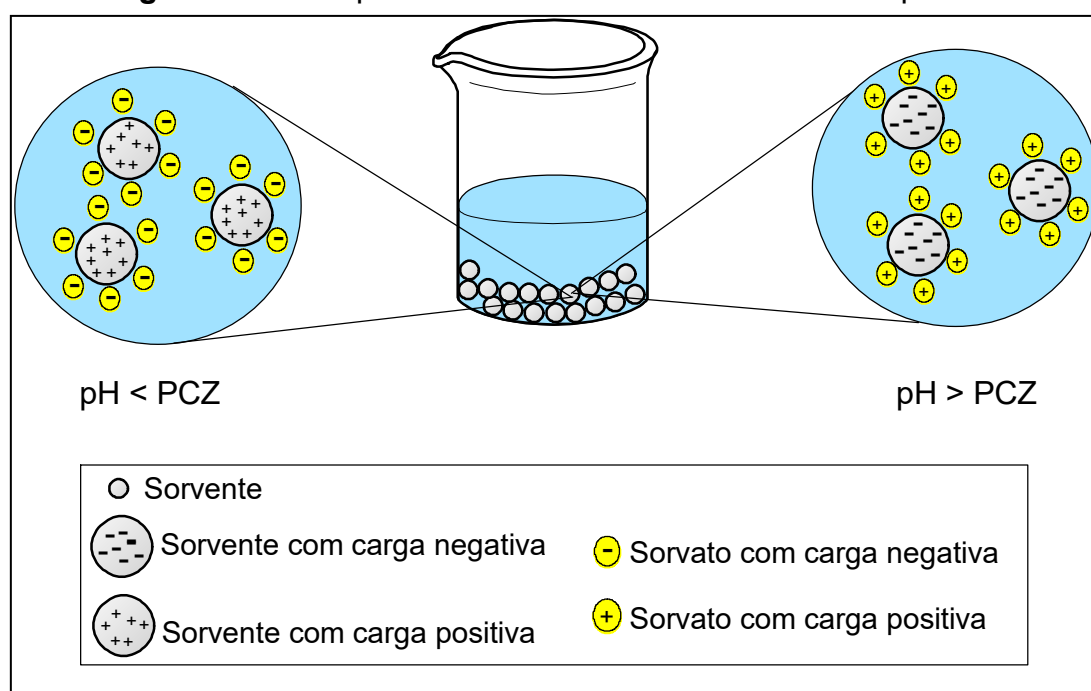
Observou-se que em pH 8 e 9 a ER das esferas ALG/MAG aumentaram significativamente para valores de 95,12% e 100%, respectivamente. Os valores de pH das soluções após sorção foram entre 7,29 e 9,21, ambos maiores que o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  da esfera ALG/MAG, o que explica a ER satisfatória.

Em suma, soluções com pH maiores que  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  os grupos funcionais ( $\text{COOH}/\text{OH}$ ) externos dos biopolímeros desprotonam, resultando uma carga

superficial negativa ( $\text{COO}^-/\text{O}^-$ ) e favorecendo a sorção dos íons metálicos (Oliveira *et al.* 2020; Vidal *et al.* 2020; Silva *et al.* 2022).

Em soluções com pH menores que o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , o excesso de  $\text{H}^+$  favorece a protonação dos  $\text{COOH}/\text{OH}$  dos biopolímeros, resultando uma carga superficial positiva contribuindo para a sorção de espécies com cargas negativas (Oliveira *et al.* 2020; Vidal *et al.* 2020; Silva *et al.* 2022). A Figura 29, em seguida, ilustra o comportamento superficial das esferas em diferentes pH.

**Figura 29** – Comportamento das esferas na análise de  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$



Fonte: O próprio autor (2024)

Com base nos resultados da variação do pH, observou-se de modo geral as esferas CEL/ALG, CEL/ALG/MAG e ALG/MAG apresentaram maiores ER de  $\text{Cd}^{2+}$  em pH superiores ao  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , sugerindo, portanto, que as interações eletrostáticas entre os grupos  $\text{COO}^-/\text{O}^-$  e  $\text{Cd}^{2+}$  estão envolvidas no mecanismo de sorção.

Como retratado anteriormente as esferas CEL/ALG e CEL/ALG/MAG apresentaram valores de pH após sorção entre 8,5 e 9,0 e de acordo com Oyetade *et al.* (2018) e Ayouch *et al.* (2020), em soluções com pH entre 2 e 9, os íons  $\text{Cd}^{2+}$  são as espécies predominantes no meio, no entanto, em pH maiores que 10 os íons  $\text{Cd}^{2+}$  são precipitados na espécie de  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ .

Para verificar a possibilidade de precipitação do  $\text{Cd}^{2+}$  em  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  durante os ensaios de sorção, realizou-se testes de acidificação do sobrenadante

após sorção adicionando gotas de  $\text{HNO}_3$  ( $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) até o pH 4. Após acidificação as alíquotas foram filtradas e quantificadas no FAAS. Os valores estão apresentados na Tabela 8.

**Tabela 8** – Ensaio de determinação de  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  por meio da acidificação com  $\text{HNO}_3$  ( $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ )

Tratamento do sobrenadante	pH inicial	pH final	pH ajustado	Concentração do sobrenadante de $\text{Cd}^{2+}$ ( $\text{mmol L}^{-1}$ )
Com acidificação	5,01	8,68	4,46	$0,024^a \pm 0,001$
Sem acidificação	5,01	8,19	-	$0,022^a \pm 0,001$

Valores médios  $\pm$  desvio padrão. As letras sobrescritas na coluna referem-se às diferenças significativas ( $P < 0,05$ ) com base no teste de Tukey.

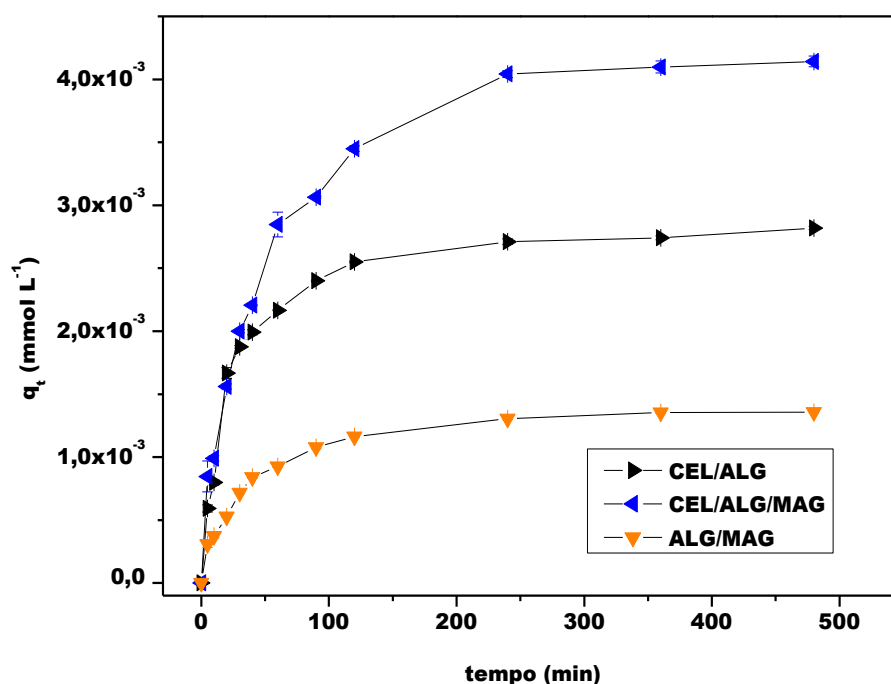
**FONTE:** O próprio autor (2024)

Com suporte nos resultados obtidos confirma-se que não houve a precipitação do  $\text{Cd}^{2+}$  em  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  durante o processo de sorção, visto que as concentrações das soluções com e sem a acidificação não apresentaram diferenças significativas de acordo com o teste *Tukey*. Portanto, para os estudos de cinética e isotermas do  $\text{Cd}^{2+}$ , definiu-se o valor de pH 6 (natural da solução de  $\text{Cd}^{2+}$ ) para as esferas CEL/ALG e CEL/ALG/MAG e pH 8 para as esferas ALG/MAG.

### 5.3.1.3 Cinética de sorção dos íons $\text{Cd}^{2+}$

O emprego da modelagem cinética e a difusão intra-partícula oferecem suportes para argumentação dos mecanismos que controlam a taxa de sorção e permitem o reconhecimento das interações entre sorvente/sorvato (Wang; Guo, 2020). Na Figura 30 e no Apêndice D, estão esquematizados os resultados de sorção de  $\text{Cd}^{2+}$  em função do tempo de contato entre sorvente e sorvato.

**Figura 30** – Variação do tempo de contato na sorção de  $\text{Cd}^{2+}$  ( $0,09 \text{ mmol L}^{-1}$ ), utilizando 0,2 g de CEL/ALG/MAG, 0,3 g CEL/ALG e 0,5 g ALG/MAG a  $20^\circ\text{C}$  com pH 6,71 para CEL/ALG, CEL/ALG/MAG e pH 8 para ALG/MAG



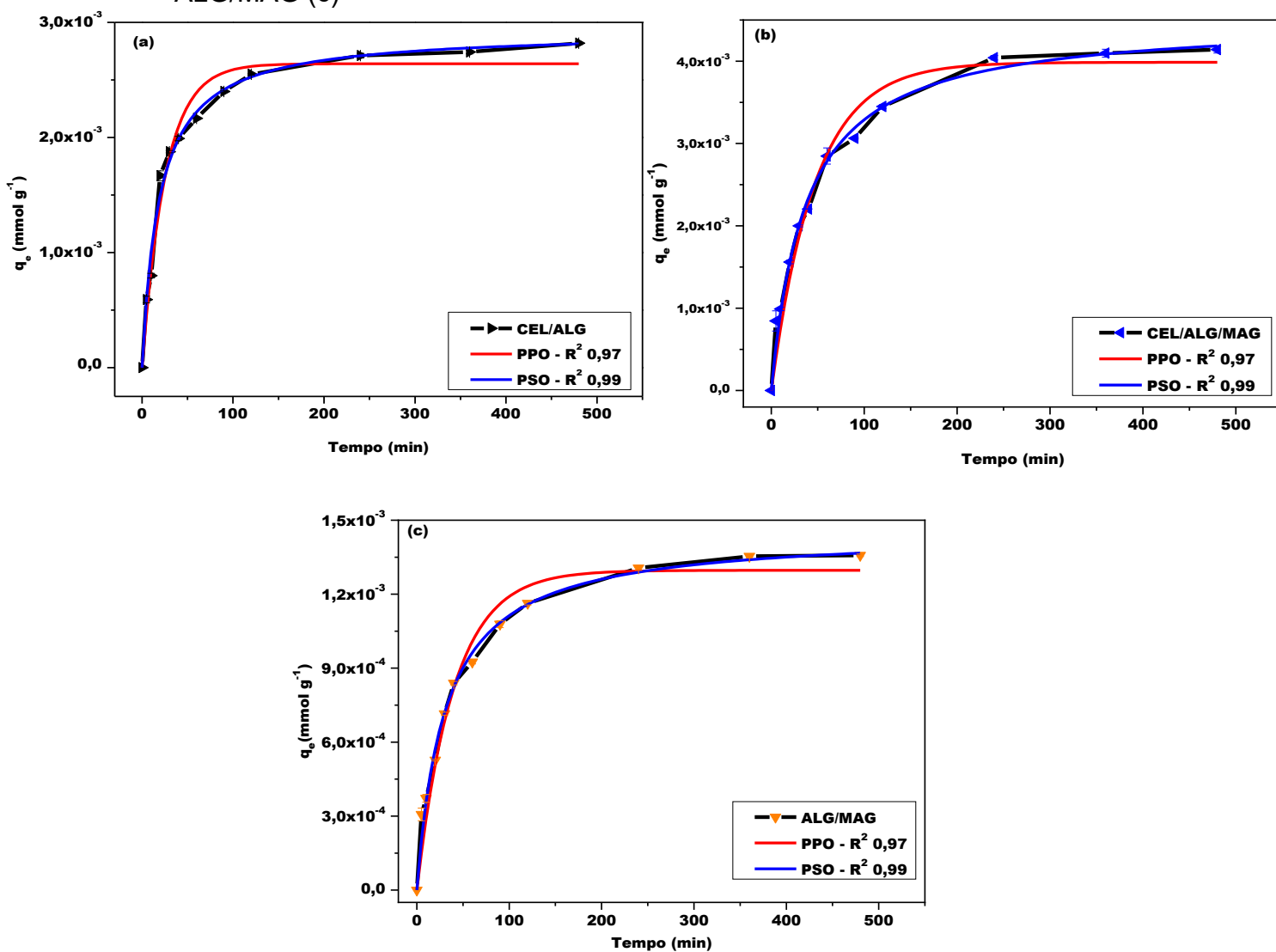
Fonte: O próprio autor (2024)

Observou-se que nos primeiros minutos o processo de sorção acontece de forma rápida conforme a disponibilidade dos SA superficiais das esferas (LI *et al.* 2020). Ao passo que os SA foram sendo ocupados pelo sorvato, a taxa de sorção tornou-se lenta até atingir o equilíbrio (Wang *et al.* 2019; Rahman *et al.* 2021).

Nota-se que as esferas CEL/ALG, CEL/ALG/MAG e CEL/ALG/MAG atingiram equilíbrio de sorção após 240 min, com valores de  $q_t$  constantes. As esferas alcançarem o equilíbrio de sorção é um indicativo que os SA foram semipreenchidos ou estão saturados pelos íons de  $\text{Cd}^{2+}$  (Wang *et al.* 2019; Rahman *et al.* 2021).

Referente ao comportamento cinético da sorção, na Figura 31 nos itens (a), (b) e (c) e Tabela 9, em seguida, estão apresentados os valores obtidos a partir de modelagem matemática (utilizando o *software Origin Pro 8*) dos dados de sorção de  $\text{Cd}^{2+}$  em função do tempo de contato das esferas CEL/ALG, CEL/ALG/MAG e ALG/MAG, respectivamente.

**Figura 31** – Dados ajustados nos modelos não-lineares de PPO e PSO da cinética de sorção dos íons  $\text{Cd}^{2+}$  das esferas CEL/ALG (a), CEL/ALG/MAG (b) e ALG/MAG (c)



Fonte: O próprio autor (2024)

**Tabela 9** – Modelagem matemática dos modelos de PPO e PSO da cinética de sorção dos íons  $\text{Cd}^{2+}$

Ordem de reação	Esferas		
	CEL/ALG	CEL/ALG/MAG	ALG/MAG
<b>PPO</b>			
$k_1$	$39,34 \times 10^{-3} \pm 3,74 \times 10^{-3}$	$21,24 \times 10^{-3} \pm 2,03 \times 10^{-3}$	$25,00 \times 10^{-3} \pm 2,48 \times 10^{-3}$
$q_e$	$2,64 \times 10^{-3} \pm 0,06 \times 10^{-3}$	$3,99 \times 10^{-3} \pm 0,12 \times 10^{-3}$	$1,30 \times 10^{-3} \pm 0,04 \times 10^{-3}$
$q_{e-exp}$	$2,82 \times 10^{-3} \pm 0,01 \times 10^{-3}$	$4,14 \times 10^{-3} \pm 0,04 \times 10^{-3}$	$1,36 \times 10^{-3} \pm 0,05 \times 10^{-3}$
$R^2$	0,97	0,97	0,97
RMSE	$0,07 \times 10^{-3}$	$0,13 \times 10^{-3}$	$0,03 \times 10^{-3}$
<b>PSO</b>			
$k_2$	$18,07 \pm 1,80$	$5,97 \pm 0,56$	$22,47 \pm 1,99$
$q_e$	$2,92 \times 10^{-3} \pm 0,05 \times 10^{-3}$	$4,51 \times 10^{-3} \pm 0,09 \times 10^{-3}$	$1,45 \times 10^{-3} \pm 0,03 \times 10^{-3}$
$R^2$	<b>0,99</b>	<b>0,99</b>	<b>0,99</b>
RMSE	<b><math>0,05 \times 10^{-3}</math></b>	<b><math>0,06 \times 10^{-3}</math></b>	<b><math>0,01 \times 10^{-3}</math></b>

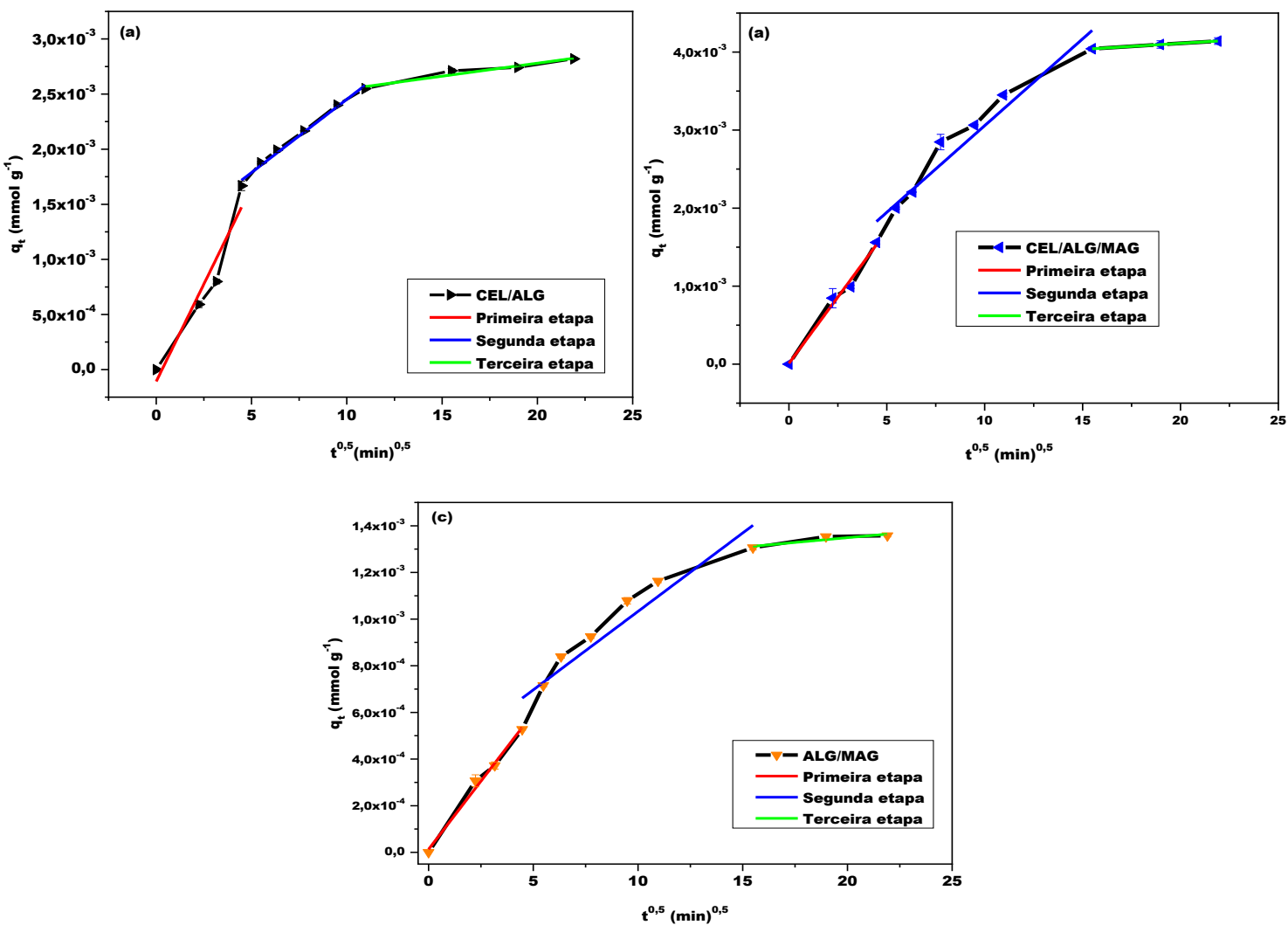
PPO – Pseudo primeira-ordem.  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) – Constante de velocidade da PPO.  $q_e$  ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) – Capacidade sortiva teórica.  $q_{e-exp}$  ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) – Capacidade sortiva experimental.  $R^2$  – Coeficiente de determinação. RMSE – Raiz quadrada do erro-médio. PSO – Pseudo segunda-ordem.  $k_2$  ( $\text{g mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) – Constante de velocidade da PSO. Valores médios  $\pm$  o desvio padrão.

**FONTE:** O próprio autor (2024)

Os dados experimentais de sorção das esferas CEL/ALG, CEL/ALG/MAG e ALG/MAG se ajustaram melhor para o modelo cinético de PSO com valores de  $R^2$  maiores que 0,99 e menores valores de raiz quadrada do erro médio (RMSE). Os valores de  $q_e$  teóricos obtidos na PSO serem próximos dos resultados de  $q_{e-exp}$ , confirmando o modelo cinético (Kasbaji *et al.* 2023). O enquadramento no modelo cinético de PSO define que a taxa da sorção é dependente da quantidade íons  $\text{Cd}^{2+}$  sorvidos na superfície do sorvente (Ho; Mckay, 1999; Silva *et al.* 2018).

A difusão intra-partícula é um estudo complementar que auxilia a interpretação do processo de difusão do sorvato. Na Figura 32 e Tabela 10, estão apresentadas as modelagens de difusão intra-partícula das esferas CEL/ALG (a), CEL/ALG/MAG (b) e ALG/MAG (c).

**Figura 32** – Modelagem linear da difusão intra-partícula da sorção dos íons  $\text{Cd}^{2+}$  para as esferas CEL/ALG (a), CEL/ALG/MAG (b) e ALG/MAG (c)



Fonte: O próprio autor (2024)

**Tabela 10** – Modelagem linear da difusão intra-partícula da sorção de Cd<sup>2+</sup> utilizando as esferas produzidas

Etapas do intra-partícula	Esferas		
	CEL/ALG	CEL/ALG/MAG	ALG/MAG
<b>1° etapa</b>			
K <sub>df</sub>	0,35x10 <sup>-3</sup> ± 0,06x10 <sup>-3</sup>	0,34x10 <sup>-3</sup> ± 0,02x10 <sup>-3</sup>	0,12x10 <sup>-3</sup> ± 0,01x10 <sup>-3</sup>
C <sub>df</sub>	-0,10x10 <sup>-3</sup> ± 0,20x10 <sup>-3</sup>	0,01x10 <sup>-3</sup> ± 0,08x10 <sup>-3</sup>	0,01x10 <sup>-3</sup> ± 0,02x10 <sup>-3</sup>
R <sup>2</sup>	0,89	0,98	0,98
RMSE	0,01x10 <sup>-3</sup>	0,04x10 <sup>-3</sup>	0,01x10 <sup>-3</sup>
<b>2° etapa</b>			
K <sub>df</sub>	0,13x10 <sup>-3</sup> ± 0,06x10 <sup>-3</sup>	0,22x10 <sup>-3</sup> ± 0,02x10 <sup>-3</sup>	0,06x10 <sup>-3</sup> ± 0,01x10 <sup>-3</sup>
C <sub>df</sub>	1,12x10 <sup>-3</sup> ± 0,05x10 <sup>-3</sup>	0,83x10 <sup>-3</sup> ± 0,22x10 <sup>-3</sup>	0,36x10 <sup>-3</sup> ± 0,09x10 <sup>-3</sup>
R <sup>2</sup>	0,99	0,93	0,88
RMSE	0,01x10 <sup>-3</sup>	0,01x10 <sup>-3</sup>	0,04x10 <sup>-3</sup>
<b>3° etapa</b>			
K <sub>df</sub>	0,23x10 <sup>-3</sup> ± 0,01x10 <sup>-3</sup>	0,01x10 <sup>-3</sup> ± 0,01x10 <sup>-3</sup>	0,08x10 <sup>-4</sup> ± 0,03x10 <sup>-4</sup>
C <sub>df</sub>	2,31x10 <sup>-3</sup> ± 0,06x10 <sup>-3</sup>	3,80x10 <sup>-3</sup> ± 0,01x10 <sup>-3</sup>	1,19x10 <sup>-3</sup> ± 0,06x10 <sup>-3</sup>
R <sup>2</sup>	0,92	0,99	0,69
RMSE	0,01x10 <sup>-3</sup>	0,06x10 <sup>-5</sup>	1,119x10 <sup>-5</sup>

*K<sub>df</sub> (mmol g<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) – Constante de difusão. C<sub>df</sub> (mmol g<sup>-1</sup>) – Intercepto. R<sup>2</sup> – Coeficiente de determinação; RMSE – Raiz quadrada do erro-médio. Valores médios ± o desvio padrão.*

**FONTE:** O próprio autor (2024)

Ao plotar q<sub>t</sub> versus t<sup>0,5</sup> observou-se que todas as esferas possuem valores de Cdf é próximo de 0, indicando que o processo de difusão é controlado por um único fator, podendo ser a transferência de massa (difusão externa) e ou a difusão intra-partícula (Weber, Morris, 1963; Wang; Guo, 2020). Para todas as esferas observou-se também que a primeira etapa referente a difusão dos íons Cd<sup>2+</sup> na camada externa das esferas acontece nos primeiros 20 e 25 minutos.

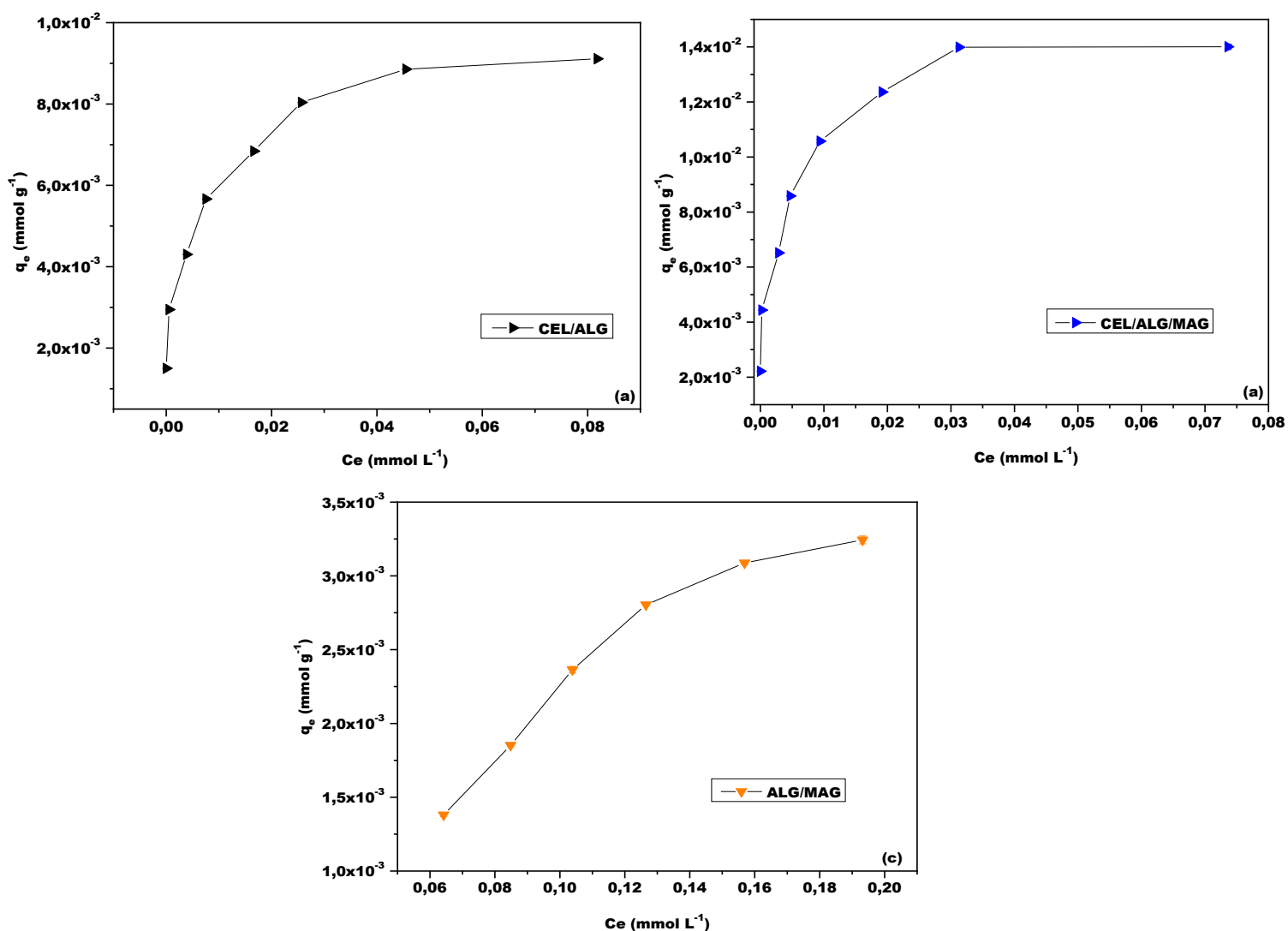
Na segunda etapa do processo, relacionada com a difusão intra-partícula dos íons Cd<sup>2+</sup> nos poros do sorvente, acontecem a partir de 30 minutos em todas as esferas. Os valores de Cdf da segunda etapa são maiores que os valores observados da primeira etapa, indicando que o processo de difusão dos íons Cd<sup>2+</sup> é controlada pela difusão intra-partícula (Góes *et al.* 2016; Li *et al.* 2020).

A partir de 240 min percebe-se uma tendência de equilíbrio no processo de difusão. A terceira etapa indica que os SA foram ocupados pelos íons Cd<sup>2+</sup> e taxa de sorção manteve-se constante (Góes *et al.* 2016, Wang; Guo, 2020). Portanto, para a construção das isotermas de sorção do Cd<sup>2+</sup>, optou-se em utilizar o tempo de contato de 240 min.

### 5.3.1.4 Isotermas de sorção dos íons $\text{Cd}^{2+}$

Após definição da massa de sorvente, pH da solução do sorvato e o tempo de contato até o equilíbrio de sorção, o último parâmetro estudado refere-se à faixa de concentração inicial de  $\text{Cd}^{2+}$ . Na Figura 33 e no Apêndice E, estão apresentados resultados de  $q_e$  versus  $c_e$  das esferas CEL/ALG (a), CEL/ALG/MAG (b) e ALG/MAG (c).

**Figura 33** – Isotermas de sorção de  $\text{Cd}^{2+}$  das esferas CEL/ALG (a), CEL/ALG/MAG (b) e ALG/MAG (c)



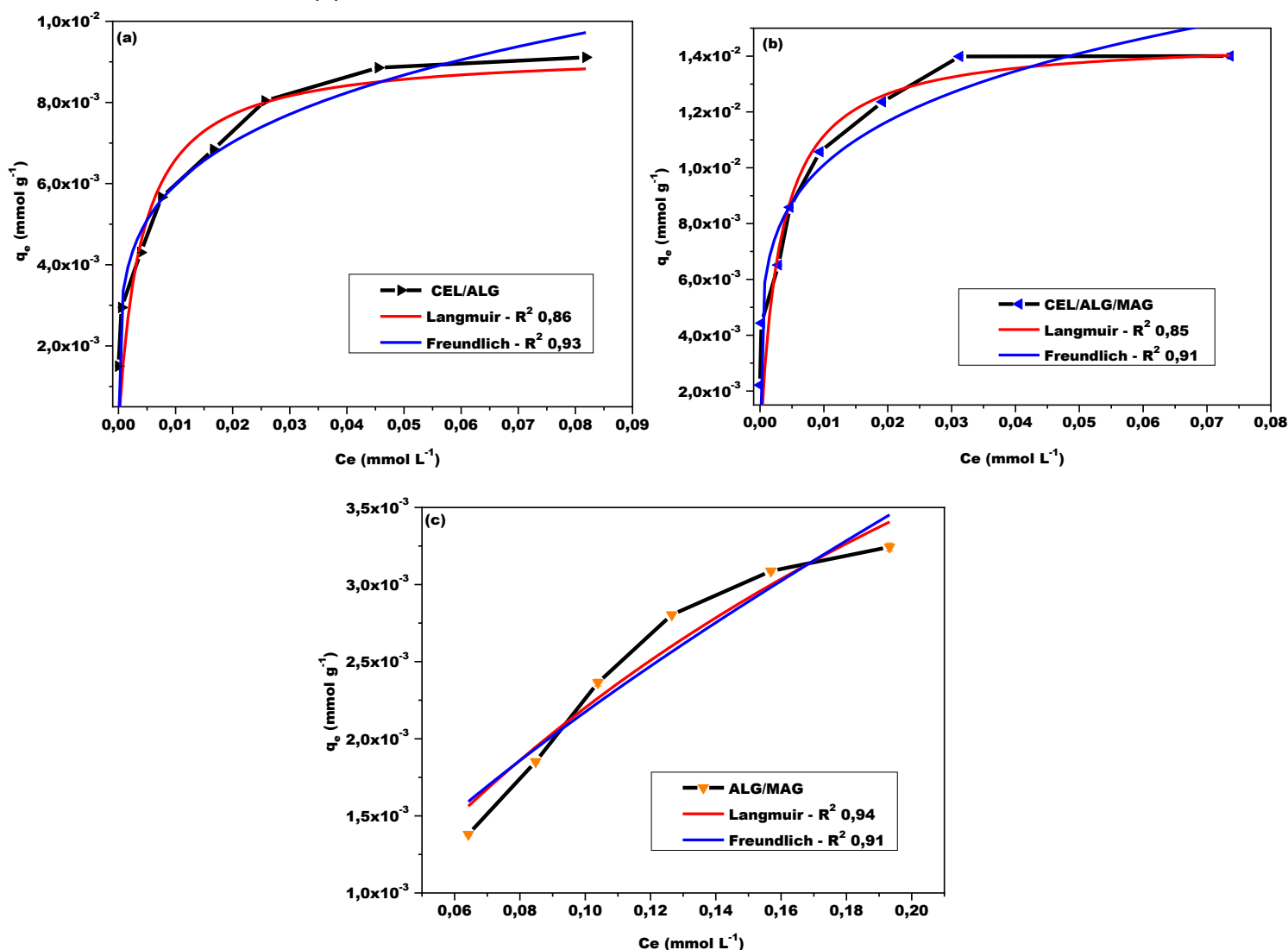
Fonte: O próprio autor (2024)

Nota-se que  $q_e$  das esferas CEL/ALG, CEL/ALG/MAG e ALG/MAG aumentaram gradativamente com o aumento da concentração de  $\text{Cd}^{2+}$ , indicando que

em baixas concentrações os SA das esferas são suficientes para sorver os íons  $\text{Cd}^{2+}$ . Em concentrações iniciais superiores a  $0,31 \text{ mmol L}^{-1}$ , observou-se uma tendência de equilíbrio nos valores de  $q_e$  das esferas CEL/ALG e CEL/ALG/MAG sugerindo que os SA disponíveis para sorção foram saturados (Aichour; Zaghouane-Boudiaf, 2020; Melo *et al.* 2020). As esferas ALG/MAG apresentaram uma tendência de equilíbrio a partir da concentração inicial de  $0,36 \text{ mmol L}^{-1}$ .

Na Figura 34 e Tabela 11, estão apresentadas as modelagens não-lineares dos dados experimentais da sorção de  $\text{Cd}^{2+}$  das esferas CEL/ALG (a), CEL/ALG/MAG (b) e ALG/MAG (c).

**Figura 34** – Modelagem não-linear dos modelos de Langmuir e Freundlich para sorção de  $\text{Cd}^{2+}$  para as esferas CEL/ALG (a), CEL/ALG/MAG (b) e ALG/MAG (c)



Fonte: O próprio autor (2024)

**Tabela 11** – Modelagem não-linear das isotermas de Langmuir e Freundlich dos dados experimentais de sorção do  $Cd^{2+}$

Isotermas	Esferas		
	CEL/ALG	CEL/ALG/MAG	ALG/MAG
<b>Langmuir</b>			
$K_L$	246,41 ± 104,34	320,03 ± 139,13	3,64 ± 1,49
$R_L$	0 < $R_L$ < 1	0 < $R_L$ < 1	0 < $R_L$ < 1
$q_e$	9,27x10 <sup>-3</sup> ± 1,03x10 <sup>-3</sup>	14,62x10 <sup>-3</sup> ± 1,42x10 <sup>-3</sup>	8,25x10 <sup>-3</sup> ± 2,27x10 <sup>-3</sup>
$q_e - exp$	9,11x10 <sup>-3</sup> ± 0,01x10 <sup>-3</sup>	14,00x10 <sup>-3</sup> ± 0,10x10 <sup>-3</sup>	3,24x10 <sup>-3</sup> ± 0,02x10 <sup>-3</sup>
$R^2$	0,86	0,85	<b>0,94</b>
RMSE	0,53x10 <sup>-3</sup>	0,92x10 <sup>-3</sup>	<b>0,17x10<sup>-3</sup></b>
<b>Freundlich</b>			
$K_F$	17,34x10 <sup>-3</sup> ± 2,40x10 <sup>-3</sup>	26,19x10 <sup>-3</sup> ± 4,00x10 <sup>-3</sup>	10,95x10 <sup>-3</sup> ± 2,27x10 <sup>-3</sup>
$n_F$	4,32529 ± 4,32529	4,83 ± 0,86	1,42 ± 0,21
$R^2$	<b>0,93</b>	<b>0,91</b>	0,91
RMSE	<b>0,37x10<sup>-3</sup></b>	<b>0,52x10<sup>-3</sup></b>	0,14x10 <sup>-3</sup>

$K_L$  (mmol g<sup>-1</sup>) – Constante de Langmuir.  $R_L$  – Parâmetro de Langmuir.  $q_e$  (mmol g<sup>-1</sup>) – Capacidade sortiva teórica.  $q_e - exp$  (mmol g<sup>-1</sup>) – Capacidade sortiva experimental.  $R^2$  – Coeficiente de determinação. RMSE – Raiz quadrada do erro-médio.  $K_F$  ((mmol g<sup>-1</sup>) – Constante de Freundlich.  $n_F$  – Parâmetros de Freundlich relacionado com a heterogeneidade da superfície. Valores médios ± o desvio padrão.

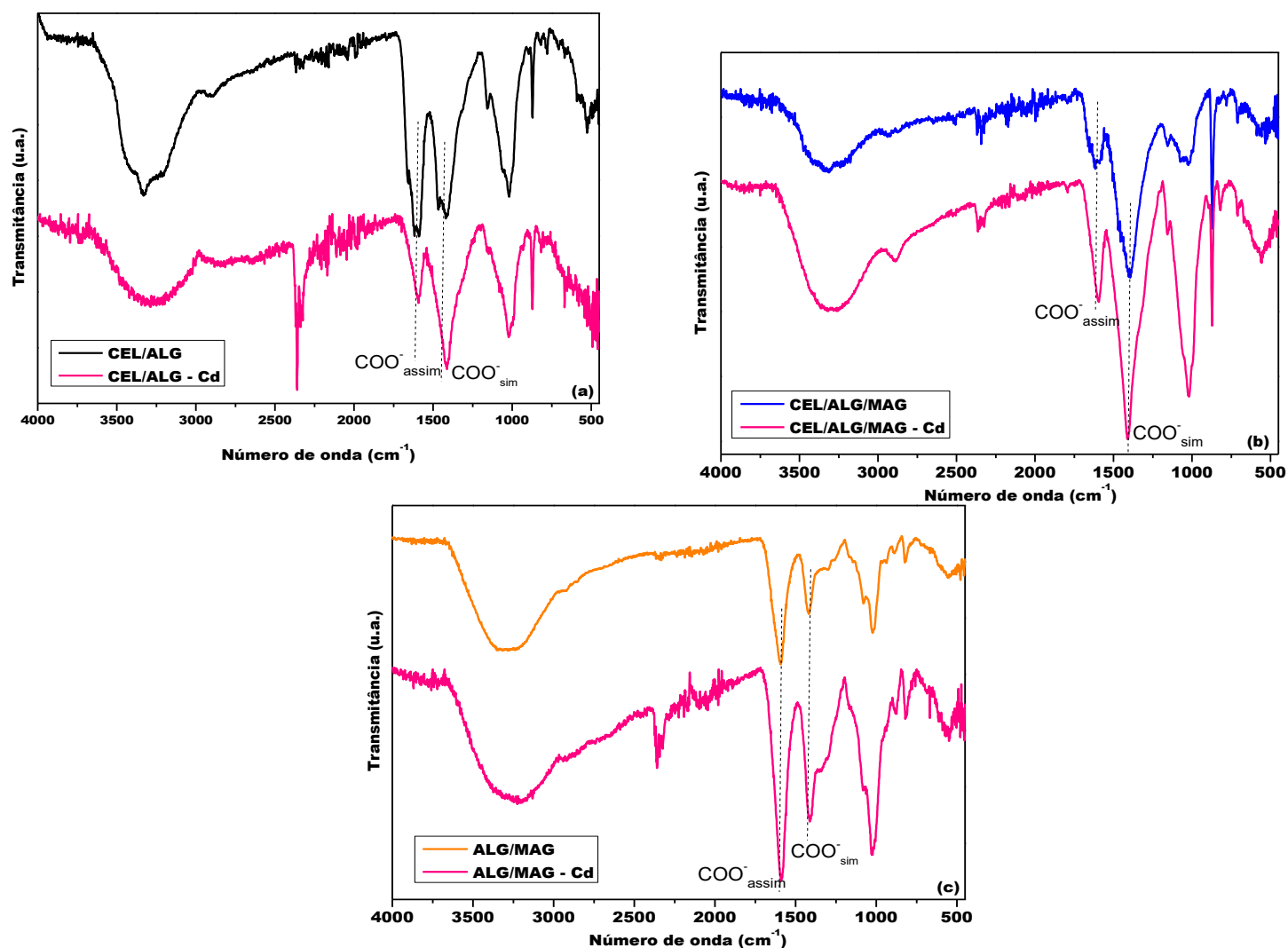
**FONTE:** O próprio autor (2024)

Com base nos maiores valores de  $R^2$  e menores valores de RMSE, os resultados experimentais das esferas CEL/ALG e CEL/ALG/MAG se ajustaram melhores para o modelo da isoterma de Freundlich. O modelo ajustado define que as esferas CEL/ALG, CEL/ALG/MAG possuem SA heterogêneos (com  $n_F$  maior que 1) com níveis de energias diferentes entre si para interação com os íons  $Cd^{2+}$  (Alves *et al.* 2019; Panda *et al.* 2021). Referente ao mecanismo de sorção, os fenômenos de fisissorção e quimissorção podem ocorrer simultaneamente durante a formação da multicamada dos íons  $Cd^{2+}$  sorvidos na superfície das esferas (Ho, Mckay, 1998; Alves *et al.* 2019; Panda *et al.* 2021).

Os dados de sorção das esferas ALG/MAG apresentaram melhores ajustes para o modelo de Langmuir com base no maior de valor de  $R^2$  e menor valor de RMSE. O modelo define que a superfície das esferas ALG/MAG possuem AS específicos distribuídos de forma homogênea e o processo de sorção ocorre com a formação da monocamada de íons  $Cd^{2+}$  sorvidos. O modelo de Langmuir ainda define que não ocorre interações entre os íons sorvidos e de acordo com o valor de  $R_L$ , a sorção acontece de forma favorável.

Na Figura 35, estão apresentados os espectros de FTIR-ATR das esferas antes e após o processo de sorção dos íons  $Cd^{2+}$ .

**Figura 35** – Espectros de FTIR-ATR das esferas CEL/ALG (a), CEL/ALG/MAG (b) e ALG/MAG (c) após o processo de sorção de íons  $\text{Cd}^{2+}$



Fonte: O próprio autor (2024)

Referente aos espectros apresentados na Figura 35 pertencente às esferas CEL/ALG (a) e CEL/ALG/MAG (b), observou-se que após o processo de sorção de  $\text{Cd}^{2+}$ , as bandas na região de 1610  $\text{cm}^{-1}$  e 1607  $\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento assimétrico do grupo  $\text{COO}^-$  sofreram um deslocamento para região de 1596  $\text{cm}^{-1}$  e 1595  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Os deslocamentos observados podem ser relacionados com o processo de quimissorção com a complexação dos íons  $\text{Cd}^{2+}$  com os grupos  $\text{COO}^-$  do alginato formando acetato de cádmio (II) (Ren et al., 2016; Facchi, 2018; Shen et al., 2022).

Quanto ao comportamento das esferas ALG/MAG apresentadas na Figura 35 (c), não foi possível verificar diferença significativas entre os espectros antes e após a sorção de  $\text{Cd}^{2+}$ , sugerindo que os íons estejam sorvidos por fisissorção

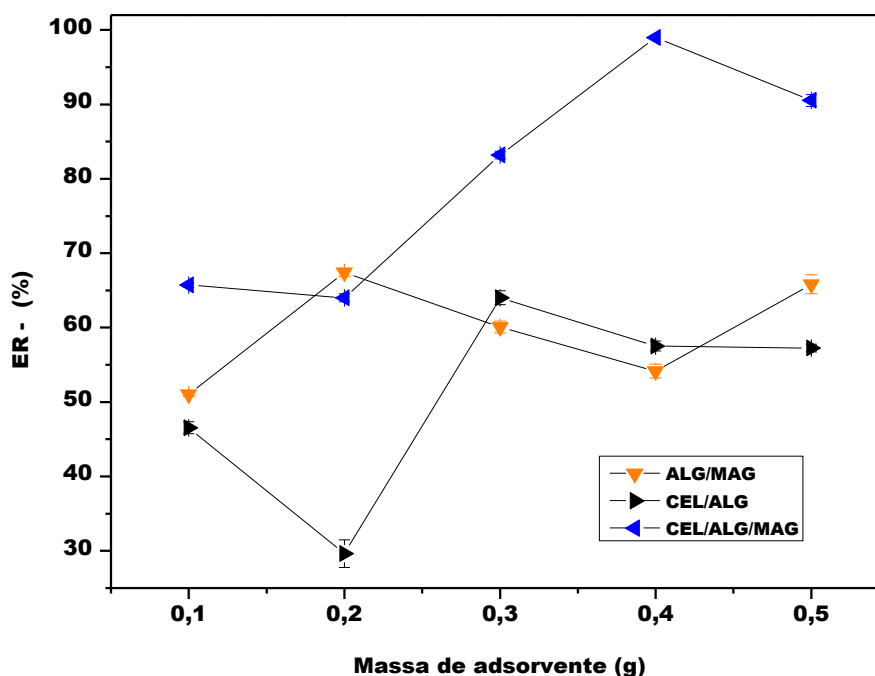
(interações intermoleculares fracas) (Maaloul *et al.* 2021; Kasbaji *et al.* 2023). Vale frisar que somente o FTIR-ATR não permite reconhecer se o processo sorção ocorre por quimissorção ou fisissorção, no entanto, oferece suporte para sugestões de mecanismo.

### 5.3.2 Variação dos Parâmetros de Sorção dos Íons $\text{Ni}^{2+}$

#### 5.3.2.1 Determinação da dosagem de sorvente para sorção dos íons $\text{Ni}^{2+}$

Para os ensaios de sorção em 10 mL de  $\text{Ni}^{2+}$  ( $0,09 \text{ mmol L}^{-1}$ ), optou-se em utilizar somente as esferas CEL/ALG, CEL/ALG/MAG e ALG/MAG com base nos valores na ER do  $\text{Cd}^{2+}$ . Na Figura 36 e Apêndice F estão apresentados os valores de ER das esferas ALG/MAG, CEL/ALG e CEL/ALG/MAG.

**Figura 36** – Variação de massa de sorvente na sorção de ( $0,09 \text{ mmol L}^{-1}$ )  $\text{Ni}^{2+}$  a  $22^\circ\text{C}$ , tempo de contato de 480 minutos e sem ajuste de pH



Fonte: O próprio autor (2024)

As melhores massas para as esferas ALG/MAG e CEL/ALG foram 0,2 g e 0,3 g com ER máximas de 67% e 63%, respectivamente. Ao utilizar 0,4 g das esferas CEL/ALG/MAG a ER atinge valor satisfatório de 94%, sugerindo ser a melhor

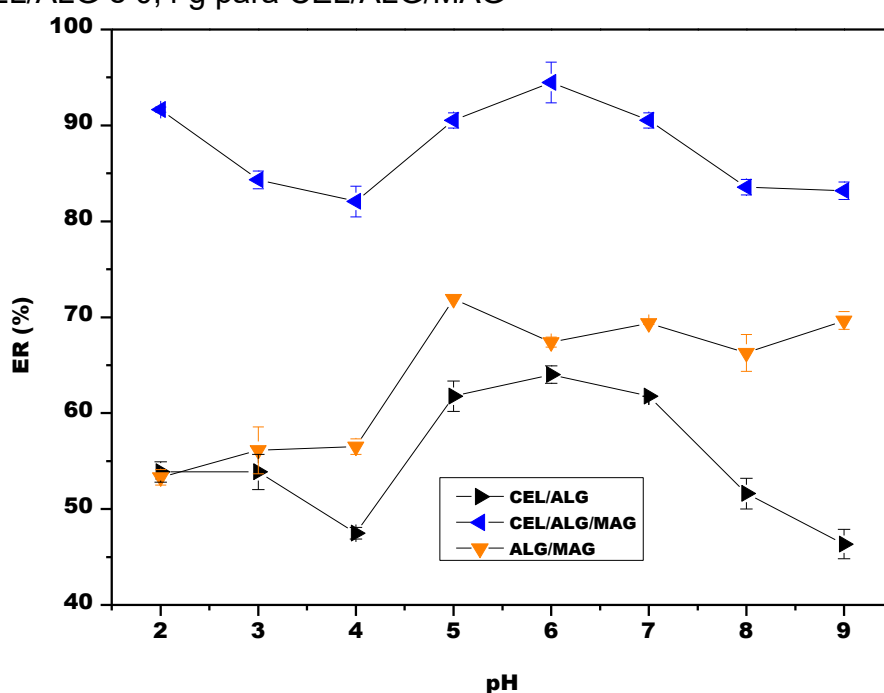
massa para as etapas seguintes (variação de pH, cinética e concentração).

Observou-se que na sorção de  $\text{Ni}^{2+}$  as esferas ALG/MAG, CEL/ALG e CEL/ALG/MAG não apresentaram equilíbrio (apenas pontos de ER máximos), e em maiores massa nota-se menores valores na ER. Esse fato pode ser relacionado com a possível aglomeração das esferas devido as interações (esfera/esfera), diminuindo a área superficial e resultando menores valores de ER (Toutouchi; Shariati; Mahanpoor, 2019, Zhao; Ouyang; Yang, 2021).

### 5.3.2.2 Influência do pH da solução de $\text{Ni}^{2+}$ na ER das esferas

Na Figura 37 e Apêndice G estão descritos os resultados dos ensaios de sorção com as esferas CEL/ALG, CEL/ALG/MAG e ALG/MAG na remoção de  $\text{Ni}^{2+}$ , variando o pH inicial da solução entre 2 e 9.

**Figura 37** – Variação do pH utilizando 10 mL da solução de  $\text{Ni}^{2+}$  ( $0,09 \text{ mmol L}^{-1}$ ), tempo de contato de 480 minutos a  $22^\circ\text{C}$  e com 0,2 g de ALG/MAG, 0,3 g de CEL/ALG e 0,4 g para CEL/ALG/MAG



Fonte: O próprio autor (2024)

Verificou-se que para as esferas ALG/MAG, os ensaios de sorção com pH inicial  $\geq 5$ , a ER manteve-se entre 66,27 e 71,91%, não apresentando diferença significativa com base no teste de *Tukey*. Esse fato pode ser explicado com os valores de pH após sorção ficaram entre 7,14 e 8,54, superiores que o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  das esferas de

7,11, acarretando a desprotonação dos grupos COOH do alginato e favorecendo a sorção de  $\text{Ni}^{2+}$ .

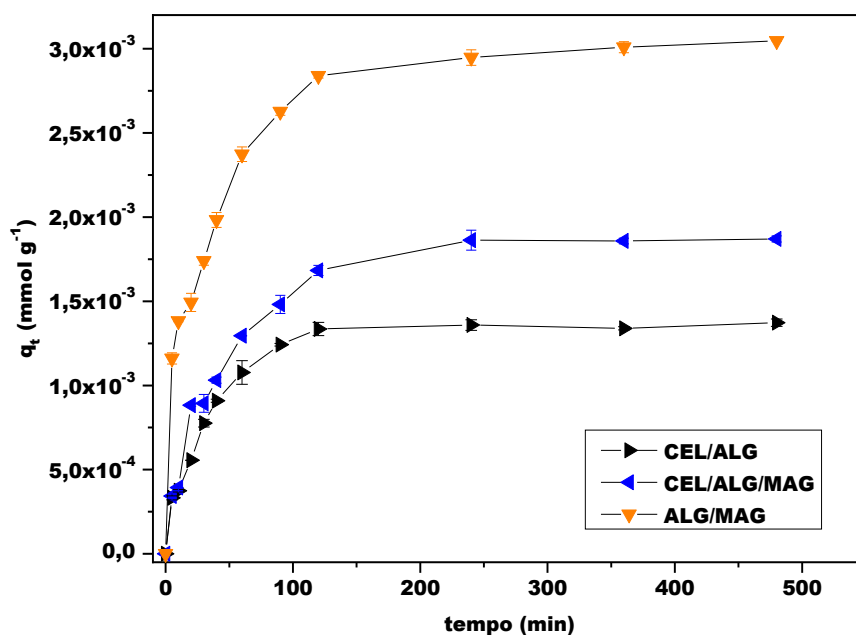
Observou-se que para as esferas CEL/ALG e CEL/ALG/MAG os melhores valores de eficiência foram em pH inicial 6, com remoção de 63,63% e 94,41%, respectivamente. O pH após a sorção dos sorventes CEL/ALG e CEL/ALG/MAG mantiveram-se entre 8,5 e 9,6, valores superiores ao  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , favorecendo a interação esfera/ $\text{Ni}^{2+}$ , conforme as discussões de Oliveira *et al.* (2020); Vidal *et al.* (2020) e Silva *et al.* (2022).

Para os ensaios de cinética e isoterma para os íons  $\text{Ni}^{2+}$ , definiu-se os valores iniciais de pH 5 para as esferas ALG/MAG e pH 6 para as esferas CEL/ALG e CEL/ALG/MAG com base na ER.

### 5.3.2.3 Cinética de sorção dos íons $\text{Ni}^{2+}$

Na Figura 38 e Apêndice H, estão esquematizados os resultados de sorção de  $\text{Ni}^{2+}$  em função do tempo de contato entre sorvente e sorvato.

**Figura 38** – Variação do tempo de contato na sorção de  $\text{Ni}^{2+}$  ( $0,09 \text{ mmol L}^{-1}$ ), utilizando 0,4 g e pH 6 para as esferas CEL/ALG/MAG, 0,3 g e pH 6 para as esferas CEL/ALG e 0,2 g e pH 6 para as esferas ALG/MAG a  $20^\circ\text{C}$ .

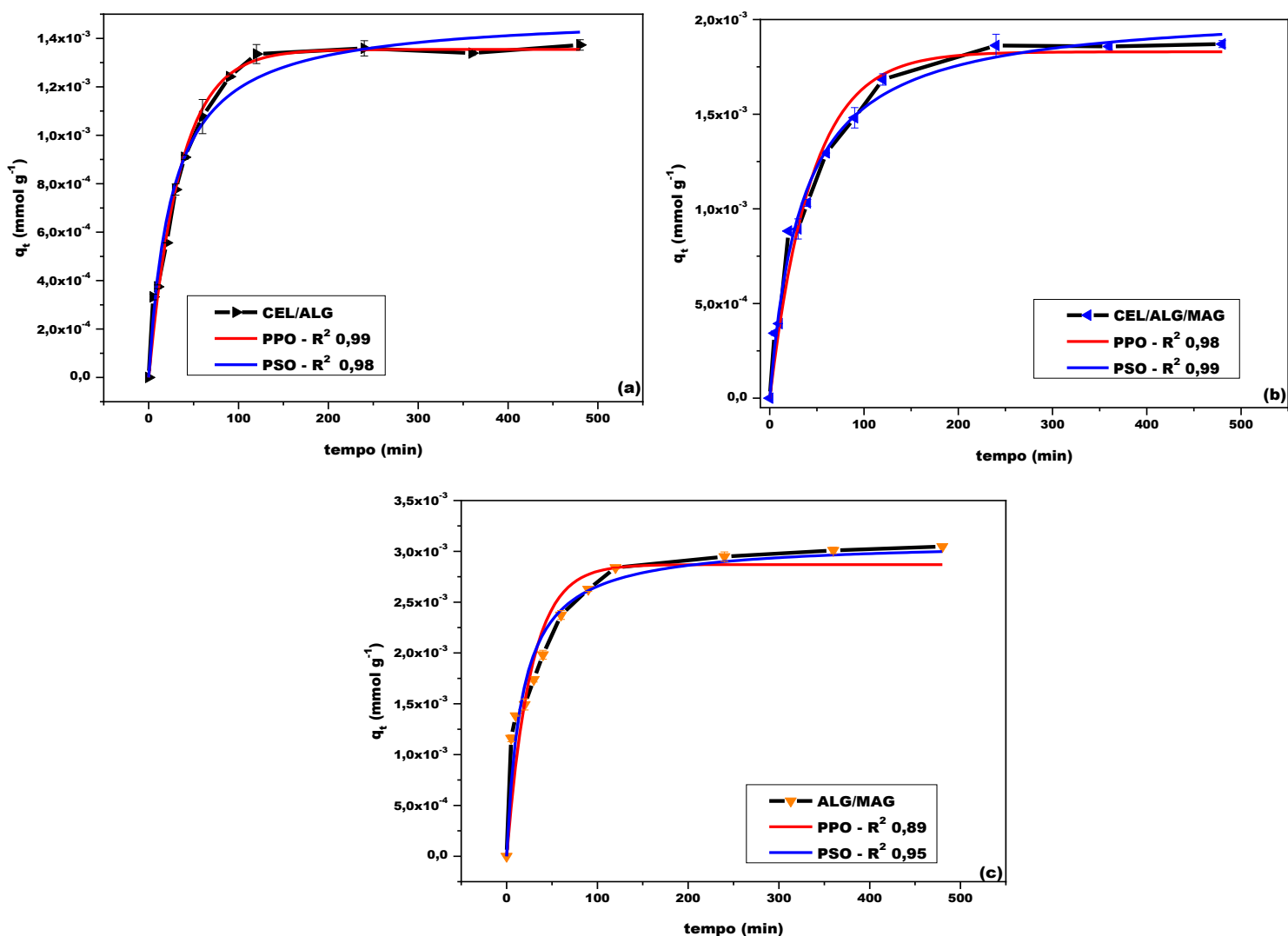


Fonte: O próprio autor (2024)

Observou-se que a partir de 240 minutos, todas as esferas

apresentaram equilíbrio no processo de sorção dos íons  $\text{Ni}^{2+}$ , indicando a saturação dos SA (Wang *et al.* 2019; Rahman *et al.* 2021). Para estudar os mecanismos que controlam a taxa de sorção, realizou as modelagens cinéticas de sorção das esferas CEL/ALG, CEL/ALG/MAG e ALG/MAG que estão apresentados na Figura 39 nos itens (a), (b) e (c) e Tabela 12, respectivamente.

**Figura 39** – Ajustes não-lineares dos modelos de PPO e PSO de cinética de sorção de  $\text{Ni}^{2+}$



Fonte: O próprio autor (2024)

**Tabela 12** – Ajustes não-lineares dos modelos cinéticos de PPO e PSO da sorção do  $\text{Ni}^{2+}$

Ordem de reação	Esferas		
	CEL/ALG	CEL/ALG/MAG	ALG/MAG
<b>PPO</b>			
$k_1$	$28,60 \times 10^{-3} \pm 1,91 \times 10^{-3}$	$22,70 \times 10^{-3} \pm 2,03 \times 10^{-3}$	$37,66 \times 10^{-3} \pm 6,76 \times 10^{-3}$
$q_e$	$1,35 \times 10^{-3} \pm 0,02 \times 10^{-3}$	$1,83 \times 10^{-3} \pm 0,05 \times 10^{-3}$	$2,87 \times 10^{-3} \pm 0,14 \times 10^{-3}$
$q_{e - \text{exp}}$	$1,37 \times 10^{-3} \pm 0,02 \times 10^{-3}$	$1,87 \times 10^{-3} \pm 0,02 \times 10^{-3}$	$3,04 \times 10^{-3} \pm 0,01 \times 10^{-3}$
$R^2$	<b>0,99</b>	0,98	0,89
RMSE	<b><math>0,02 \times 10^{-3}</math></b>	$0,05 \times 10^{-3}$	$0,30 \times 10^{-3}$
<b>PSO</b>			
$k_2$	$25,56 \pm 3,64$	$14,17 \pm 1,65$	$19,10 \pm 3,96$
$q_e$	$1,50 \times 10^{-3} \pm 0,04 \times 10^{-3}$	$2,06 \times 10^{-3} \pm 0,05 \times 10^{-3}$	$3,10 \times 10^{-3} \pm 0,12 \times 10^{-3}$
$R^2$	0,98	<b>0,99</b>	<b>0,95</b>
RMSE	$0,03 \times 10^{-3}$	<b><math>0,04 \times 10^{-3}</math></b>	<b><math>0,20 \times 10^{-3}</math></b>

PPO – Pseudo primeira-ordem.  $K_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) – Constante de velocidade da PPO.  $q_e$  ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) – Capacidade sortiva teórica.  $q_{e - \text{exp}}$  ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) – Capacidade sortiva experimental.  $R^2$  – Coeficiente de determinação. RMSE – Raiz quadrada do erro-médio. PSO – Pseudo segunda-ordem.  $K_2$  ( $\text{g mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) – Constante de velocidade da PSO. Valores médios  $\pm$  o desvio padrão.

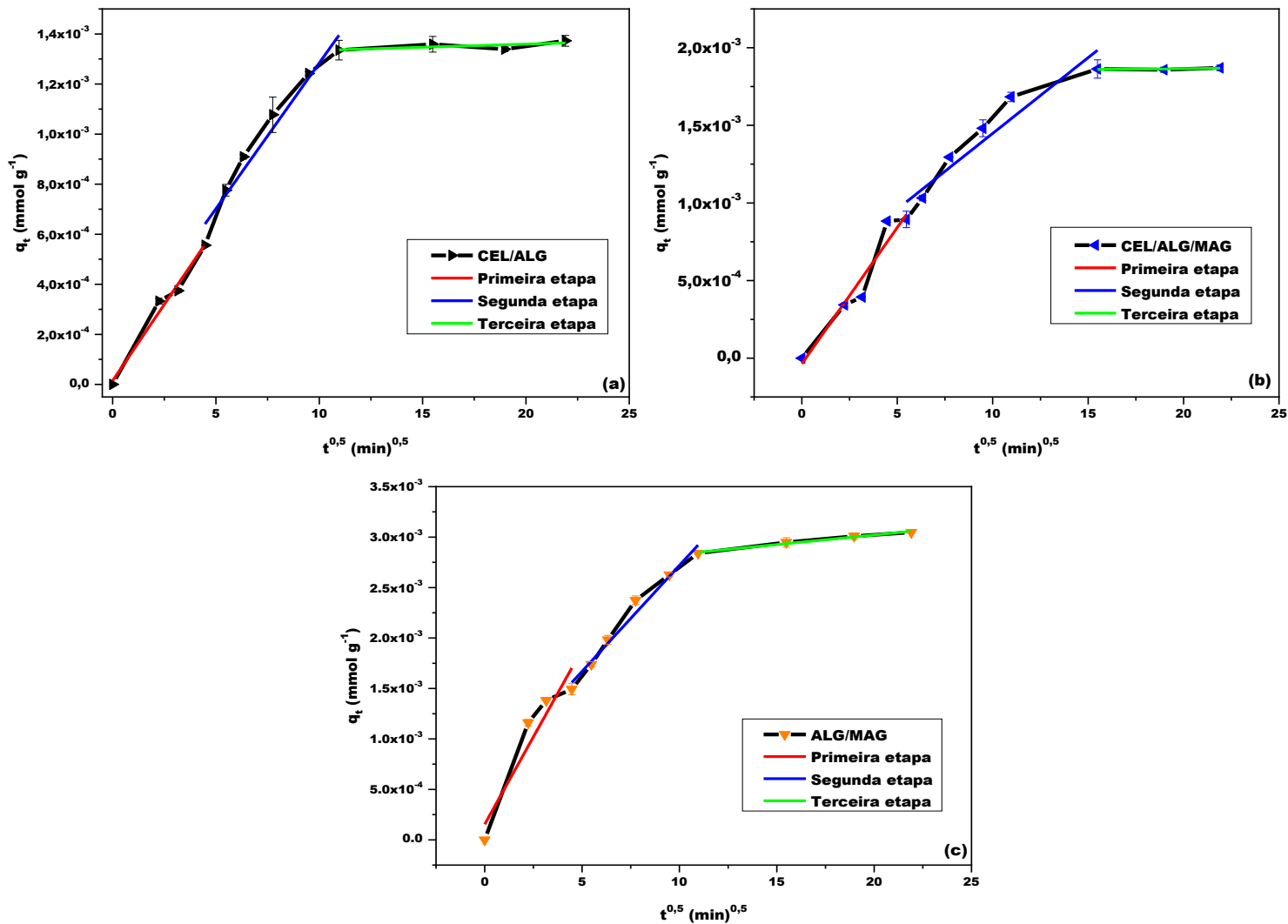
**FONTE:** O próprio autor (2024)

Verificou-se que os dados experimentais das esferas CEL/ALG apresentaram melhores ajustes para o modelo PPO, indicando que a taxa de sorção é proporcional a concentração do sorvato e dependente da quantidade de AS disponíveis na superfície do sorvente (Ho; Mckay, 1998; Lagoa; Rodrigues, 2009; Soleimani *et al.* 2023; Vareda, 2023).

Os dados experimentais das esferas CEL/ALG/MAG e ALG/MAG se ajustaram melhores para o modelo PSO definindo, portanto, que a taxa de sorção é controlada pela quantidade de íons  $\text{Ni}^{2+}$  sorvidos na superfície dos sorventes (Ho; Mckay, 1999; Facchi, 2018; Silva *et al.* 2018; Maaloul *et al.* 2021).

Foram realizadas as modelagens de difusão intra-partícula para obtenção de informações suplementares do processo da difusão. Na Figura 40 e Tabela 13, estão apresentados os valores obtidos da modelagem linear da difusão intra-partícula com os dados da sorção de  $\text{Ni}^{2+}$  das esferas CEL/ALG, CEL/ALG/MAG e ALG/MAG.

**Figura 40** – Representação das etapas da difusão-intra-partícula das sorções de  $\text{Ni}^{2+}$  para as esferas CEL/ALG (a), CEL/ALG/MAG (b) e ALG/MAG (c)



Fonte: O próprio autor (2024)

**Tabela 13** – Modelagem linear da difusão intra-partícula da sorção de Ni<sup>2+</sup> das esferas produzidas

Etapas do Intra-partícula	Esferas		
	CEL/ALG	CEL/ALG/MAG	ALG/MAG
<b>1° etapa</b>			
K <sub>df</sub>	0,12x10 <sup>-3</sup> ± 0,01x10 <sup>-3</sup>	0,17x10 <sup>-3</sup> ± 0,02x10 <sup>-3</sup>	0,34x10 <sup>-3</sup> ± 0,08x10 <sup>-3</sup>
C <sub>df</sub>	0,01x10 <sup>-3</sup> ± 0,03x10 <sup>-3</sup>	-0,03x10 <sup>-3</sup> ± 0,09x10 <sup>-3</sup>	0,15x10 <sup>-3</sup> ± 0,23x10 <sup>-3</sup>
R <sup>2</sup>	0,97	0,91	0,85
RMSE	0,03x10 <sup>-3</sup>	0,11x10 <sup>-3</sup>	0,26x10 <sup>-3</sup>
<b>2° etapa</b>			
K <sub>df</sub>	0,12x10 <sup>-3</sup> ± 0,01x10 <sup>-3</sup>	0,09x10 <sup>-3</sup> ± 0,01x10 <sup>-3</sup>	0,21x10 <sup>-3</sup> ± 0,01x10 <sup>-3</sup>
C <sub>df</sub>	0,12x10 <sup>-3</sup> ± 0,09x10 <sup>-3</sup>	0,47x10 <sup>-3</sup> ± 0,15x10 <sup>-3</sup>	0,61x10 <sup>-3</sup> ± 0,12x10 <sup>-3</sup>
R <sup>2</sup>	0,95	0,89	0,97
RMSE	0,06x10 <sup>-3</sup>	0,12x10 <sup>-3</sup>	0,08x10 <sup>-3</sup>
<b>3° etapa</b>			
K <sub>df</sub>	0,02x10 <sup>-4</sup> ± 0,02x10 <sup>-4</sup>	-	0,01x10 <sup>-3</sup> ± 0,01x10 <sup>-3</sup>
C <sub>df</sub>	13,10x10 <sup>-4</sup> ± 0,33x10 <sup>-4</sup>	-	2,64x10 <sup>-3</sup> ± 0,03x10 <sup>-3</sup>
R <sup>2</sup>	0,169	-	0,97
RMSE	0,15x10 <sup>-4</sup>	-	0,01x10 <sup>-3</sup>

*K<sub>df</sub> (mmol g<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) – Constante de difusão. C<sub>df</sub> (mmol g<sup>-1</sup>) – Intercepto. R<sup>2</sup> – Coeficiente de determinação; RMSE – Raiz quadrada do erro-médio. Valores médios ± o desvio padrão.*

**FONTE:** O próprio autor (2024)

Para todas as esferas o C<sub>df</sub> na primeira etapa foram próximos de 0, sugerindo que difusão é controlada por uma única etapa, como o efeito da camada limite, difusão externa ou a difusão intra-partícula dos íons Ni<sup>2+</sup> nos poros dos sorventes (Weber, Morris, 1963; Wang; Guo, 2020). Os valores observados de C<sub>df</sub> da segunda etapa, sugerem que a difusão intra-partícula controla a difusão, e ainda, observou-se também que o fenômeno da difusão intra-partícula aconteceu entre 20 e 220 minutos após o início da sorção.

Em 240 minutos notou-se uma tendência de equilíbrio no processo de sorção para todas as esferas, demonstrando o início da terceira etapa com a saturação dos SA dos sorventes (Góes *et al.* 2016, Wang; Guo, 2020). A modelagem das esferas CEL/ALG/MAG na terceira etapa não estão apresentados na Tabela 13, pois apresentaram valores de R<sup>2</sup> negativos.

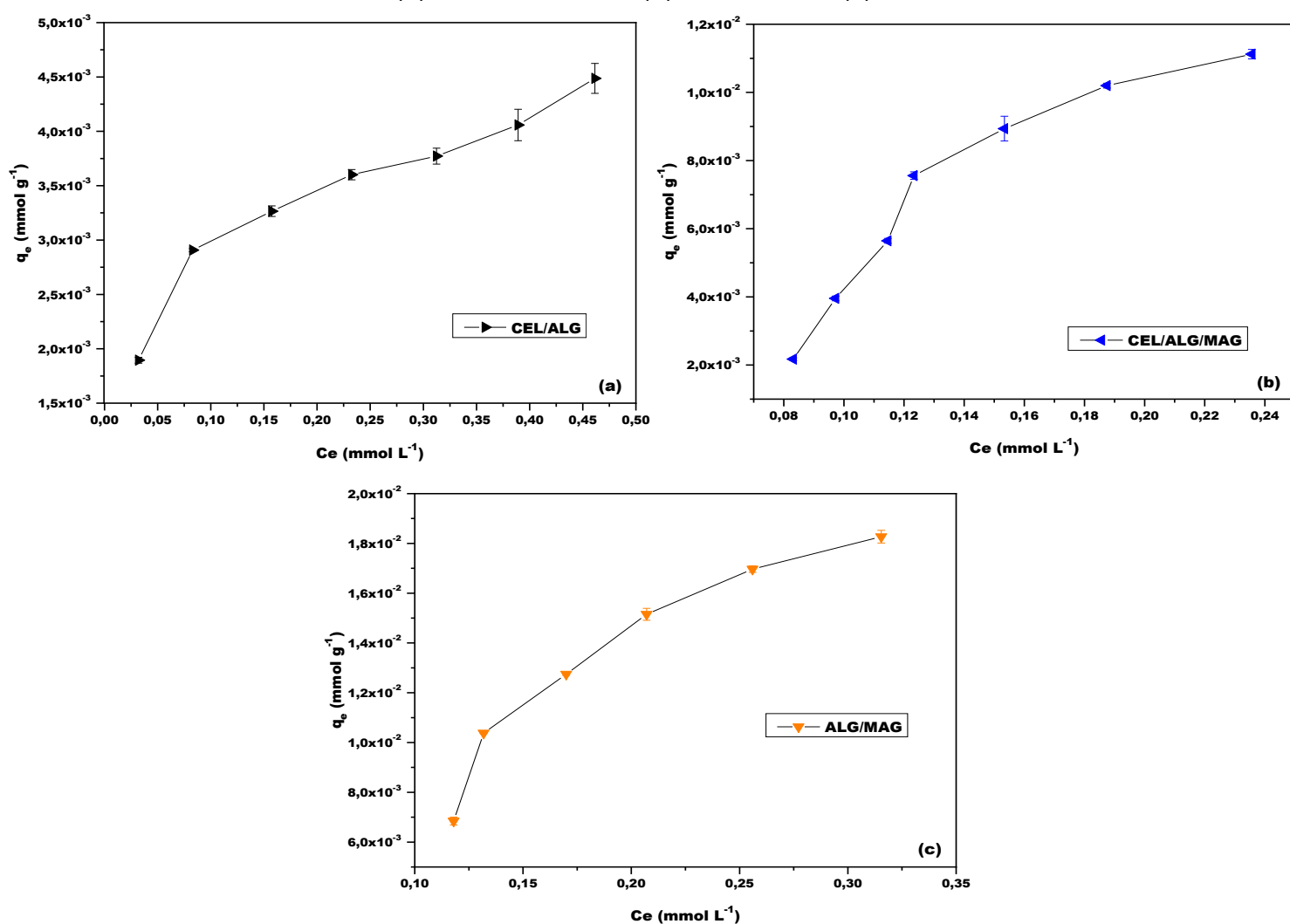
Definiu-se para os ensaios de concentração inicial Ni<sup>2+</sup> o tempo de contato em 240 minutos para garantir que o processo de sorção se encontra em

equilíbrio.

### 5.3.2.4 Isotermas de sorção dos íons $\text{Ni}^{2+}$

Na Figura 41 e no Apêndice I, estão apresentados resultados da variação da concentração inicial de  $\text{Ni}^{2+}$  para esferas CEL/ALG (a), CEL/ALG/MAG (b) e ALG/MAG (c).

**Figura 41** – Plotagem de  $q_e$  versus  $c_e$  para a sorção de  $\text{Ni}^{2+}$  para as esferas CEL/ALG (a), CEL/ALG/MAG (b) e ALG/MAG (c)

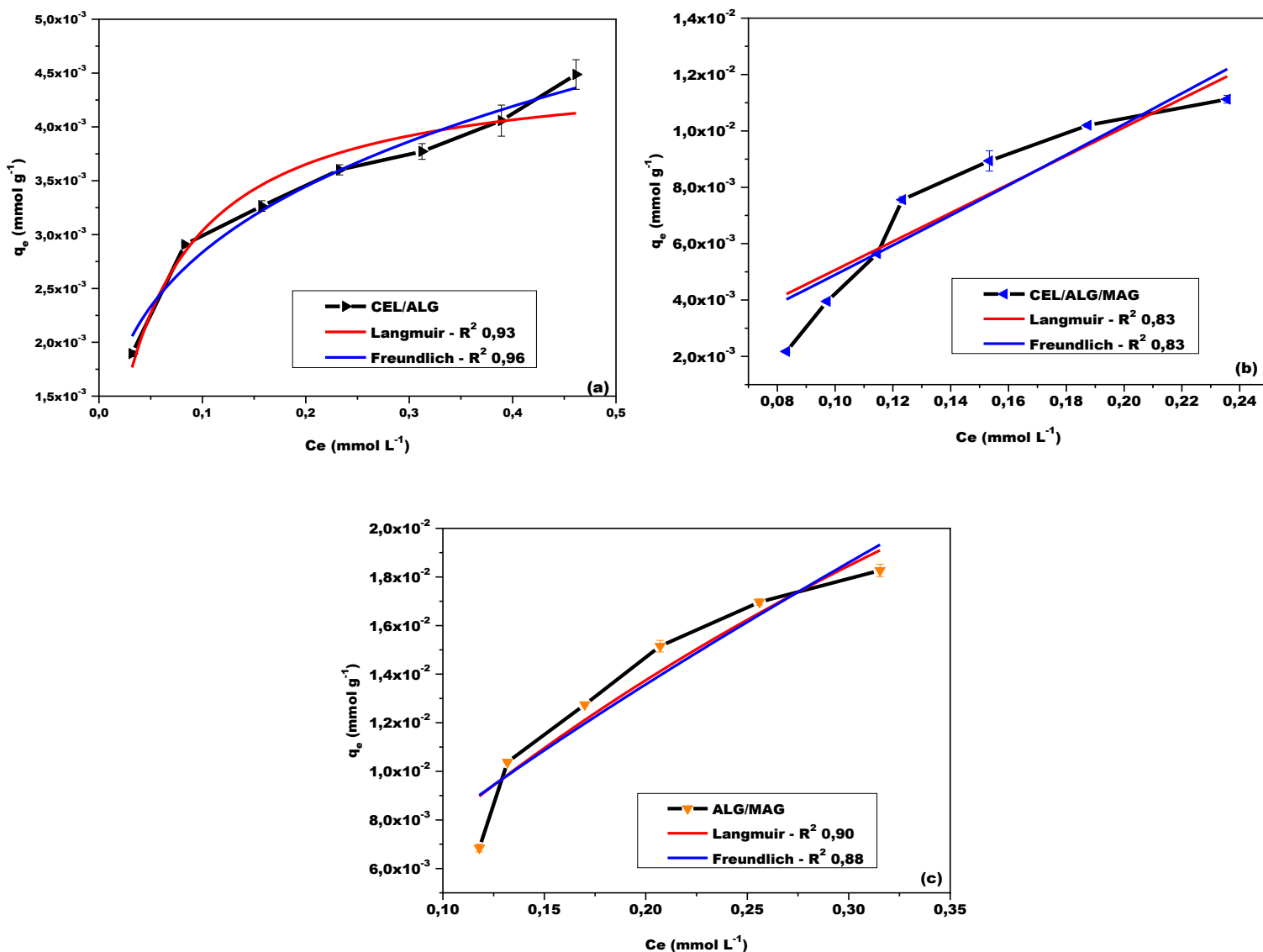


Fonte: O próprio autor (2024)

Observou-se os valores de  $q_e$  aumentaram com o aumento da concentração inicial do sorvato para os sorventes CEL/ALG, CEL/ALG/MAG e ALG/MAG utilizados. As isotermas das esferas apresentaram uma tendência de equilíbrio na concentração inicial de  $0,68 \text{ mmol L}^{-1}$ , sugerindo a saturação dos AS. As

modelagens matemáticas dos dados de sorção foram verificadas para os modelos de Langmuir e Freundlich e na e Figura 42 (a), (b) e (c) e Tabela 14, respectivamente, estão apresentadas as informações obtidas.

**Figura 42** – Modelagem não-linear dos modelos de Langmuir e Freundlich para sorção de  $\text{Ni}^{2+}$  para as esferas CEL/ALG (a), CEL/ALG/MAG (b) e ALG/MAG (c)



Fonte: O próprio autor (2024)

**Tabela 14** – Modelagem não-linear das isotermas de Langmuir e Freundlich dos dados experimentais de sorção do Ni<sup>2+</sup>

Isotermas	Esferas		
	CEL/ALG	CEL/ALG/MAG	ALG/MAG
<b>Langmuir</b>			
K <sub>L</sub>	19,57 ± 4,00	0,75x10 <sup>-3</sup> ± 1,31	1,53 ± 1,03
R <sub>L</sub>	0 < R <sub>L</sub> < 1	1	0 < R <sub>L</sub> < 1
q <sub>e</sub>	4,58x10 <sup>-3</sup> ± 0,21x10 <sup>-3</sup>	67,56 ± 117634,63	58,56x10 <sup>-3</sup> ± 29,15x10 <sup>-3</sup>
q <sub>e-exp</sub>	4,4x10 <sup>-3</sup> ± 0,13x10 <sup>-3</sup>	11,12x10 <sup>-3</sup> ± 0,14x10 <sup>-3</sup>	18,27x10 <sup>-3</sup> ± 0,25x10 <sup>-3</sup>
R <sup>2</sup>	0,93	0,83	<b>0,90</b>
RMSE	0,21x10 <sup>-3</sup>	1,37x10 <sup>-3</sup>	<b>1,34x10<sup>-3</sup></b>
<b>Freundlich</b>			
K	5,43x10 <sup>-3</sup> ± 0,20x10 <sup>-3</sup>	56,81x10 <sup>-3</sup> ± 21,31x10 <sup>-3</sup>	47,27x10 <sup>-3</sup> ± 9,50x10 <sup>-3</sup>
n <sub>F</sub>	3,54 ± 0,31	0,93 ± 0,18	1,29 ± 0,22
R <sup>2</sup>	<b>0,96</b>	<b>0,83</b>	0,88
RMSE	<b>0,15x10<sup>-3</sup></b>	<b>1,35x10<sup>-3</sup></b>	1,46x10 <sup>-3</sup>

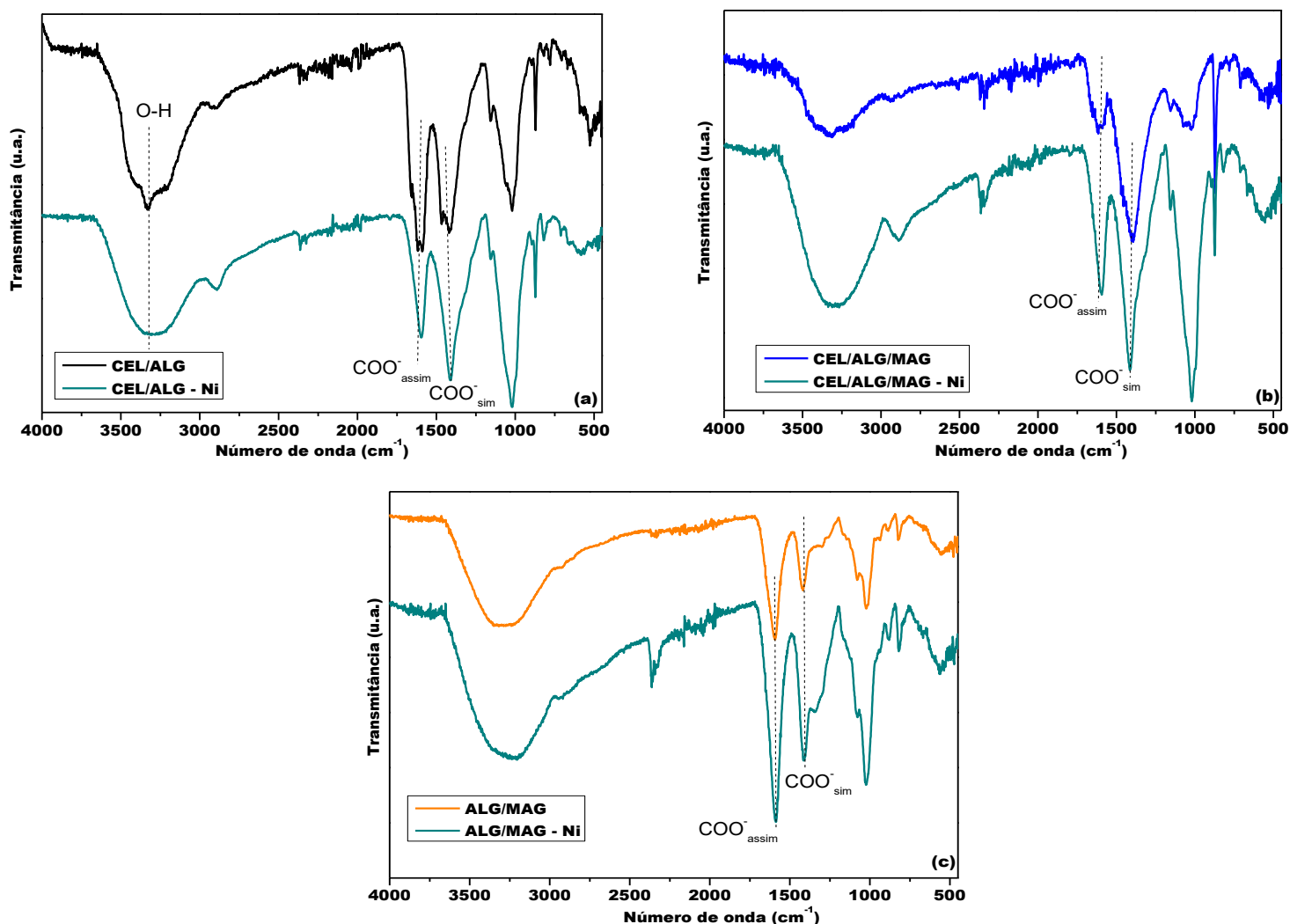
*K<sub>L</sub> (mmol g<sup>-1</sup>) – Constante de Langmuir. R<sub>L</sub> – Parâmetro de Langmuir. q<sub>e</sub> (mmol g<sup>-1</sup>) – Capacidade sortiva teórica. q<sub>e-exp</sub> (mmol g<sup>-1</sup>) – Capacidade sortiva experimental. R<sup>2</sup> – Coeficiente de determinação. RMSE – Raiz quadrada do erro-médio. K<sub>F</sub> ((mmol g<sup>-1</sup>) – Constante de Freundlich. n<sub>F</sub> – Parâmetros de Freundlich relacionado com a heterogeneidade da superfície. Valores médios ± o desvio padrão.*

**FONTE:** O próprio autor (2024)

Observou-se que os dados experimentais da sorção de Ni<sup>2+</sup> utilizando os sorventes CEL/ALG e CEL/ALG/MAG se ajustaram melhores para o modelo da isoterma de Freundlich apresentando maiores valores de R<sup>2</sup> e menores valores de RMSE. O modelo define que a sorção do Ni<sup>2+</sup> ocorre em SA com níveis energéticos heterogêneos distribuídos na superfície das esferas e ainda sugere a interação entre os íons sorvidos acarretando a formação de multicamadas (Do, 1998; Alves *et al.* 2019; Panda *et al.* 2021; Hu *et al.* 2023). As esferas ALG/MAG apresentaram melhores ajustes para o modelo de Langmuir e valores de R<sub>L</sub> entre 0 e 1, sugerindo que a sorção do Ni<sup>2+</sup> ocorre em SA homogêneos de forma favorável energeticamente (Facchi, 2018; Alves *et al.*, 2019).

Na Figura 43 estão apresentados os espectros de FTIR-ATR das esferas após o processo de sorção dos íons Ni<sup>2+</sup>.

**Figura 43** – Espectros de FTIR-ATR das esferas CEL/ALG (a), CEL/ALG/MAG (b) e ALG/MAG (c) após a sorção dos íons  $\text{Ni}^{2+}$



Fonte: O próprio autor (2024)

Observou-se no espectro das esferas CEL/ALG (Figura 43 (a)) deslocamentos das bandas referente aos estiramentos O-H em  $3325\text{ cm}^{-1}$  e  $\text{COO}^-_{\text{assim}}$  em  $1606\text{ cm}^{-1}$  para o número de onda de  $3298\text{ cm}^{-1}$  e  $1595\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. No espectro apresentado na Figura 43 (b) pertencente as esferas CEL/ALG/MAG, também se verificou o deslocamento da banda referente ao estiramento  $\text{COO}^-$  de  $1606\text{ cm}^{-1}$  para  $1594\text{ cm}^{-1}$ . Os deslocamentos mencionados são indicativos da complexação do  $\text{Ni}^{2+}$  com o grupo  $\text{COO}^-$  do alginato e formação de acetato de níquel (II), conforme afirmam os autores Ren et al., (2016); Facchi, (2018) e Shen et al., (2022).

A formação de complexo esfera/ $\text{Ni}^{2+}$  sugere que o processo de sorção

ocorra por quimissorção com a troca de elétrons entre sorvente e sorvato (Kasbaji *et al.*, 2023).

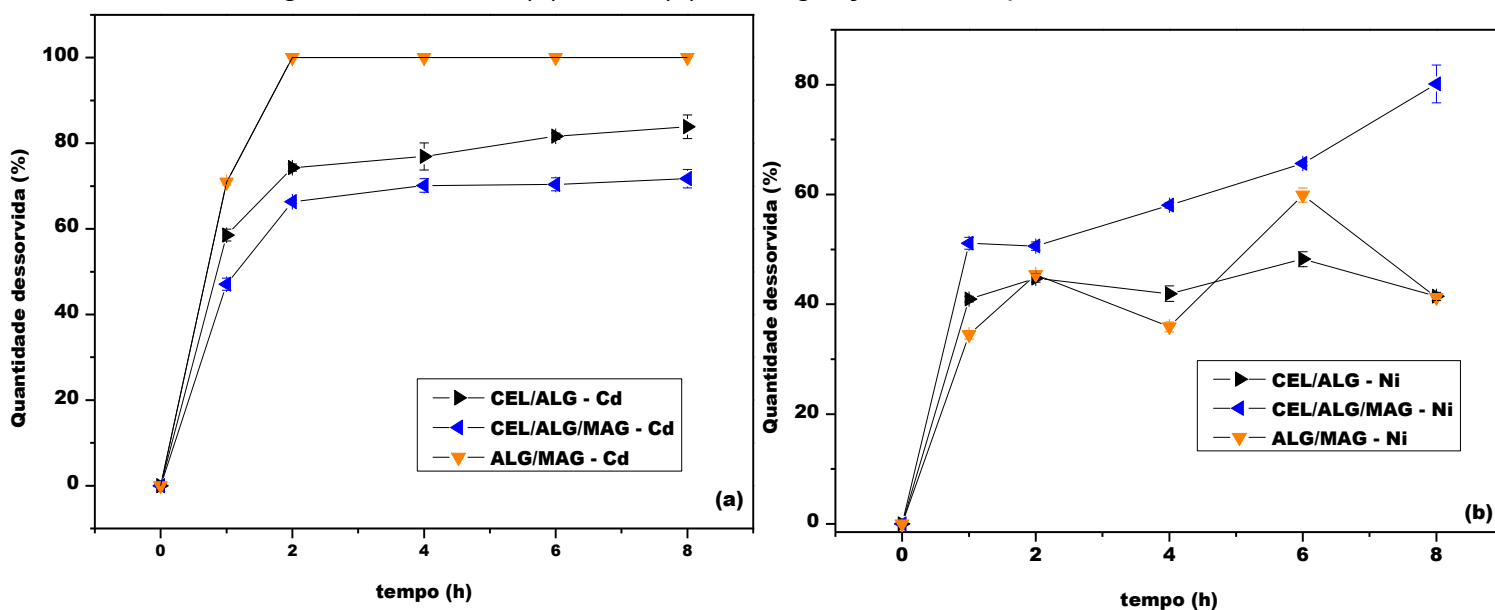
No espectro referente as esferas ALG/MAG (Figura 43 (c)) não foram observados diferença relevantes como os deslocamentos de bandas e algum indicativo da formação de complexação de íons  $\text{Ni}^{2+}$ , sugerindo, portanto, que o processo de sorção ocorra por interações intermoleculares fracas (fisissorção) (Maaloul *et al.* 2021; Kasbaji *et al.* 2023).

### 5.3.3 Ensaio de Dessorção

#### 5.3.3.1 Tempo de agitação de dessorção

Os ensaios de dessorção possibilitaram reconhecer quais são as forças de interações que podem controlar o processo de sorção (quimissorção e fisissorção). Na Figura 44, estão apresentados os resultados obtidos dos ensaios preliminares de dessorção utilizando como eluente uma solução ácida de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{HNO}_3$  +  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ .

**Figura 44** – Ensaio de dessorção utilizando como eluente  $\text{HNO}_3$  ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) +  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) e as esferas CEL/ALG, CEL/ALG/MAG e ALG/MAG carregadas com  $\text{Cd}^{2+}$  (a) e  $\text{Ni}^{2+}$  (b) com agitação de 30 rpm à  $22^\circ\text{C}$



Fonte: O próprio autor (2024)

Para as esferas CEL/ALG, CEL/ALG/MAG e ALG/MAG carregadas com  $\text{Cd}^{2+}$  observou-se que a partir de 2 horas de experimento o máximo de 100% de dessorção foi atingido. Em contrapartida, observou-se que em 2 horas as soluções ácidas contendo as esferas carregadas com os íons  $\text{Cd}^{2+}$  apresentaram aspectos viscoso, formação de bolhas, coloração opaca e formação de corpo de fundo, indicando a degradação das esferas. Portanto, pode-se afirmar que a alta eficiência de dessorção das esferas podem ser relacionadas com a sua degradação e que os íons  $\text{Cd}^{2+}$  estão sorvidos em camadas superficiais dos poros dos sorventes produzidos. A degradação das esferas em meio ácido inviabiliza sua reutilização em ciclos de sorção.

Para as esferas carregadas com  $\text{Ni}^{2+}$  não se observou uma eficiência satisfatória no processo de dessorção. O máximo de dessorção observado para as esferas CEL/ALG/MAG (8 horas), ALG/MAG (6 horas) e CEL/ALG (6 horas) foram de, 80%, 60% e 48%, respectivamente. Durante os ensaios de dessorção de  $\text{Ni}^{2+}$ , também foi observado a mudança da coloração da solução e a formação de corpo de fundo, indicando a degradação das esferas. No entanto, percebeu-se que mesmo com a degradação das esferas, os íons  $\text{Ni}^{2+}$  não foram dessorvidos totalmente sugerindo que os mesmos estão sorvidos em camadas internas dos sorventes.

Com base na degradação das esferas observadas durante o processo de dessorção a partir de 2 horas, optou-se em otimizar o ensaio utilizando uma concentração de  $\text{HNO}_3$  de  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  e tempo de agitação de 1 hora.

#### 5.3.3.2 Concentração do eluente ácido

Na Tabela 15, estão apresentados a quantidade de íons metálicos dessorvidos na presença do eluente em diferentes concentrações ácidas e suas respectivas perdas de massa.

**Tabela 15** – Resultados dos ensaios de dessorção utilizando diferentes concentrações de HNO<sub>3</sub> em 0,1 mol L<sup>-1</sup> de Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> em 60 minutos de agitação de 30 rpm à 22°C

Esfera	Íon metálico			
	Ni <sup>2+</sup>		Cd <sup>2+</sup>	
	1,0 mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub>	0,1 mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub>	1,0 mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub>	0,1 mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub>
CEL/ALG	Q.D. (%)	Q.D. (%)	Q.D. (%)	Q.D. (%)
	26,55 <sup>b</sup> ± 2,63	40,94 <sup>a</sup> ± 0,90	84,05 <sup>a</sup> ± 0,45	58,54 <sup>b</sup> ± 2,40
	P.M. (%)		P.M. (%)	P.M. (%)
CEL/ALG/MAG	39,45 <sup>b</sup> ± 2,16		53,37 <sup>a</sup> ± 0,73	
	Q.D. (%)	Q.D. (%)	Q.D. (%)	Q.D. (%)
	50,81 <sup>a</sup> ± 2,08	51,12 <sup>a</sup> ± 1,88	81,14 <sup>a</sup> ± 1,09	47,10 <sup>b</sup> ± 2,44
ALG/MAG	P.M. (%)		P.M. (%)	
	53,82 <sup>a</sup> ± 1,96		53,53 <sup>a</sup> ± 1,67	
	Q.D. (%)	Q.D. (%)	Q.D. (%)	Q.D. (%)
ALG/MAG	32,14 <sup>a</sup> ± 3,16	34,45 <sup>a</sup> ± 1,37	98,01 <sup>a</sup> ± 1,23	70,94 <sup>b</sup> ± 1,15
	P.M. (%)		P.M. (%)	
	37,95 <sup>a</sup> ± 2,06		39,63 <sup>a</sup> ± 3,90	

Q.D. – Quantidade dessorvida. P.M. – Perda de massa. Valores médios ± Desvio Padrão. As letras sobrescritas na coluna referem-se às diferenças significativas ( $P < 0,05$ ) com base no teste de Tukey.

**FONTE:** O próprio autor (2024)

Referente aos ensaios de dessorção das esferas carregadas com os íons Ni<sup>2+</sup>, observou-se que ao aumentar a concentração do eluente a quantidade dessorvida não ultrapassaram 54%, indicando que o aumento da concentração de HNO<sub>3</sub> não representou efeito significativo na dessorção. Somente as esferas CEL/ALG apresentaram um decréscimo na dessorção dos íons Ni<sup>2+</sup> ao aumentar a concentração do eluente. A baixa eficiência de dessorção do Ni<sup>2+</sup> observada para as esferas CEL/ALG, CEL/ALG/MAG e ALG/MAG sugere que o processo de sorção ocorra por quimissorção em poros internos dos sorventes (Maouloul *et al.*, 2021; Kasbaji *et al.*, 2023). Vale lembrar que no espectro de FTIR-ATR da esfera ALG/MAG (pg. 96) após a sorção do Ni<sup>2+</sup> não foi possível observar deslocamento de bandas que justifique a quimissorção, no entanto, os resultados de dessorção sugerem esse mecanismo.

Conforme exposto na Tabela 15, verificou-se um aumento significativo na quantidade de íons Cd<sup>2+</sup> dessorvidos ao utilizar 1,0 mol L<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub>. Os sorventes CEL/ALG, CEL/ALG/MAG e ALG/MAG apresentaram dessorção satisfatória entre 81 e 98%, no entanto, os altos valores obtidos podem ser relacionados com a degradação

dos poros externos das esferas e não pelo rompimento das interações sorvato/sorvato, conforme discutido anteriormente. Quanto aos mecanismos envolvidos na sorção, mesmo com a dessorção observada, sugere-se que os íons  $\text{Cd}^{2+}$  estejam sorvidos por quimissorção em camadas superficiais dos sorventes.

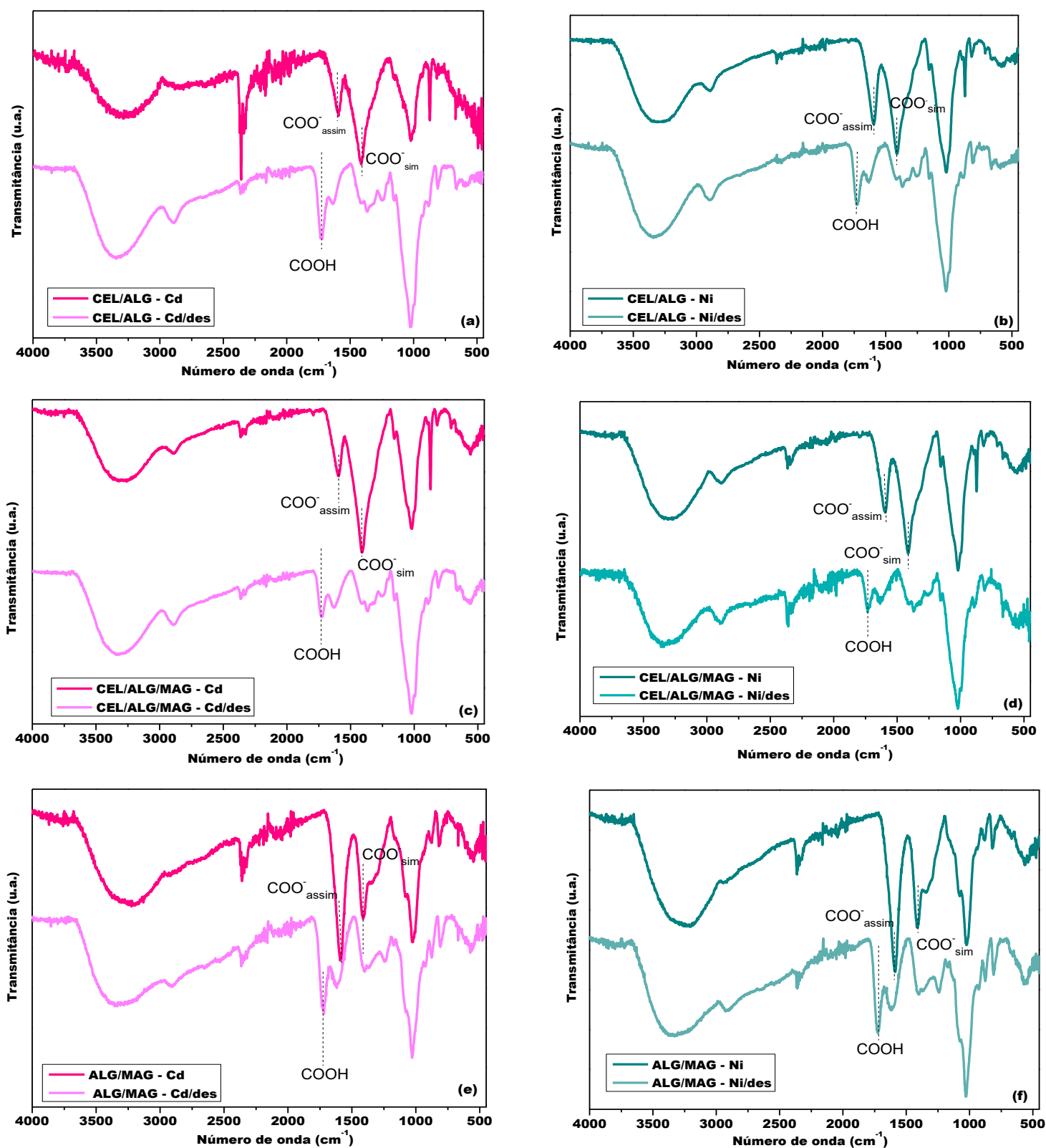
Verificou-se também que a perda de massa se manteve similar ao utilizar  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  ou  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{HNO}_3$ , demonstrando que as esferas não apresentam boas propriedades de resistências em meio ácido. Cabe salientar que nesse trabalho a reticulação química não foi abordada, no entanto, possuem grande potencialidades para pesquisas futuras, utilizando os biopolímeros celulose e alginato.

Buscando mais informações sobre os mecanismo de sorção, foram realizados as análises de FTIR-ATR das esferas após o processo de dessorção e na Figura 45 dos itens (a) ao (f), estão apresentados o comparativo dos espectros com as esferas carregadas dos íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ , respectivamente. Em todos os espectros após dessorção apresentados na Figura 45, observou-se a formação de diferentes bandas entre as regiões  $1700 \text{ cm}^{-1}$  e  $1200 \text{ cm}^{-1}$  quais podem ser relacionados com estiramentos das ligações carbono e oxigênio.

As bandas mais importantes foram verificadas na região de  $1720 \text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento da carbonila (C=O) de ácido carboxílico, indicando a eliminação dos íons metálicos e a protonação do íon carboxilato em meio ácido para a formação do ácido algínico (Segato, 2007; Boughrara *et al.*, 2022).

Sem a presença dos íons metálicos complexados no grupo  $\text{COO}^-$ , as vibrações se tornam mais fortes, o que explica o deslocamento das bandas para a região de número de onda maior em  $1720 \text{ cm}^{-1}$ , confirmando, portanto, a dessorção do sorvato.

**Figura 45** – FTIR-ATR das esferas CEL/ALG ((a) e (b)), CEL/ALG/MAG ((c) e (d)) e ALG/MAG ((e) e (f)) carregadas com  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  e após dessorção, respectivamente

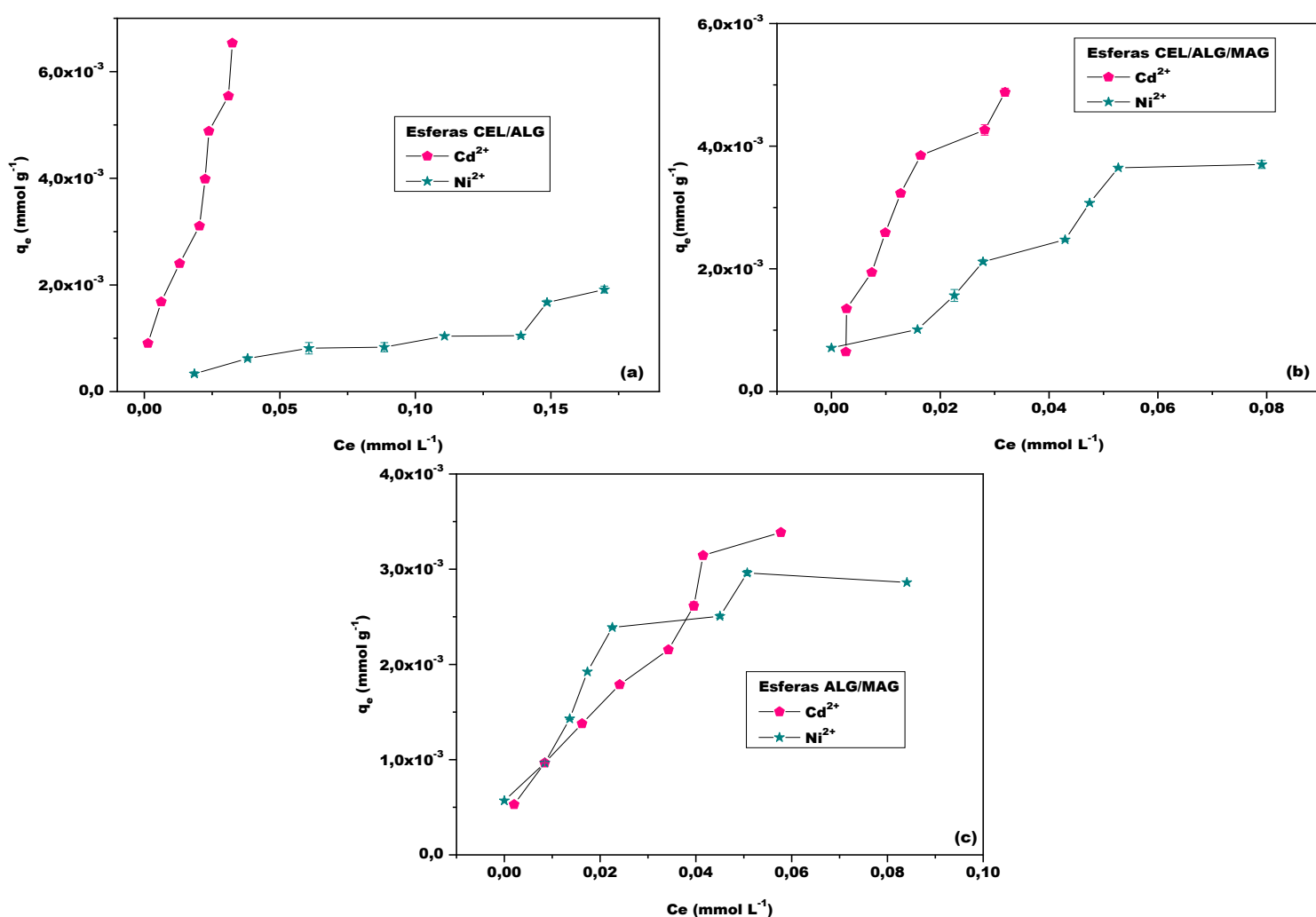


Fonte: O próprio autor (2024)

#### 5.4 Sorção Competitiva dos Íons $\text{Cd}^{2+}$ e $\text{Ni}^{2+}$

A sorção competitiva foi pensada de modo a responder a segunda hipótese que estrutura a presente pesquisa. Na Figura 46 e no Apêndice (J) e Apêndice (K) estão apresentados os resultados da sorção competitiva dos íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  utilizando os sorventes CEL/ALG, CEL/ALG/MAG e ALG/MAG.

**Figura 46** – Sorção competitiva dos íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  utilizando 0,3 g do sorvente CEL/ALG, 0,4 g de CEL/ALG/MAG e 0,5 g de ALG/MAG, sem ajuste de pH com 240 minutos de agitação a 22°C



Fonte: O próprio autor (2024)

Comparando as isotermas da sorção competitiva utilizando as esferas CEL/ALG e CEL/ALG/MAG, observou-se que houve uma competição entre os íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ . Os sorventes mencionados apresentaram uma maior afinidade pelos íons  $\text{Cd}^{2+}$  ( $\text{Sel}_{\text{Cd}} > 1$ ) e remoção média de  $86,44 \pm 3,85$  % ( $q_e = 6,49 \times 10^{-3}$  mmol  $\text{L}^{-1}$ ) e  $90,18$

$\pm 2,83\%$  ( $q_e - 4,88 \times 10^{-3} \text{ mmol L}^{-1}$ , respectivamente. A remoção média de  $\text{Ni}^{2+}$  utilizando as esferas CEL/ALG e CEL/ALG/MAG foram de  $62,34 \pm 3,89\%$  ( $q_e - 1,91 \times 10^{-3} \text{ mmol L}^{-1}$  e  $75,20 \pm 9,81\%$  ( $q_e - 3,70 \times 10^{-3} \text{ mmol L}^{-1}$ , respectivamente, indicando uma menor afinidade pelos íons.

Nas esferas ALG/MAG não se observou preferência por um único íon metálicos. Em concentrações menores que  $0,34 \text{ mmol L}^{-1}$ , o sorvente ALG/MAG apresentou  $\text{Sel}_{\text{Cd}} < 1$  e em concentrações  $0,34 \text{ mmol L}^{-1}$  maiores verificou-se valores de  $\text{Sel}_{\text{Cd}} > 1$ . Os valores de  $q_e$ , na sorção competitiva para as esferas ALG/MAG foram de  $3,39 \times 10^{-3} \text{ mmol L}^{-1}$  para o  $\text{Cd}^{2+}$  e  $2,86 \times 10^{-3} \text{ mmol L}^{-1}$ .

Quanto ao comportamento das isotermas, verificou-se para a sorção do  $\text{Cd}^{2+}$ , as esferas CEL/ALG e CEL/ALG/MAG não apresentaram tendência de equilíbrio, enquanto as isotermas da sorção de  $\text{Ni}^{2+}$  apresentaram classificação do tipo VI, relacionada com a sorção em multicamadas conforme discutem Sing *et al.*, (1985) e Aquino (2015). As esferas ALG/MAG também apresentaram isotermas de comportamento tipo VI, para a sorção de ambos os íons metálicos.

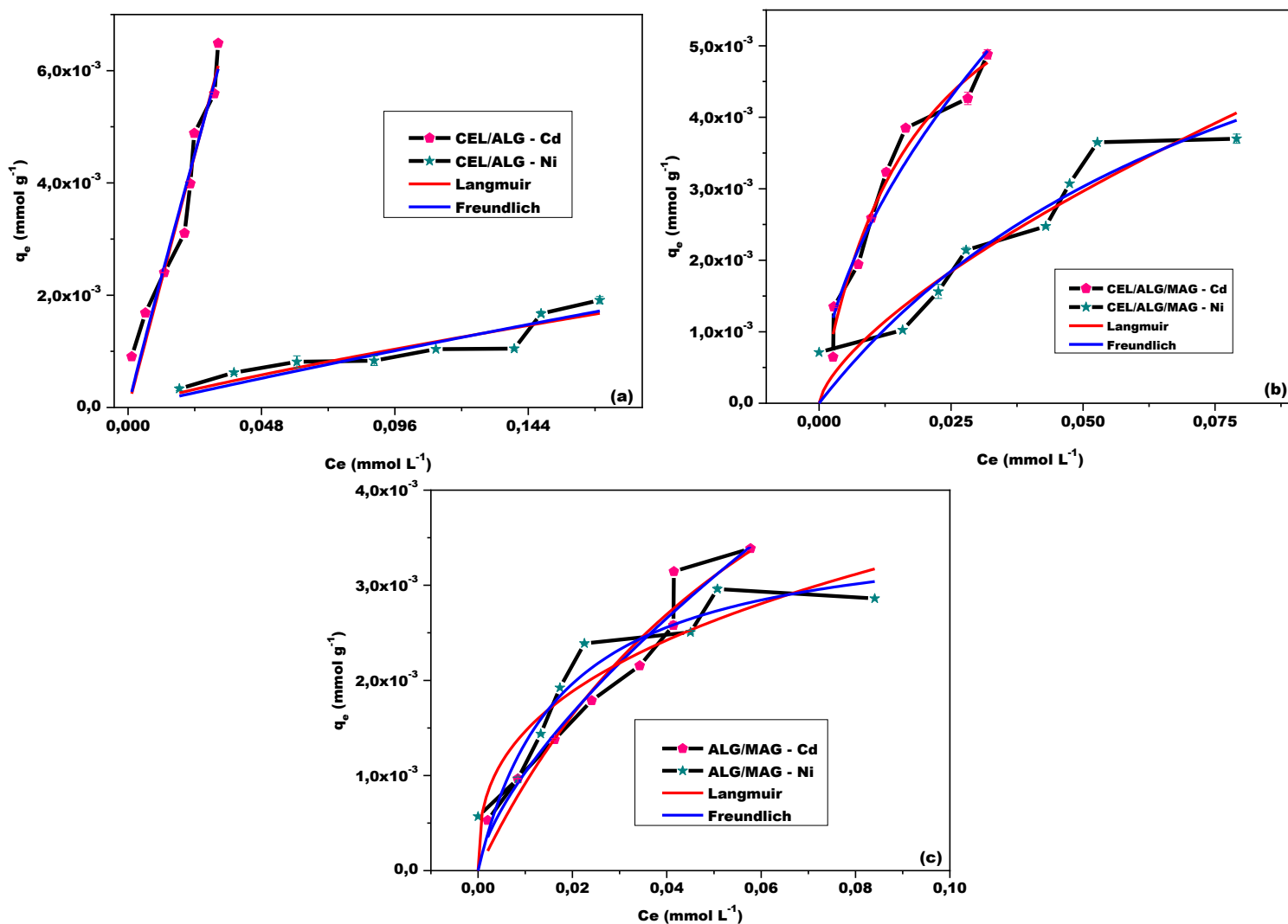
Relembrando a segunda hipótese desse trabalho referente ao efeito das propriedades magnética (da MAG e os íons metálicos) e analisando as isotermas competitivas, observou-se que a presença de MAG nas esferas não influenciou no processo de sorção. Ao adicionar a MAG nas esferas, esperava-se uma maior sorção de  $\text{Ni}^{2+}$ , visto que o íon metálico apresenta propriedades ferromagnéticas, no entanto, os resultados obtidos indicaram que os sorventes possuem maiores afinidades para os íons  $\text{Cd}^{2+}$ .

A maior afinidade dos sorventes pelos íons  $\text{Cd}^{2+}$  na sorção competitiva pode ser relacionada com as propriedades de massa atômica, raios iônico e de hidratação do íon metálico conforme apontam Park *et al.*, (2016), Mahdi *et al.*, (2018) e Ni *et al.*, (2019). Os íons  $\text{Cd}^{2+}$  possuem maiores massa atômica (112,41 u) e raio iônico (0,95 Å) em comparação com os íons  $\text{Ni}^{2+}$  (58,69 u e o raio iônico de 0,69 Å). Portanto, o íon  $\text{Cd}^{2+}$  possui maior raio iônico e em meios aquosos apresentam menor raio de hidratação, influenciando sua mobilidade para interação com os grupos funcionais dos biopolímeros, resultando uma maior sorção (Mahdi *et al.*, 2018; Sena, 2018). O íon  $\text{Ni}^{2+}$  apresenta menor raio iônico e conseqüentemente maior raio de hidratação, o que dificulta sua interação com os SA.

Utilizando os dados da sorção competitiva foram empregados os modelos de Langmuir e Freundlich para obtenção dos mecanismos envolvidos no

processo. Na Figura 47 e Tabela 16 estão apresentados os dados da modelagem matemática.

**Figura 47** – Modelagem das isotermas de sorção competitiva utilizando os sorventes CEL/ALG (a), CEL/ALG/MAG (b) e ALG/MAG (c)



Fonte: O próprio autor (2024)

**Tabela 16** – Modelagem das isotermas de sorção competitiva dos sorventes CEL/ALG (a), CEL/ALG/MAG (b) e ALG/MAG (c)

ESFERA	Sorção competitiva					
	Langmuir	Cd <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Freundlich	Cd <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>
CEL/ALG	k <sub>L</sub>	3,38x10 <sup>-3</sup> ± 7,64	0,56 ± 2,46	k <sub>F</sub>	0,16 ± 0,09	7,48x10 <sup>-3</sup> ± 3,02x10 <sup>-3</sup>
	q <sub>e</sub>	55,44 ± 125,17x10 <sup>-3</sup>	19,65x10 <sup>-3</sup> ± 79,42x10 <sup>-3</sup>	n	1,04 ± 0,16	1,18 ± 0,27
	q <sub>e-exp</sub>	0,64x10 <sup>-3</sup> ± 0,01x10 <sup>-3</sup>	1,91x10 <sup>-3</sup> ± 0,11x10 <sup>-3</sup>	R <sup>2</sup>	<b>0,92</b>	<b>0,82</b>
	R <sub>L</sub>	1	0 < R <sub>L</sub> < 1			
	R <sup>2</sup>	0,91	0,81			
	RMSE	0,52x10 <sup>-3</sup>	0,23x10 <sup>-3</sup>	RMSE	<b>0,52x10<sup>-3</sup></b>	<b>0,22x10<sup>-3</sup></b>
CEL/ALG/MAG	k <sub>L</sub>	56,31 ± 13,63	11,08 ± 7,25	k <sub>F</sub>	0,03 ± 0,01	23,48x10 <sup>-3</sup> ± 10,41x10 <sup>-3</sup>
	q <sub>e</sub>	7,42x10 <sup>-3</sup> ± 0,88x10 <sup>-3</sup>	8,48x10 <sup>-3</sup> ± 3,57x10 <sup>-3</sup>	n	1,75 ± 0,20	1,44 ± 0,30
	q <sub>e-exp</sub>	4,88x10 <sup>-3</sup> ± 0,11x10 <sup>-3</sup>	3,70x10 <sup>-3</sup> ± 0,11x10 <sup>-3</sup>	R <sup>2</sup>	0,94	0,85
	R <sub>L</sub>	0 < R <sub>L</sub> < 1	0 < R <sub>L</sub> < 1			
	R <sup>2</sup>	<b>0,96</b>	<b>0,87</b>			
	RMSE	<b>0,28x10<sup>-3</sup></b>	<b>0,41x10<sup>-3</sup></b>	RMSE	0,36x10 <sup>-3</sup>	0,45x10 <sup>-3</sup>
ALG/MAG	k <sub>L</sub>	13,71 ± 7,29	56,96 ± 1,36	k <sub>F</sub>	0,02 ± 0,01	7,79x10 <sup>-3</sup> ± 2,43x10 <sup>-3</sup>
	q <sub>e</sub>	7,61x10 <sup>-3</sup> ± 2,62x10 <sup>-3</sup>	3,66x10 <sup>-3</sup> ± 0,48x10 <sup>-3</sup>	n	1,46 ± 0,17	2,74 ± 0,71
	q <sub>e-exp</sub>	3,38x10 <sup>-3</sup> ± 0,03x10 <sup>-3</sup>	2,86x10 <sup>-3</sup> ± 1,97x10 <sup>-7</sup>	R <sup>2</sup>	<b>0,96</b>	0,80
	R <sub>L</sub>	0 < R <sub>L</sub> < 1	1			
	R <sup>2</sup>	0,93	<b>0,87</b>			
	RMSE	0,25x10 <sup>-3</sup>	<b>0,32x10<sup>-3</sup></b>	RMSE	<b>0,22x10<sup>-3</sup></b>	0,39x10 <sup>-3</sup>

$K_L$  (mmol g<sup>-1</sup>) – Constante de Langmuir.  $R_L$  – Parâmetro de Langmuir.  $q_e$  (mmol g<sup>-1</sup>) – Capacidade sortiva teórica.  $q_{e-exp}$  (mmol g<sup>-1</sup>) – Capacidade sortiva experimental.  $R^2$  – Coeficiente de determinação. RMSE – Raiz quadrada do erro-médio.  $K_F$  ((mmol g<sup>-1</sup>) – Constante de Freundlich.  $n_F$  – Parâmetros de Freundlich relacionado com a heterogeneidade da superfície. Valores médios ± o desvio padrão.

**FONTE:** O próprio autor (2024)

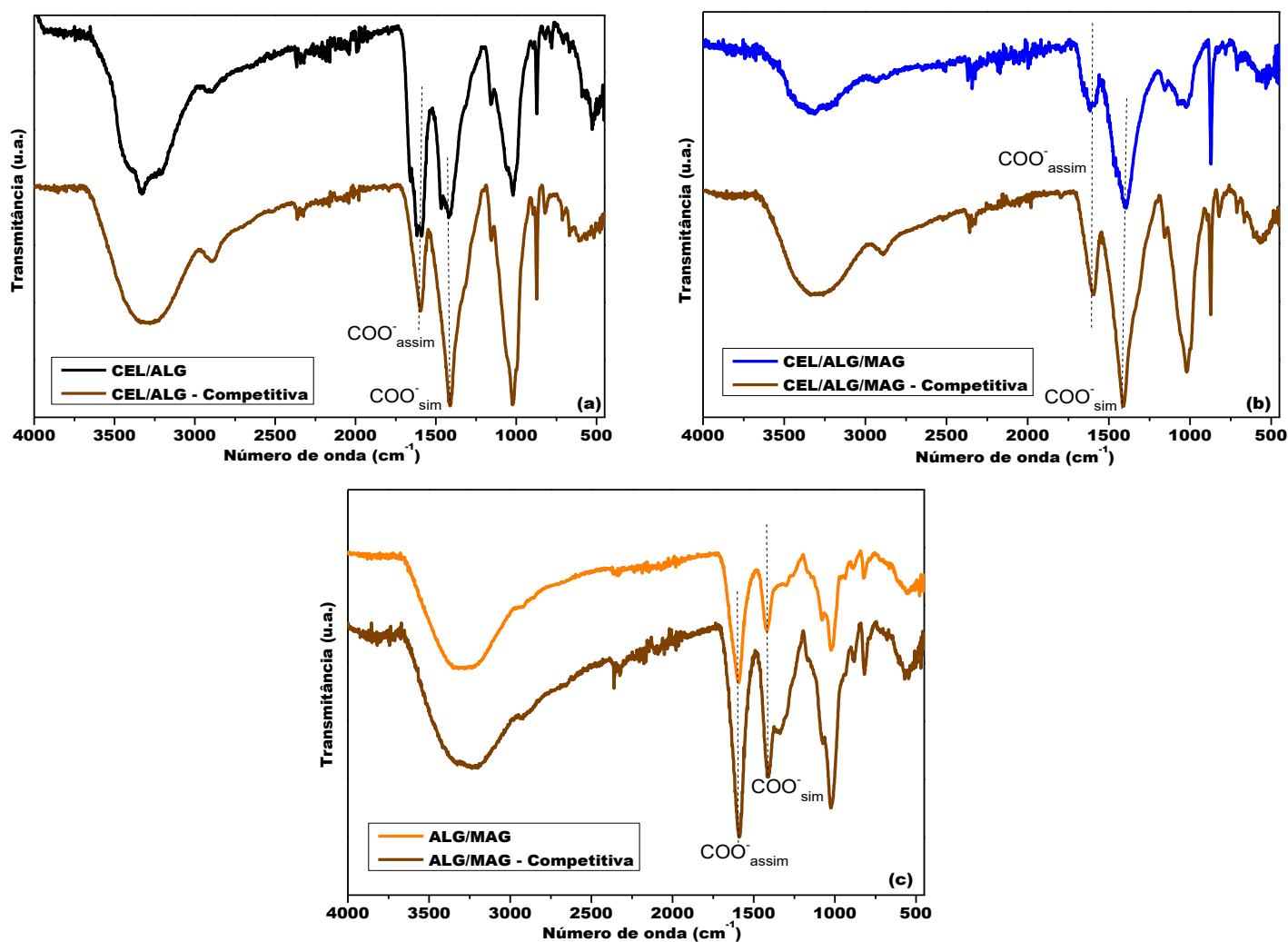
Com base nos maiores valores de  $R^2$  e menores valores de RMSE, os dados experimentais do Cd<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup> na sorção competitiva, as esferas CEL/ALG apresentaram melhores ajustes para o modelo de Freundlich. O modelo implica que os íons Cd<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup> estão sorvidos em diferentes SA distribuídos na superfície e as interações entre sorvato/sorvato ocorrem para formação da multicamada (Alves *et al.*, 2019; Panda *et al.*, 2021). Observou-se que as esferas CEL/ALG/MAG apresentaram melhores ajuste para o modelo de Langmuir, indicando que a sorção dos íons Cd<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup> ocorreram de forma homogênea com a ocupação dos SA específicos e o parâmetro de  $R_L$  indica que o processo ocorreu de forma favorável (Garba *et al.*, 2020;

Hu *et al.*, 2023).

As esferas ALG/MAG apresentaram melhores ajustes para o modelo de Langmuir na sorção de  $\text{Ni}^{2+}$  e o modelo de Freundlich para a sorção de  $\text{Cd}^{2+}$ . Portanto, os íons  $\text{Ni}^{2+}$  são sorvidos em SA homogêneos resultando a formação da monocamada, enquanto, os íons  $\text{Cd}^{2+}$  são sorvidos em SA heterogêneos formando multicamadas (Alves *et al.*, 2019; Panda *et al.*, 2021; Hu *et al.*, 2023).

Para obtenção de informações sobre as interações entre os sorventes/sorvatos ( $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ ), as análises de FTIR-ATR foram realizadas após o processo de sorção e os espectros obtidos então apresentados na Figura 48.

**Figura 48** – Espectros de FTIR-ATR das esferas CEL/ALG (a), CEL/ALG/MAG (b) e ALG/MAG (c) após sorção competitiva



Fonte: O próprio autor (2024)

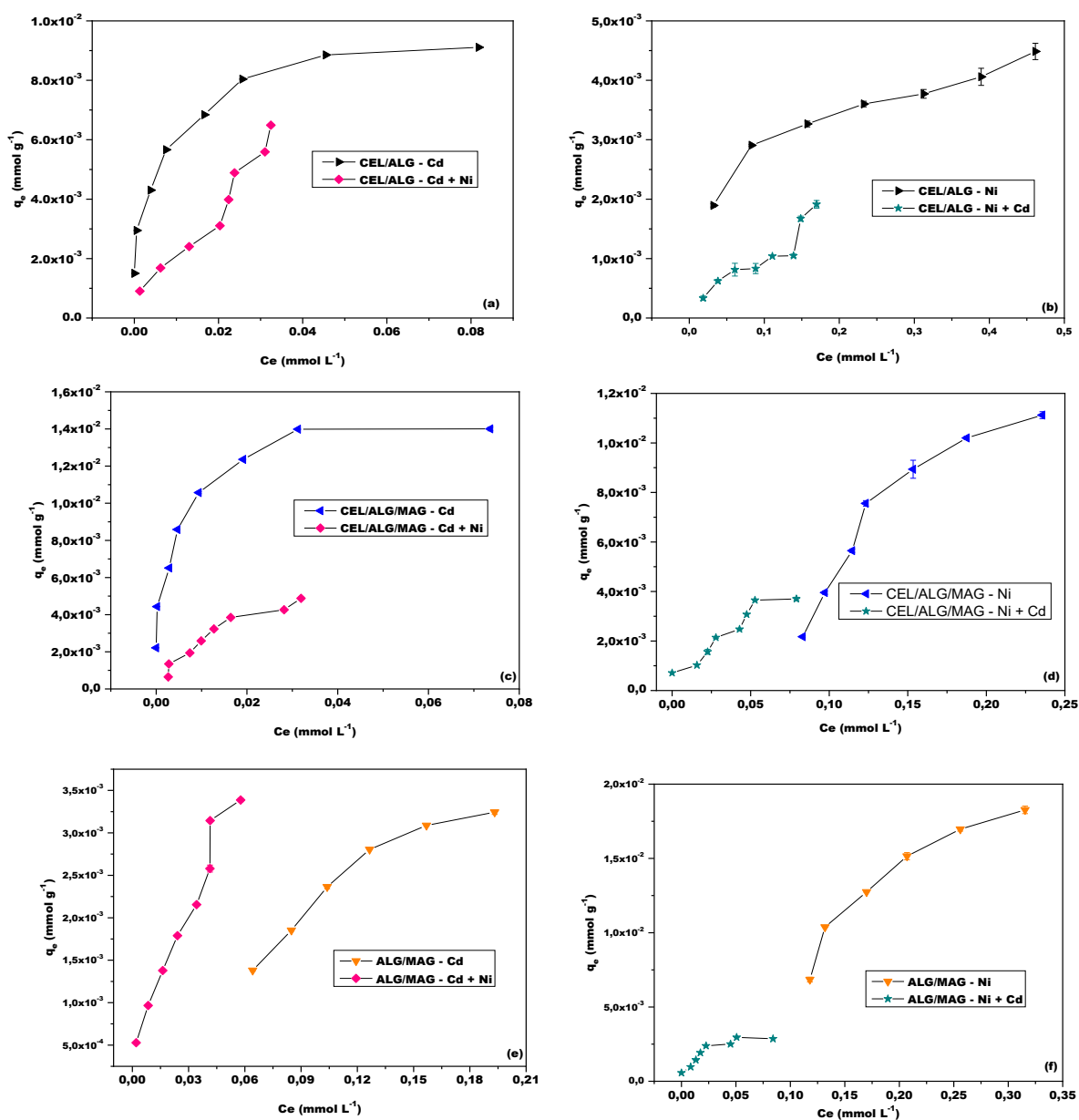
Ao analisar os espectros apresentados na Figura 48, não foi possível a identificação de deslocamentos ou surgimento de novas bandas atribuídas as

ligações entre sorvente/sorvato, sugerindo que o processo na sorção competitiva acontece por interações do tipo fisissorção.

### 5.5 Comparativo da Capacidade Sortiva Não-Competitiva e Competitiva

Na Figura 49 dos itens (a) ao (f) estão apresentados o comparativo dos  $q_e$  obtidos no processo de sorção não-competitiva e sorção competitiva, respectivamente.

**Figura 49** – Comparativo das isothermas não-competitiva e competitiva das esferas CEL/ALG ((a) e (b)), CEL/ALG/MAG ((c) e (d)) e ALG/MAG ((e) e (f))



Fonte: O próprio autor (2024)

Observou-se de modo geral os valores de  $q_e$  são maiores na sorção não-competitiva ao se comparar com os valores de  $q_e$  da sorção competitiva. Essas observações podem ser relacionadas com o efeito de interações entre os íons presentes em solução.

Ao comparar os valores de  $q_e$  na sorção não-competitiva e  $q_e$  da sorção competitiva, pôde-se calcular o EI entre os íons no processo de sorção utilizando a Equação 16 (apresentada na seção 4.10, pg. 46). As esferas CEL/ALG e CEL/ALG/MAG apresentaram valores de  $EI < 1$ , indicando o efeito antagônico dos íons  $Cd^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  em solução, conforme descreve Santos (2019). As esferas ALG/MAG apresentaram valores de  $EI > 1$  para os dados de sorção do  $Cd^{2+}$  na presença do  $Ni^{2+}$ , sugerindo o efeito sinérgico dos íons na ocupação dos SA dos sorventes, enquanto que os dados de  $Ni^{2+}$  na presença do  $Cd^{2+}$ , apresentaram efeito antagônico ( $EI < 1$ ). Um segundo comparativo refere-se aos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich apresentados no Quadro 3.

**Quadro 3** – Comparativo dos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich na sorção não-competitiva e competitiva.

Esfera	<b>CEL/ALG</b>			
Sistema	$Cd^{2+}$	$Cd^{2+} + Ni^{2+}$	$Ni^{2+}$	$Ni^{2+} + Cd^{2+}$
Isoterma	Freundlich			
Esfera	<b>CEL/ALG/MAG</b>			
Sistema	$Cd^{2+}$	$Cd^{2+} + Ni^{2+}$	$Ni^{2+}$	$Ni^{2+} + Cd^{2+}$
Isoterma	Freundlich	Langmuir	Freundlich	Langmuir
Esfera	<b>ALG/MAG</b>			
Sistema	$Cd^{2+}$	$Cd^{2+} + Ni^{2+}$	$Ni^{2+}$	$Ni^{2+} + Cd^{2+}$
Isoterma	Langmuir	Freundlich	Langmuir	

Fonte: O próprio autor (2024)

Observou-se que no processo de sorção competitiva e não-competitiva os dados experimentais das esferas CEL/ALG apresentaram melhores ajustes para o modelo de Freundlich, indicando que o mecanismo de sorção é controlado pela ocupação dos íons  $Cd^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  aos SA dispostos de forma heterogênea na superfície do sorvente (Panda *et al.*, 2021; Hu *et al.*, 2023). Para as esferas CEL/ALG/MAG, os dados da sorção competitiva apresentaram melhores ajustes para o modelo de Langmuir, deduzindo que os íons  $Cd^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  ocupam AS

específicos, enquanto as demais isotermas da sorção não-competitiva ajustaram-se melhores para o modelo de Freundlich com a sorção em SA heterogêneos (Garba *et al.*, 2019; Hu *et al.*, 2023).

E para as esferas ALG/MAG, apenas a isoterma  $\text{Cd}^{2+} + \text{Ni}^{2+}$  ajustou-se melhor para o modelo de Freundlich indicando uma sorção heterogênea dos íons  $\text{Cd}^{2+}$  aos SA na presença dos íons  $\text{Ni}^{2+}$ , enquanto os demais dados experimentais apresentaram melhores comportamento para a isoterma de Langmuir, sugerindo que os íons ocupam de forma homogênea os SA específicos (Garba *et al.*, 2019; Panda *et al.*, 2021; Hu *et al.*, 2023).

## 6 CONCLUSÃO

No presente trabalho foram produzidas as esferas CEL, CEL/MAG, ALG, ALG/MAG, CEL/ALG e CEL/ALG/MAG pela técnica de gotejamento em ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 10% (v/v) e cloreto de cálcio 3% (m/m). Os espectros de FTIR-ATR e os difratogramas de Raios-X puderam confirmar alterações nas interações inter e intramoleculares e mudanças na estrutura cristalina da celulose na presença do alginato e da MAG. O menor intumescimento e solubilidade das esferas contendo MAG são resultados destas alterações estruturais.

A alta eficiências de remoção (97% para o  $\text{Cd}^{2+}$  e 64-98% de  $\text{Ni}^{2+}$ ) das esferas CEL/ALG, ALG/MAG e CEL/ALG/MAG na sorção não-competitiva de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  são resultados da baixa cristalinidade e morfologia irregular. Os ensaios de dessorção não-competitiva sugerem que os íons  $\text{Cd}^{2+}$  estão sorvidos em sítios ativos externos dos sorventes por quimissorção, enquanto os íons  $\text{Ni}^{2+}$ , estão sorvidos por quimissorção em sítios ativos internos dos sorventes.

Com base nos resultados da sorção competitiva a propriedade magnética da MAG não interfere nos processos de sorção. Portanto em uma competição entre os íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ , a afinidade pela matriz poliméricas pelo sorvato e as propriedades periódica (tamanho do átomo, o raio atômico e raio de hidratação), são de fato as características que interferem na eficiência de sorção e seletividade.

## REFERÊNCIAS

AGUILLAR, C. N. SOARES, L. Q.; MENDERS, F. Q.; CARVALHO, A. M. X.; NASSER, V. G. Avaliação do teor de metais pesados na água de Rio Paranaíba – MG. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 9, p. 64781-64880, 2020. DOI: <https://doi.org/10.34117/bjdv6n9-064>.

AICHOOR, A.; ZAGHOUANE-BOUDIAF, H. Single and competitive adsorption studies of two cationic dyes from aqueous mediums onto cellulose-based modified citrus peels/calcium alginate composite. **International journal of biological macromolecules**, v. 154, p. 1227-1236, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.10.277>.

ALANAZI, A. K.; KUMAR, P. S.; SHANMUGAPRIYA M. PRASSANNAMEDHA, G. Two-step fabrication of cellulose embedded  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}^{3+}$  composite beads as catalyst in degradation of sulfamethoxazole in floating bed reactor. **Chemosphere**, p. 139158, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139158>.

ALVES, L. C. YÁÑEZ-VILAR, S.; PIÑEIRO-REDONDO, Y. RIVAS, J. Novel magnetic nanostructured beads for cadmium (II) removal. **Nanomaterials**, v. 9, n. 3, p. 356, 2019. DOI: <https://doi.org/10.3390/nano9030356>.

AQUINO, F. M. **ESTUDO DA ADSORÇÃO DE FENOL UTILIZANDO BIOMASSA RESIDUAL PARA APLICAÇÃO NO TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUZIDA NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO**. 2015. Trabalho de conclusão de curso (Graduação) - Curso de Engenharia de Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.

ARAÚJO, B. A.; FREITAS, L. S.; SARMENTO, K. K. F.; BEZERRA, V. R.; LIMA, C. A. P.; MEDEIROS, K. M. A aplicação de polímeros biodegradáveis como uma alternativa sustentável. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 9, p. e49010918248-e49010918248, 2021. DOI: <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v10i9.18248>.

ATA, S.; RASOOL, A.; ISLAM, A.; BIBI, I.; RIZWAN, M.; AZEEM, M. K; QURESHI, A. R.; IQBAL, M. Loading of Cefixime to pH sensitive chitosan based hydrogel and investigation of controlled release kinetics. **International journal of biological macromolecules**, v. 155, p. 1236-1244, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.11.091>.

AYOUCHE, I.; BARRAK, I.; KASSAB, Z.; ACHABY, M.; BARHOUN, A.; DRAOUI, K. Impact of the drying process on the efficiency of alginate beads for cadmium removal from water: Kinetic, isotherm and thermodynamic study. **Environmental Technology & Innovation**, v. 20, p. 101157, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101157>.

BABU, D. J.; KING, P.; KUMAR, Y. P. Optimization of Cu (II) biosorption onto sea urchin test using response surface methodology and artificial neural networks. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 16, p. 1885-1896, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13762-018-1747-2>.

BAGGIO, G.; QADIR, M.; SMAKHTIN, V. Freshwater availability status across countries for human and ecosystem needs. **Science of The Total**

**Environment**.v.792. 148230, 2021.

BAI, Y.; ZHAO, Y.; LI, Y.; XU, J.; FU, X.; GAO, X.; MAO, X.; LI, Z. UV-shielding alginate films crosslinked with Fe<sup>3+</sup> containing EDTA. **Carbohydrate polymers**, v. 239, p. 115480, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148230>.

BANGAR, S. P.; ESUA, O. J.; NICKHIL, C.; WHITESIDE, W. S. Microcrystalline cellulose for active food packaging applications: A review. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 36, p. 101048, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2023.101048>.

BATISTA, A. M. **Movimento de água e solutos na rizosfera**. 2022. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2022.

BEGUM, W.; RAI, S.; BANERJEE, S.; BHATTACHARJEE, S.; MONDAL, M. H.; BHATTARAI, A.; SAHA, B. A comprehensive review on the sources, essentiality and toxicological profile of nickel. **RSC advances**, v. 12, n. 15, p. 9139-9153, 2022. DOI: [10.1039/D2RA00378C](https://doi.org/10.1039/D2RA00378C).

BERTAN, D. W. **Produção e caracterização de celulose cristalina e amorfa e de partículas de quitosana para aplicação como estabilizantes de emulsões óleo-em-água**. 2018. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2018.

BEZERRA, D. S.; FRANÇA, R. J.; MARQUES, M. R. C. A novel catalytic process for degradation of Bisphenol A in aqueous solutions using Fe supported on alginate/carboxymethylcellulose. **Catalysis Letters**, v. 151, p. 1477-1487, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10562-020-03403-9>.

BOUAZZAOUI, Y.; HABSAOUI, A.; TOUHAMI, M. E. Hydrogel synthesis using extracted cellulose from *Opuntia Ficus indica* seeds and its application in methylene blue dye removal. **Chemical Data Collections**, v. 41, p. 100918, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2022.100918>.

BOUGHRARA, L.; ZAOUI, F.; GUEZZOUL, M.; SEBBA, F. Z.; BOUNACEUR, B.; KADA, S. O. New alginic acid derivatives ester for methylene blue dye adsorption: kinetic, isotherm, thermodynamic, and mechanism study. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 205, p. 651-663, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.02.087>.

BOUKHALFA, N.; DARDER, M.; BOUTHALA, M.; ARANDA, P.; RUIZ-HITZKY, E. Composite nanoarchitectonics: Alginate beads encapsulating sepiolite/magnetite/prussian blue for removal of cesium ions from water. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 94, n. 1, p. 122-132, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1246/bcsj.20200247>.

BRASIL. Resolução CONAMA N° 430 de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n° 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. **Diário Oficial da União**. República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 16 mai. 2011.

BRITO, E. L.; GOMES, D. N.; PLÁCIDO, C. C.; ARAÚJO, J. C. R.; BOHN, F.; STRECK, F.; FONSECA, J. L. C. Superparamagnetic magnetite/IPEC particles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 560, p. 376-383, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.09.067>.

BRUCKMANN, F. S.; SALLES, T. R.; REIMANN, M. T. W.; FERNANDES, L. S.; SILVA, I. Z.; MORTARI, S. R.; RHODEN, C. R. B. Fácil e rápida obtenção da celulose nanocristalina magnética. **Disciplinarum Scientia| Naturais e Tecnológicas**, v. 21, n. 2, p. 103-113, 2020. DOI: <https://doi.org/10.37779/nt.v21i2.3492>.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American chemical society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **FIT- Ficha de Informação Toxicológica**. Cádmiio. 2022. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/cadmio.pdf>. Acesso em: 04 dez. 2023.

COBO, F. N.; FARIA-TISHER, P. C. S.; DUARTE, J. L.; CARVALHO, G. M. Preparation and characterization of microporous cellulose acetate films using breath figure method by spin coating technique. **Cellulose**, v. 24, p. 4981-4995, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1459-7>.

COSTA, N. P. A. V. **Aplicação de alginato de sódio e substâncias poliméricas extracelulares para redução do tempo de granulação e estabilidade da biomassa em reator em bateladas sequenciais**. 2021. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Florianópolis, 2021.

CRINI, G.; LICHTFOUSE, E.; WILSON, L.; MORIN-CRINI, N. Adsorption-oriented processes using conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment. **Green adsorbents for pollutant removal: fundamentals and design**, p. 23-71, 2018. DOI: [https://doi.org/10.1007/978-3-319-92111-2\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-319-92111-2_2).

CRINI, G.; LICHTFOUSE, E.; WILSON, L. D.; MORIN-CRINI, N. Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment. **Environmental Chemistry Letters**, v. 17, p. 195-213, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0786-8>.

DEVORE, J. L. **Probability and Statistics for Engineering and the Sciences**. Cengage Learning, 2015.

DIAS, M. R. **Obtenção e processamento de microesferas de alginato/vidro**. Bioativo. 2020. Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Belo Horizonte, 2020.

DO, D.D. **Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics**. Londres: Imperial college press. 1998.

EHSANI, A.; AGHDASINIA, H.; FARSHCHI, M. E.; ROSTAMNIA, S.; KHATAEE, A. Synthesis of sodium alginate/carboxy-methyl cellulose/Cu-based metal-organic

framework composite for adsorption of tetracycline from aqueous solution: Isotherm, kinetic and thermodynamic approach. **Surfaces and Interfaces**, v. 36, p. 102506, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.102506>.

FACCHI, D. P. **Aplicação de hidrogéis de quitosana/alginato com propriedade magnética na remoção de íons Pb (II) de sistemas aquosos**. 2018. 81 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2018.

FARIA, A. C. B. **Desenvolvimento de nanopartículas magnéticas revestidas para adsorção de corantes**. 2021. Dissertação (Mestrado em Química) — Universidade de Brasília, Brasília, 2021.

FARIA-TISCHER, P. C. S.; TISCHER, C. A.; HEUX, L.; DENMAT, S. L.; PICART, C.; SIERAKOWSKI, M. R.; PUTAUX, J. L. Preparation of cellulose II and III films by allomorphic conversion of bacterial cellulose I pellicles. **Materials Science and Engineering: C**, v. 51, p. 167-173, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.02.025>.

FONSECA, J. E.; ALCÂNTARA, R.; BARBOSA, J. E. C.; CAMPOS, P. K. Poluição da água e solo por agrotóxicos. **Revista Científica e-Locução**, v. 1, n. 15, p. 90-99, 2019. DOI: <https://doi.org/10.57209/e-locucao.v1i15.183>.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical engineering journal**, v. 156, n. 1, p. 2-10, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>.

FRANCISQUINI, E.; SCHOENMAKER, J.; SOUZA, J. A. Nanopartículas magnéticas e suas aplicações. **Química Supramolecular e Nanotecnologia**, v. 1, p. 269-288, 2014.

FRENCH, A. D. Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs. **Cellulose**, v. 21, n. 2, p. 885-896, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10570-013-0030-4>.

FREUNDLICH, H. Über die adsorption in lösungen. **Zeitschrift für physikalische Chemie**, v. 57, n. 1, p. 385-470, 1907.

GARBA, Z. N. LAWAN, I.; ZHOU, W.; ZHANG, M.; WANG, L.; YUAN, Z. Microcrystalline cellulose (MCC) based materials as emerging adsorbents for the removal of dyes and heavy metals—a review. **Science of the Total Environment**, v. 717, p. 135070, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135070>.

GENCHI, G.; SINICROPI, M. S.; LAURIA, G.; CAROCCI, A.; CATALANO, A. The effects of cadmium toxicity. **International journal of environmental research and public health**, v. 17, n. 11, p. 3782, 2020. DOI: <https://doi.org/10.3390/ijerph17113782>.

GERMANOS, G.; YOUSSEF, S.; FARAH, W.; LESCOP, B.; RIOUAL, S.; ABBOUD, M. The impact of magnetite nanoparticles on the physicochemical and adsorption properties of magnetic alginate beads. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, p. 104223, 2020. DOI:

<https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104223>.

GÓES, M. M.; KELLER, M.; OLIVEIRA, V. M.; VILLALOBOS, L. D. G.; MORAES, J. C. G.; CARVALHO, G. M. Polyurethane foams synthesized from cellulose-based wastes: Kinetics studies of dye adsorption. **Industrial Crops and Products**, v. 85, p. 149-158, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.02.051>.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451-465, 1999. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5).

HOLLAND, H. **Síntese e caracterização de nanopartículas de magnetita e aplicação na obtenção do <sup>99</sup>Mo de fissão**. 2014. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

HU, Q.; LAN, R.; HE, L.; LIU, H.; PEI, X. A critical review of adsorption isotherm models for aqueous contaminants: Curve characteristics, site energy distribution and common controversies. **Journal of Environmental Management**, v. 329, p. 117104, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.117104>.

IRISSIN-MANGATA, J.; BAUDUIN, G.; BOUTEVIN, B.; GONTARD, N. New plasticizers for wheat gluten films. **European polymer journal**, v. 37, n. 8, p. 1533-1541, 2001. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(01\)00039-8](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(01)00039-8).

ISLAM, M. A.; ANGOVE, M. J.; MORTON, D. W. Macroscopic and modeling evidence for nickel (II) adsorption onto selected manganese oxides and boehmite. **Journal of Water Process Engineering**, v. 32, p. 100964, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100964>.

JIANG, X.; WANG, S.; GE, L.; LIN, F.; LU, Q.; WANG, T.; HUANG, B.; LU, B. Development of organic-inorganic hybrid beads from sepiolite and cellulose for effective adsorption of malachite green. **RSC advances**, v. 7, n. 62, p. 38965-38972, 2017. DOI: 10.1039/C7RA06351B.

JOSEPH, B.; SAGARIKA, V. K.; SABU, C. KALARIKKAL, N. Cellulose nanocomposites: Fabrication and biomedical applications. **Journal of Bioresources and Bioproducts**, v. 5, n. 4, p. 223-237, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jobab.2020.10.001>.

KACO, H.; BAHARIN, K. W.; ZAKARIA, S.; CHIA, C. H.; SAJAB, M. S.; JAAFAR, S. N. S.; GAN, S. Y. Preparation and characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/regenerated cellulose membrane. **Sains Malaysiana**, v. 46, n. 4, p. 623-628, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.17576/jsm-2017-4604-15>.

KASBAJI, M.; MENNANI, M.; GRIMI, N.; OUBENALI, M.; MBARKI, M.; ZAKHEM, H.; MOUBARIK, A. Adsorption of cationic and anionic dyes onto coffee grounds cellulose/sodium alginate double-network hydrogel beads: Isotherm analysis and recyclability performance. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 239, p. 124288, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.124288>.

KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H. P.; BOHN, A. Cellulose: fascinating biopolymer

and sustainable raw material. **Angewandte chemie international edition**, v. 44, n. 22, p. 3358-3393, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.200460587>.

KONG, Q.; WEI, C.; PREIS, S.; HU, Y.; WANG, F. Facile preparation of nitrogen and sulfur co-doped graphene-based aerogel for simultaneous removal of Cd<sup>2+</sup> and organic dyes. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, p. 21164-21175, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2195-8>.

KOSOLSAKSAKUL, P.; FARMER, J. G.; OLIVER, I. W.; GRAHAM, M. C. Geochemical associations and availability of cadmium (Cd) in a paddy field system, northwestern Thailand. **Environmental Pollution**, v. 187, p. 153-161, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.01.006>.

LAGOA, R.; RODRIGUES, J. R. Kinetic analysis of metal uptake by dry and gel alginate particles. **Biochemical engineering journal**, v. 46, n. 3, p. 320-326, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bej.2009.06.007>.

LAIA, A. G. **Estudo de filmes e hidrogéis a base de alginato e goma gelana visando aplicações na regeneração de discos intervertebrais**. 2015. Dissertação (mestrado) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Belo Horizonte, 2015.

LAMPUGNANI, E. R.; SANDOVAL-FLORES, E.; TAN, Q. W.; MUTWIL, M.; BROWAN, J. L.; PERSSON, S. Cellulose synthesis—central components and their evolutionary relationships. **Trends in Plant Science**, v. 24, n. 5, p. 402-412, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tplants.2019.02.011>.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>.

LI, B.; ZHANG, Q.; PAN, Y.; LI, Y.; HUANG, Z.; LI, M.; XIAO, H. Functionalized porous magnetic cellulose/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> beads prepared from ionic liquid for removal of dyes from aqueous solution. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 163, p. 309-316, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.06.280>.

LI, L.; ZHAO, J.; SUN, Y.; YU, F.; MA, J. Ionically cross-linked sodium alginate/k-carrageenan double-network gel beads with low-swelling, enhanced mechanical properties, and excellent adsorption performance. **Chemical Engineering Journal**, v. 372, p. 1091-1103, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.007>.

LI, Y.; LIN, M.; DAVENPORT, J. W. Ab initio studies of cellulose I: crystal structure, intermolecular forces, and interactions with water. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 23, p. 11533-11539, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp2006759>.

LIN, F.; ZHENG, J.; GUO, W.; ZHU, Z.; WANG, Z.; DONG, B.; LIN, C.; HUANG, B.; LU, B. Smart cellulose-derived magnetic hydrogel with rapid swelling and deswelling properties for remotely controlled drug release. **Cellulose**, v. 26, p. 6861-6877, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02572-0>.

LU, Q.; ZHANG, Y.; HU, H.; WANG, W.; HUANG, Z.; CHEN, D.; YANG, M.; LIANG, J.

In situ synthesis of a stable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ cellulose nanocomposite for efficient catalytic degradation of methylene blue. **Nanomaterials**, v. 9, n. 2, p. 275, 2019. DOI: <https://doi.org/10.3390/nano9020275>.

MAALOUL, N.; OULEGO, P.; RENDUELES, M.; GHORBAL, A.; DÍAZ, M. Enhanced Cu (II) adsorption using sodium trimetaphosphate–modified cellulose beads: equilibrium, kinetics, adsorption mechanisms, and reusability. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 34, p. 46523-46539, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10158-8>.

MACEDO, O. F. L. **Síntese, caracterização e avaliação de hidrogéis superabsorventes copolimerizados empregados na liberação lenta de fertilizantes**. 2022. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2022.

MAHDI, Z.; YU, Q. J.; HANANDEH, A. Investigation of the kinetics and mechanisms of nickel and copper ions adsorption from aqueous solutions by date seed derived biochar. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 6, n. 1, p. 1171-1181, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.01.021>.

MAHMOUD, M. E.; AMIRA, M. F.; SELEIM, S. M.; MOHAMED, A. K. Adsorption isotherm models, kinetics study, and thermodynamic parameters of Ni (II) and Zn (II) removal from water using the LbL technique. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 62, n. 2, p. 839-850, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jced.6b00865>.

MELO, D. Q.; FRANÇA, A. M. M.; BARROS, A. L.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; RAULINO, G. S. C.; NASCIMENTO, R. F.; SOUZA NETO, V. O. Equilíbrio de adsorção. In: NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais** [livro eletrônico]. 2. ed. - Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/53271>.

METCALF, L.; EDDY, H. P. **Tratamento de efluentes e recuperação de recursos**. 5. ed. Porto Alegre: AMGH, 2016.

MOREIRA, S. A.; SOUSA F. W.; OLIVEIRA, A. G. Remoção de metais de solução aquosa usando bagaço de caju. **Química nova**, v. 32, p. 1717-1722, 2009.

MÜLLER, J. M.; SANTOS, R. L.; BRIGIDO, R. V. Produção de alginato por microrganismos. **Polímeros**, v. 21, p. 305-310, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0104-14282011005000051>.

NEELAMEGAN, H.; YANG, D. K.; LEE, G. J.; ANANDAN, S.; WU, J. J. Synthesis of magnetite nanoparticles anchored cellulose and lignin-based carbon nanotube composites for rapid oil spill cleanup. **Materials Today Communications**, v. 22, p. 100746, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2019.100746>.

NI, B.J.; HUANG, Q. S.; WANG, C.; NI, T. Y.; SUN, J.; WEI, W. Competitive adsorption of heavy metals in aqueous solution onto biochar derived from anaerobically digested sludge. **Chemosphere**, v. 219, p. 351-357, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.12.053>.

NORTHOLT, M. G.; BOERSTOEL, H.; MAATMAN, H.; HUISMAN, R.; VEURINK, J.; ELZERMAN, H. The structure and properties of cellulose fibres spun from an anisotropic phosphoric acid solution. **Polymer**, London, v. 42, p. 8249–8264, 2001. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00211-7](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00211-7).

NOVOSELOVA, L. Y. Nanoscale magnetite: New synthesis approach, structure and properties. **Applied Surface Science**, v. 539, p. 148275, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148275>.

OKANO, T.; SARKO, A. Mercerization of cellulose. II. Alkali–cellulose intermediates and a possible mercerization mechanism. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 30, n. 1, p. 325-332, 1985. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.1985.070300128>.

OLIVEIRA, F. F.; MOURA, K. O.; COSTA, L. S.; VIDAL, C. B.; LOIOLA, A. R.; NASCIMENTO, R. F. Reactive adsorption of parabens on synthesized micro-and mesoporous silica from coal fly ash: pH effect on the modification process. **ACS omega**, v. 5, n. 7, p. 3346-3357, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03537>.

OYETADE, O. A.; NYAMORI, V. O.; JONNALAGADDA, S. B.; MARTINCIGH, B. S. Removal of Cd<sup>2+</sup> and Hg<sup>2+</sup> from aqueous solutions by adsorption onto nitrogen-functionalized carbon nanotubes. **Desalin. Water Treat**, v. 108, p. 253-267, 2018. DOI: [10.5004/dwt.2018.21955](https://doi.org/10.5004/dwt.2018.21955).

PANDA, S. K.; AGGARWAL, I.; KUMAR, H.; PRASSAD, L.; KUMAR, A.; SHARMA, A.; VO, D. V. N.; THUAN, D. V.; MISHRA, V. Magnetite nanoparticles as sorbents for dye removal: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 19, p. 2487-2525, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01173-9>.

PARK, J. H.; OK, Y. S.; KIM, S. H.; CHO, J. S.; HEO, J. S.; DELAUNE, R. D.; SEO, D. C. Competitive adsorption of heavy metals onto sesame straw biochar in aqueous solutions. **Chemosphere**, v. 142, p. 77-83, 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.05.093>.

POLEZ, R. T. **Ésteres de celulose**: síntese, propriedades e preparação de mantas e esferas visando aplicações em imobilização de lipase. 2019. Dissertação (mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2019.

POPESCU, R. C.; ANDRONESCU, E.; VASILE, B. S. Recent advances in magnetite nanoparticle functionalization for nanomedicine. **Nanomaterials**, v. 9, n. 12, p. 1791, 2019. DOI: <https://doi.org/10.3390/nano9121791>.

RAHMAN, A. S. A.; YAHAYA, A. N. A.; KHALIL, N. A.; FIZAL, A. N. S.; A'ZIM, M. A. S. A.; HOSSAIN, M. S.; ZULKIFLI, M. Effect of magnetite on alginate-based hydrogel beads composite bio-sorbent for copper removal. In: **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**. IOP Publishing, 2021. p. 012052. DOI: [10.1088/1757-899X/1195/1/012052](https://doi.org/10.1088/1757-899X/1195/1/012052).

RAHMAYANTI, M. Synthesis of magnetite nanoparticles using the reverse co-precipitation method with NH<sub>4</sub>OH as precipitating agent and its stability test at various pH. **Natural Science: Journal of Science and Technology**, v. 9, n. 3, p. 54-58, 2020. DOI: <https://doi.org/10.22487/25411969.2020.v9.i3.15298>.

RASHID, R.; SHAFIQ, I.; AKHTER, P.; IQBAL, M. J.; HUSSAIN, M. A state-of-the-art review on wastewater treatment techniques: the effectiveness of adsorption method. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, p. 9050-9066, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-021-12395-x>.

REN, H.; GAO, Z.; WU, D.; JIANG, J.; SUN, Y.; LUO, C. Efficient Pb (II) removal using sodium alginate–carboxymethyl cellulose gel beads: Preparation, characterization, and adsorption mechanism. **Carbohydrate polymers**, v. 137, p. 402-409, 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.11.002>.

REN, H.; XU, Z.; GAO, M.; XING, X.; LING, Z.; PAN, L.; TIAN, Y.; ZHENG, Y.; FAN, W.; YANG, W. Preparation of microcrystalline cellulose from agricultural residues and their application as polylactic acid/microcrystalline cellulose composite films for the preservation of Lanzhou lily. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 227, p. 827-838, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.12.198>.

RHIMI, A.; ZLAOUI, K.; HORCHANI-NAIFER, K.; ENNIGROU, D. J. Characterization and extraction of sodium alginate from Tunisian algae: synthesizing a cross-linked ultrafiltration membrane. **Iranian Polymer Journal**, v. 31, n. 3, p. 367-382, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13726-021-01005-9>.

RIVANI, D. A.; RETNOSARI, I.; KUSUMANDARI; SARASWATI, T. E. Influence of TiO<sub>2</sub> addition on the magnetic properties of carbon-based iron oxide nanocomposites synthesized using submerged arc-discharge. In: **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**. IOP Publishing, 2019. p. 012034. DOI: 10.1088/1757-899X/509/1/012034.

ROJAS, D. F. Síntesis y caracterización de nanopartículas de magnetita recubiertas para aplicaciones biomédicas. 2019. Tese (doutorado) – Faculdade de Química, Universidad Autónoma del Estado de Mexico, Toluca de Lerdo, 2018.

ROQUERO, D. M.; OTHMAN, A.; MELMAN, A.; KATZ; E. Iron (III)-cross-linked alginate hydrogels: A critical review. **Materials Advances**, v. 3, n. 4, p. 1849-1873, 2022. DOI: 10.1039/D1MA00959A.

SALEH, T. A. Protocols for synthesis of nanomaterials, polymers, and green materials as adsorbents for water treatment technologies. **Environmental Technology & Innovation**, v. 24, p. 101821, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101821>.

SANTANA, J. S.; SANTOS, B. R.; RESENDE, B. O. Utilização da casca de banana como bioissorvente para adsorção de metais pesados viabilizando sua utilização em águas residuárias da indústria galvânica. **INOVAE-Journal of Engineering, Architecture and Technology Innovation (ISSN 2357-7797)**, v. 8, n. 1, p. 143-157, 2020.

SANTOS, B. A. **Compósito de zeólita A magnética sintetizada a partir das cinzas volantes do carvão para adsorção de poluentes metálicos**. 2019. 100 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019.

SARKAR, S.; TIWARI, N.; BASU, A.; BEHERA, M.; DAS, B.; CHAKRABORTTY, S.; SANJAY, K.; SUAR, M.; ADHYA, T. K.; BANERJEE, S.; TRIPATHY, S. K. Sorptive

removal of malachite green from aqueous solution by magnetite/coir pith supported sodium alginate beads: Kinetics, isotherms, thermodynamics and parametric optimization. **Environmental Technology & Innovation**, v. 24, p. 101818, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101818>.

SCHAFRANSKI, K. **Extração e caracterização de compostos fenólicos de folhas de amoreira preta (*Morus nigra* L.) e encapsulamento em esferas de alginato**. 2019. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2019.

SEGAL, L.; CREELY, J. J.; MARTINS JR., A. E.; CONRAD, C. M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. **Textile research journal**, v. 29, n. 10, p. 786-794, 1959. DOI: <https://doi.org/10.1177/004051755902901003>.

SEGATO, M. P. **Estudos termoanalíticos do ácido algínico e dos alginatos de metais alcalinos, alcalino-terrosos, amônio, mono-, di-e trietanolamônio**. 2007. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

SENA, M. M. **Adsorção individual, competitiva e estudos cinéticos e termodinâmicos de cobre, chumbo e níquel em solos de uma topossequência do Cerrado**. 2019. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2018.

SHEN, J.; XU, X.; OUYANG, X. K.; JIN, M. C. Adsorption of Pb (II) from aqueous solutions using nanocrystalline cellulose/sodium alginate/K-carrageenan composite hydrogel beads. **Journal of Polymers and the Environment**, p. 1-12, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10924-021-02334-9>.

SHIBAZAKI, H.; KUGA, S.; OKANO, T. Mercerization and acid hydrolysis of bacterial cellulose. **Cellulose**, v. 4, p. 75-87, 1997. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1024273218783>.

SILVA, C. A. S.; SANTOS, A. G.; LEITE, R. H. L.; AROUCHA, E. M. M.; SANTOS, F. K. G. Adsorção de corante azul reativo BF-5G utilizando casca de Manihot Esculenta Crantz. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 27, p. e13146, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1517-707620220001.1346>.

SILVA, C. A. S.; SILVA, R. L. S.; FIGUEIREDO, A. T.; ALVES, V. N. Magnetic solid-phase microextraction for lead detection in aqueous samples using magnetite nanoparticles. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 31, p. 109-115, 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20190134>.

SILVA, F. C. **SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DE PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE FERRITAS MISTAS  $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0,6$ )**. 2011. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal De Goiás, Instituto de Química, Goiânia, 2011.

SILVA, J. C.; SOARES, E. A.; CORTEZ, S. A. M. Avaliação da qualidade da água em área de preservação permanente pela obtenção do IQA. **Brazilian Journal of Development**, v. 8, n. 4, p. 22988-22997, 2022.

SILVA, J. E.; RODRIGUES, F. I. L.; PACÍFICO, S. N. ; SANTIAGO, L. F.; MUNIZ, C. R.; SARAIVA, G. D.; NASCIMENTO, R. F. SOUSA NETO, V. O. Estudo de cinética e equilíbrio de adsorção empregando a casca do coco modificada quimicamente para a remoção de Pb (II) de banho sintético. **Rev. Virtual Quim**, v. 10, n. 5, 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20180086>.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUÉROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure and applied chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985. DOI: <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>.

SOLEIMANI, S.; HEYDARI, A.; FATTAHI, M.; MOTAMEDISADE, A. Calcium alginate hydrogels reinforced with cellulose nanocrystals for methylene blue adsorption: Synthesis, characterization, and modelling. **Industrial Crops and Products**, v. 192, p. 115999, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115999>.

SOUZA, A. T. **Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro para aplicações biomédicas – um estudo citotóxico em linhagem celular de carcinoma cervical humano (células HeLa)**. 2011. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto, 2011.

SUPRAMANIAM, J.; ADNAN, R.; KAUS, N. H. M.; BUSHRA, R. Magnetic nanocellulose alginate hydrogel beads as potential drug delivery system. **International journal of biological macromolecules**, v. 118, p. 640-648, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.06.043>.

TOUTOUNCHI, S.; SHARIATI, S.; MAHANPOOR, K. Synthesis of nano-sized magnetite mesoporous carbon for removal of Reactive Yellow dye from aqueous solutions. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 33, n. 9, p. e5046, 2019. DOI: [10.1002/aoc.5046](https://doi.org/10.1002/aoc.5046).

UYSAL, E.; ATES, S.; SAFALTIN, S.; DIKMETAS, D. N.; DEVECIOGLU, D.; GULER, F. K.; GURMEN, S. Synthesis of calcium, copper and iron alginate hydrogels doped with Ag nanoparticles produced by chemical reduction method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 281, p. 125843, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.125843>.

VAREDA, J. P. On validity, physical meaning, mechanism insights and regression of adsorption kinetic models. **Journal of Molecular Liquids**, p. 121416, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121416>.

VERT, M.; DOI, Y.; HELLWICH, K. H.; HESS, M.; HODGE, P.; KUBISA, P.; RINAUDO, M.; SCHUÉ, F. Terminology for biorelated polymers and applications (IUPAC Recommendations 2012). **Pure and Applied Chemistry**, v. 84, n. 2, p. 377-410, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1351/PAC-REC-10-12-04>.

VIDAL, C. B.; FRANÇA, A. M. M.; LIMA, A. C. A.; RAULINO, G. C.; MELO, D. Q.; NASCIMENTO, R. F. Princípios básicos. *In*: S. C.; NASCIMENTO, R. F.; SOUZA NETO, V. O. Equilíbrio de adsorção. *In*: NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL,

C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção** [livro eletrônico]: aspectos teóricos e aplicações ambientais. 2. Ed. – Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/53271>.

VUITIK, A. A. **Cellulose based hydrogels for wound dressing applications**. 2023. Dissertação (mestrado em tecnologias em Biociências) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Toledo, 2023.

WANG, F.; BAO, K.; HUANG, C.; ZHAO, X.; HAN, W.; YIN, Z. Adsorption and pH values determine the distribution of cadmium in terrestrial and marine soils in the Nansha area, Pearl River Delta. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 19, n. 2, p. 793, 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/ijerph19020793>.

WANG, J.; GUO, X. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. **Journal of Hazardous materials**, v. 390, p. 122156, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156>.

WANG, X.; JIANG, S.; CUI, S.; TANG, Y.; PEI, Z.; DUAN, H. Magnetic-controlled aerogels from carboxylated cellulose and  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  as a novel adsorbent for removal of Cu (II). **Cellulose**, v. 26, p. 5051-5063, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02444-7>.

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

WU, W.; WU, Z.; YU, T.; JIANG, C.; KIM, W. S. Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications. **Science and technology of advanced materials**, v. 16, n. 2, p. 023501, 2015. DOI: [10.1088/1468-6996/16/2/023501](https://doi.org/10.1088/1468-6996/16/2/023501).

YANG, J.; KUBOTA, F.; BABA, Y.; KAMIYA, N.; GOTO, M. Application of cellulose acetate to the selective adsorption and recovery of Au (III). **Carbohydrate polymers**, v. 111, p. 768-774, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.05.003>.

YIN, Z. C.; WANG, Y. L.; WANG, K. A pH-responsive composite hydrogel beads based on agar and alginate for oral drug delivery. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 43, p. 12-18, 2018.

YOUSIF, N. A.; AL-JAWAD, S. M. H.; TAHA, A. A.; STAMATIS, H. A review of structure, properties, and chemical synthesis of magnetite nanoparticles. **Journal of Applied Sciences and Nanotechnology**, v. 3, n. 2, 2023. DOI: [10.53293/jasn.2022.5179.1178](https://doi.org/10.53293/jasn.2022.5179.1178).

YU, X.; TONG, S.; GE, M.; ZUO, J.; CAO, C.; SONG, W. One-step synthesis of magnetic composites of cellulose@ iron oxide nanoparticles for arsenic removal. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 3, p. 959-965, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1039/C2TA00315E>.

ZAMAN, A.; HUANG, F.; JIANG, M.; WEI, W.; ZHOU, Z. Preparation, properties, and applications of natural cellulosic aerogels: a review. **Energy and Built Environment**, v. 1, n. 1, p. 60-76, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enbenv.2019.09.002>.

ZHANG, D. Y.; ZHANG, N.; SONG, P.; HAO, J. Y.; WAN, Y.; YAO, X. H.; CHEN, T.; LI, L. Functionalized cellulose beads with three dimensional porous structure for rapid adsorption of active constituents from *Pyrola incarnata*. **Carbohydrate polymers**, v. 181, p. 560-569, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.11.111>.

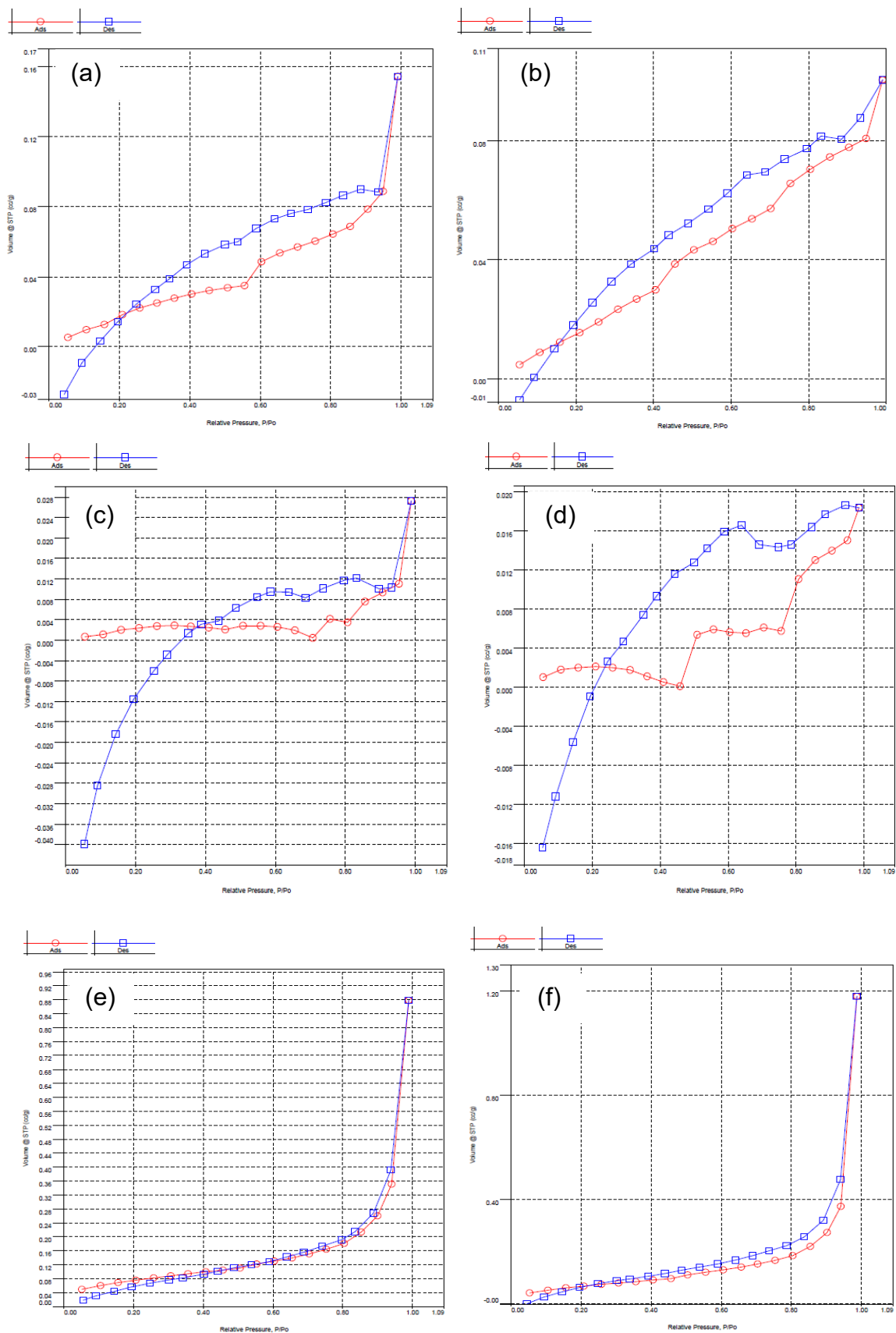
ZHAO, H.; OUYANG, X. K.; YANG, L. Y. Adsorption of lead ions from aqueous solutions by porous cellulose nanofiber–sodium alginate hydrogel beads. **Journal of Molecular Liquids**, v. 324, p. 115122, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.115122>.

ZHONG, Y.; GODWIN, P.; JIN, Y.; XIAO, H. **Biodegradable polymers and green-based antimicrobial packaging materials**: A mini-review. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, v. 3, n. 1, p. 27-35, 2020.

ZUGENMAIER, P. Order in cellulose: Historical review of crystal structure research on cellulose. **Carbohydrate polymers**, v. 254, p. 117417, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117417>.

## APÊNDICES

**APÊNDICE A – Isotermas de fisissorção de N<sub>2</sub> das esferas CEL (a), CEL/MAG (b), ALG (c), ALG/MAG (d), CEL/ALG (e) e CEL/ALG/MAG (f)**



Fonte: O próprio autor (2024)

**APÊNDICE B** – Tabela dos resultados da variação da dosagem dos seis sorventes produzidos na sorção de  $\text{Cd}^{2+}$  ( $0,09 \text{ mmol L}^{-1}$ ), sem ajuste do pH, tempo de contato de 480 min a  $22^\circ\text{C}$

Massa de sorvente (g)	ER (%) – 10 mL de $\text{Cd}^{2+}$ ( $0,09 \text{ mmol L}^{-1}$ )					
	CEL	CEL/MAG	ALG	ALG/MAG	CEL/ALG	CEL/ALG/MAG
0,1	17,04 <sup>a,b</sup> ± 0,73	3,58 <sup>a</sup> ± 5,06	31,52 <sup>c</sup> ± 0,20	52,96 <sup>e</sup> ± 0,24	83,00 <sup>c</sup> ± 3,02	92,86 <sup>b</sup> ± 0,57
0,2	7,28 <sup>c</sup> ± 0,76	11,69 <sup>a</sup> ± 1,13	45,03 <sup>b</sup> ± 0,48	73,57 <sup>d</sup> ± 0,06	92,77 <sup>b</sup> ± 0,53	97,97 <sup>a</sup> ± 0,63
0,3	12,89 <sup>b</sup> ± 2,60	3,92 <sup>a</sup> ± 0,36	44,73 <sup>b</sup> ± 0,97	80,65 <sup>c</sup> ± 1,34	98,79 <sup>a</sup> ± 0,29	98,05 <sup>a</sup> ± 0,41
0,4	19,36 <sup>a</sup> ± 0,92	4,02 <sup>a</sup> ± 2,40	48,72 <sup>a</sup> ± 0,18	85,79 <sup>b</sup> ± 0,57	99,19 <sup>a</sup> ± 0,14	98,32 <sup>a</sup> ± 0,12
0,5	14,72 <sup>a,b</sup> ± 1,41	9,45 <sup>a</sup> ± 0,24	48,10 <sup>a</sup> ± 0,67	98,34 <sup>a</sup> ± 2,34	98,85 <sup>a</sup> ± 0,30	99,33 <sup>a</sup> ± 0,74

ER - Eficiência de remoção. Valores médios ± desvio padrão. As letras sobrescritas na coluna referem-se às diferenças significativas ( $P < 0,05$ ) com base no teste de Tukey

Fonte: O próprio autor (2024)

**APÊNDICE C** – Tabela dos resultados da variação do pH da solução de  $\text{Cd}^{2+}$  ( $0,09 \text{ mmol L}^{-1}$ ), utilizando 0,2 g de CEL/ALG/MAG, 0,3 g CEL/ALG, 0,5 g ALG/MAG, tempo de contato de 480 min a  $22^\circ\text{C}$

pH inicial da solução de $\text{Cd}^{2+}$	Sorventes		
	CEL/ALG – 0,3 g	CEL/ALG/MAG - 0,2 g	ALG/MAG - 0,5 g
	ER (%)	ER (%)	ER (%)
2	$96,65^c \pm 0,74$	$99,18^{a,b} \pm 2,02$	$46,87^d \pm 2,02$
3	$100,00^{a,b} \pm 0,77$	$100,00^a \pm 0,29$	$65,15^c \pm 0,29$
4	$100,00^{a,b} \pm 0,39$	$100,00^a \pm 1,56$	$69,03^c \pm 1,56$
5	$100,00^{a,b} \pm 0,18$	$95,73^{b,c} \pm 1,63$	$61,80^c \pm 1,63$
6	$99,69^{a,b} \pm 0,74$	$100,00^a \pm 0,49$	$77,41^b \pm 0,49$
7	$100,00^a \pm 0,47$	$100,00^a \pm 0,68$	$62,12^c \pm 0,68$
8	$100,00^{a,b} \pm 0,20$	$94,87^c \pm 1,25$	$95,12^a \pm 1,25$
9	$99,09^b \pm 1,14$	$100,00^a \pm 0,35$	$100,00^a \pm 0,35$

*ER - Eficiência de remoção. Valores médios  $\pm$  desvio padrão. As letras sobrescritas na coluna referem-se às diferenças significativas ( $P < 0,05$ ) com base no teste de Tukey*

**Fonte:** O próprio autor (2024)

**APÊNDICE D** – Tabela dos resultados da variação do tempo de contato, a 22°C utilizando 6 pH da solução de  $\text{Cd}^{2+}$  ( $0,09 \text{ mmol L}^{-1}$ ) para 0,2 g das esferas CEL/ALG/MAG e 0,3 g CEL/ALG, pH 8 para 0,5 g ALG/MAG

Tempo (min)	CEL/ALG		CEL/ALG/MAG		ALG/MAG	
	ER (%)	$q_t$ ( $\text{mmol g}^{-1}$ )	ER (%)	$q_t$ ( $\text{mmol g}^{-1}$ )	ER (%)	$q_t$ ( $\text{mmol g}^{-1}$ )
5	20,22 <sup>h</sup> ± 1,67	0,59x10 <sup>-3h</sup> ± 0,04x10 <sup>-3</sup>	20,13 <sup>f</sup> ± 4,80	0,84x10 <sup>-3f</sup> ± 0,21x10 <sup>-3</sup>	17,45 <sup>h</sup> ± 2,53	0,30x10 <sup>-3h</sup> ± 0,04x10 <sup>-3</sup>
10	28,21 <sup>g</sup> ± 1,29	0,79x10 <sup>-3g</sup> ± 0,03x10 <sup>-3</sup>	23,73 <sup>f</sup> ± 0,88	0,99x10 <sup>-3f</sup> ± 0,03x10 <sup>-3</sup>	21,18 <sup>h</sup> ± 1,59	0,37x10 <sup>-3h</sup> ± 0,02x10 <sup>-3</sup>
20	57,65 <sup>f</sup> ± 2,39	1,67x10 <sup>-3f</sup> ± 0,07x10 <sup>-3</sup>	35,50 <sup>e</sup> ± 0,75	1,56x10 <sup>-3e</sup> ± 0,02x10 <sup>-3</sup>	30,01 <sup>g</sup> ± 0,37	0,52x10 <sup>-3g</sup> ± 0,06x10 <sup>-4</sup>
30	64,49 <sup>e</sup> ± 0,59	1,88x10 <sup>-3e</sup> ± 0,01x10 <sup>-3</sup>	46,75 <sup>d</sup> ± 0,55	2,00x10 <sup>-3d</sup> ± 0,02x10 <sup>-3</sup>	40,80 <sup>f</sup> ± 0,57	0,71x10 <sup>-3f</sup> ± 0,01x10 <sup>-3</sup>
40	68,53 <sup>e</sup> ± 1,24	1,99x10 <sup>-3e</sup> ± 0,03x10 <sup>-3</sup>	50,12 <sup>d</sup> ± 0,17	2,21x10 <sup>-3d</sup> ± 0,06x10 <sup>-4</sup>	47,71 <sup>e</sup> ± 0,68	0,83x10 <sup>-3e</sup> ± 0,01x10 <sup>-3</sup>
60	74,70 <sup>d</sup> ± 0,12	2,17x10 <sup>-3d</sup> ± 0,05e <sup>-4</sup>	65,38 <sup>c</sup> ± 3,63	2,85x10 <sup>-3c</sup> ± 0,17x10 <sup>-3</sup>	52,80 <sup>d</sup> ± 0,74	0,92x10 <sup>-3d</sup> ± 0,01x10 <sup>-3</sup>
90	82,33 <sup>c</sup> ± 0,10	2,40x10 <sup>-3c</sup> ± 0,01x10 <sup>-3</sup>	70,07 <sup>c</sup> ± 0,31	3,06x10 <sup>-3c</sup> ± 0,01x10 <sup>-3</sup>	61,32 <sup>c</sup> ± 1,39	1,08x10 <sup>-3c</sup> ± 0,02x10 <sup>-3</sup>
120	87,59 <sup>b</sup> ± 0,38	2,55x10 <sup>-3b</sup> ± 0,01x10 <sup>-3</sup>	79,00 <sup>b</sup> ± 0,98	3,45x10 <sup>-3b</sup> ± 0,03x10 <sup>-3</sup>	66,12 <sup>b</sup> ± 0,72	1,16x10 <sup>-3b</sup> ± 0,01x10 <sup>-3</sup>
240	92,46 <sup>a</sup> ± 1,26	2,71x10 <sup>-3a</sup> ± 0,03x10 <sup>-3</sup>	91,89 <sup>a</sup> ± 0,87	4,04x10 <sup>-3a</sup> ± 0,04x10 <sup>-3</sup>	74,24 <sup>a</sup> ± 0,99	1,31x10 <sup>-3a</sup> ± 0,01x10 <sup>-3</sup>
360	93,62 <sup>a</sup> ± 0,72	2,74x10 <sup>-3a</sup> ± 0,02x10 <sup>-3</sup>	93,35 <sup>a</sup> ± 1,61	4,10x10 <sup>-3a</sup> ± 0,08x10 <sup>-3</sup>	76,96 <sup>a</sup> ± 0,62	1,35x10 <sup>-3a</sup> ± 0,01x10 <sup>-3</sup>
480	96,61 <sup>a</sup> ± 0,75	2,82x10 <sup>-3a</sup> ± 0,02x10 <sup>-3</sup>	94,82 <sup>a</sup> ± 1,27	4,14x10 <sup>-3a</sup> ± 0,07x10 <sup>-3</sup>	77,16 <sup>a</sup> ± 0,40	1,35x10 <sup>-3a</sup> ± 0,09x10 <sup>-4</sup>

ER – Eficiência de remoção,  $q_t$  – Capacidade sortiva no tempo  $t$ . Valores médios ± desvio padrão. As letras sobrescritas na coluna referem-se às diferenças significativas ( $P < 0,05$ ) com base no teste de Tukey

Fonte: O próprio autor (2024)

**APÊNDICE E** –Tabela dos resultados da variação da concentração inicial de  $Cd^{2+}$  utilizando o pH 6 para 0,2 g das esferas CEL/ALG/MAG e 0,3 g CEL/ALG, pH 8 para 0,5 g ALG/MAG com tempo de contato de 240 min a 22°C

$C_{inicial}$ (mmol L <sup>-1</sup> )	CEL/ALG		CEL/ALG/MAG		ALG/MAG	
	$C_e$ (mmol L <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mmol g <sup>-1</sup> )	$C_e$ (mmol L <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mmol g <sup>-1</sup> )	$C_e$ (mmol L <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mmol g <sup>-1</sup> )
$4,45 \times 10^{-2}$	$0,00^h \pm 0,01 \times 10^{-2}$	$1,50 \times 10^{-3h} \pm 0,01 \times 10^{-3}$	$0,00^f$	$2,21 \times 10^{-3h} \pm 0,01 \times 10^{-3}$	-	-
$8,90 \times 10^{-2}$	$0,05 \times 10^{-2g} \pm 0,01 \times 10^{-2}$	$2,95 \times 10^{-3g} \pm 0,01 \times 10^{-3}$	$0,02 \times 10^{-2f} \pm 0,01 \times 10^{-2}$	$4,44 \times 10^{-3g} \pm 0,01 \times 10^{-3}$	-	-
$13,34 \times 10^{-2}$	$0,38 \times 10^{-2f} \pm 0,01 \times 10^{-2}$	$4,30 \times 10^{-3f} \pm 0,01 \times 10^{-3}$	$0,28 \times 10^{-2f,e} \pm 0,06 \times 10^{-2}$	$6,52 \times 10^{-3f} \pm 0,03 \times 10^{-3}$	$6,42 \times 10^{-2f} \pm 0,02 \times 10^{-2}$	$1,38 \times 10^{-3f} \pm 0,02 \times 10^{-3}$
$17,79 \times 10^{-2}$	$0,75 \times 10^{-2e} \pm 0,01 \times 10^{-2}$	$5,66 \times 10^{-3e} \pm 0,01 \times 10^{-3}$	$0,46 \times 10^{-2e} \pm 0,01 \times 10^{-2}$	$8,59 \times 10^{-3e} \pm 0,01 \times 10^{-3}$	$8,48 \times 10^{-2e} \pm 0,08 \times 10^{-2}$	$1,85 \times 10^{-3e} \pm 0,02 \times 10^{-3}$
$22,24 \times 10^{-2}$	$1,66 \times 10^{-2d} \pm 0,04 \times 10^{-2}$	$6,84 \times 10^{-3d} \pm 0,01 \times 10^{-3}$	$0,93 \times 10^{-2d} \pm 0,19 \times 10^{-2}$	$10,57 \times 10^{-3d} \pm 0,05 \times 10^{-3}$	$10,39 \times 10^{-2d} \pm 0,19 \times 10^{-2}$	$2,36 \times 10^{-3d} \pm 0,04 \times 10^{-3}$
$26,69 \times 10^{-2}$	$2,57 \times 10^{-2c} \pm 0,02 \times 10^{-2}$	$8,04 \times 10^{-3c} \pm 0,01 \times 10^{-3}$	$1,92 \times 10^{-2c} \pm 0,03 \times 10^{-2}$	$12,36 \times 10^{-3c} \pm 0,02 \times 10^{-3}$	$12,65 \times 10^{-2c} \pm 0,01 \times 10^{-2}$	$2,80 \times 10^{-3c} \pm 0,01 \times 10^{-3}$
$31,14 \times 10^{-2}$	$4,55 \times 10^{-2b} \pm 0,03 \times 10^{-2}$	$8,85 \times 10^{-3b} \pm 0,01 \times 10^{-3}$	$3,13 \times 10^{-2b} \pm 0,10 \times 10^{-2}$	$13,99 \times 10^{-3b} \pm 0,02 \times 10^{-3}$	$15,69 \times 10^{-2b} \pm 0,09 \times 10^{-2}$	$3,09 \times 10^{-3b} \pm 0,01 \times 10^{-3}$
$35,58 \times 10^{-2}$	$8,18 \times 10^{-2a} \pm 0,04 \times 10^{-2}$	$9,11 \times 10^{-3a} \pm 0,01 \times 10^{-3}$	$7,36 \times 10^{-2a} \pm 0,06 \times 10^{-2}$	$14,00 \times 10^{-3a} \pm 0,10 \times 10^{-3}$	$19,32 \times 10^{-2a} \pm 0,23 \times 10^{-3}$	$3,24 \times 10^{-3a} \pm 0,04 \times 10^{-3}$

$C_e$  – concentração em equilíbrio,  $q_e$  – capacidade sortiva. Valores médios  $\pm$  desvio padrão. As letras sobreescritas na coluna referem-se às diferenças significativas ( $P < 0,05$ ) com base no teste de Tukey

- Pontos descartados por apresentarem comportamento distintos.

Fonte: O próprio autor (2024)

**APÊNDICE F** – Tabela dos resultados da variação da dosagem dos sorventes CEL/ALG, CEL/ALG/MAG e ALG/MAG na sorção de  $\text{Ni}^{2+}$  ( $0,09 \text{ mmol L}^{-1}$ ), sem ajuste do pH, tempo de contato de 480 min a  $22^\circ\text{C}$

Massa de sorvente (g)	ER de $\text{Ni}^{+2}$ (%)		
	ALG/MAG	CEL/ALG	CEL/ALG/MAG
0,1	$51,05^c \pm 0,46$	$45,53^c \pm 1,38$	$65,71^d \pm 0,46$
0,2	$67,40^a \pm 0,92$	$29,62^d \pm 3,22$	$64,02^d \pm 0,92$
0,3	$60,07^b \pm 1,38$	$64,02^a \pm 1,60$	$83,19^c \pm 0,92$
0,4	$54,15^c \pm 1,62$	$57,53^b \pm 1,15$	$98,98^a \pm 0,16$
0,5	$65,82^a \pm 2,21$	$57,25^b \pm 0,92$	$90,53^b \pm 1,38$

ER – Eficiência de remoção. Valores médios  $\pm$  desvio padrão. As letras sobrescritas na coluna referem-se às diferenças significativas ( $P < 0,05$ ) com base no teste de Tukey

Fonte: O próprio autor (2024)

**APÊNDICE G** – Tabela dos resultados da variação do pH da solução de Ni<sup>2+</sup> (0,09 mmol L<sup>-1</sup>), utilizando 0,2 g de ALG/MAG, 0,3 g CEL/ALG, 0,4 g CEL/ALG/MAG, tempo de contato de 480 min a 22°C

pH inicial da solução de Ni <sup>2+</sup>	Sorventes		
	CEL/ALG - 0,3 g ER (%)	CEL/ALG/MAG - 0,4 g ER (%)	ALG/MAG - 0,2 g ER (%)
2	53,87 <sup>b</sup> ± 1,84	91,65 <sup>a</sup> ± 0,46	53,30 <sup>b</sup> ± 1,38
3	53,87 <sup>b</sup> ± 3,19	84,32 <sup>b,c</sup> ± 1,60	56,12 <sup>b</sup> ± 4,22
4	47,47 <sup>b</sup> ± 1,06	82,07 <sup>c</sup> ± 2,76	56,50 <sup>b</sup> ± 1,41
5	61,76 <sup>a</sup> ± 2,76	90,53 <sup>a,b</sup> ± 1,38	71,80 <sup>a</sup> ± 0,16
6	64,02 <sup>a</sup> ± 1,60	94,47 <sup>a</sup> ± 3,68	67,40 <sup>a</sup> ± 0,92
7	61,65 <sup>a</sup> ± 0,16	90,53 <sup>a,b</sup> ± 1,38	69,38 <sup>a</sup> ± 0,23
8	51,61 <sup>b</sup> ± 2,73	83,57 <sup>b,c</sup> ± 1,41	66,27 <sup>a</sup> ± 3,32
9	46,32 <sup>b</sup> ± 2,66	83,19 <sup>c</sup> ± 1,60	69,66 <sup>a</sup> ± 1,60

ER – Eficiência de remoção. Valores médios ± desvio padrão. As letras sobrescritas na coluna referem-se às diferenças significativas ( $P < 0,05$ ) com base no teste de Tukey

**Fonte:** O próprio autor (2024)

**APÊNDICE H** – Tabela dos resultados da variação do tempo de contato, utilizando 6 pH da solução de  $\text{Ni}^{2+}$  ( $0,044 \text{ mmol L}^{-1}$ ) para 0,2 g das esferas ALG/MAG, 0,3 g CEL/ALG e 0,4 g CEL/ALG/MAG a  $22^\circ\text{C}$

Tempo (min)	CEL/ALG		CEL/ALG/MAG		ALG/MAG	
	ER (%)	$q_t$ ( $\text{mmol g}^{-1}$ )	ER %	$q_t$ ( $\text{mmol g}^{-1}$ )	ER %	$q_t$ ( $\text{mmol g}^{-1}$ )
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5	11,24 <sup>f</sup>	$0,33 \times 10^{-3f}$	15,47 <sup>e</sup>	$0,34 \times 10^{-3d}$	26,19 <sup>g</sup>	$1,16 \times 10^{-3g}$
	$\pm 0,69$	$\pm 0,02 \times 10^{-3}$	$\pm 0,92$	$\pm 0,01 \times 10^{-3}$	$\pm 1,38$	$\pm 0,05 \times 10^{-3}$
10	12,65 <sup>f</sup>	$0,37 \times 10^{-3f}$	18,86 <sup>e</sup>	$0,39 \times 10^{-3d}$	31,11 <sup>f</sup>	$1,38 \times 10^{-3f}$
	$\pm 0,46$	$\pm 0,01 \times 10^{-3}$	$\pm 1,60$	$\pm 0,01 \times 10^{-3}$	$\pm 0,14$	$\pm 0,09 \times 10^{-3}$
20	18,80 <sup>e</sup>	$0,55 \times 10^{-3e}$	39,73 <sup>d</sup>	$0,88 \times 10^{-3c}$	33,81 <sup>f</sup>	$1,49 \times 10^{-3f}$
	$\pm 0,05$	$\pm 0,01 \times 10^{-3}$	$\pm 0,46$	$\pm 0,01 \times 10^{-3}$	$\pm 2,07$	$\pm 0,04 \times 10^{-3}$
30	26,20 <sup>d</sup>	$0,77 \times 10^{-3d}$	40,30 <sup>d</sup>	$0,89 \times 10^{-3c}$	39,17 <sup>e</sup>	$1,74 \times 10^{-3e}$
	$\pm 1,38$	$\pm 0,04 \times 10^{-3}$	$\pm 4,22$	$\pm 0,05 \times 10^{-3}$	$\pm 0,92$	$\pm 0,02 \times 10^{-3}$
40	30,71 <sup>c,d</sup>	$0,99 \times 10^{-3c,d}$	46,51 <sup>d</sup>	$1,03 \times 10^{-3c}$	44,82 <sup>d</sup>	$1,98 \times 10^{-3d}$
	$\pm 0,46$	$\pm 0,01 \times 10^{-3}$	$\pm 1,38$	$\pm 0,01 \times 10^{-3}$	$\pm 1,84$	$\pm 0,07 \times 10^{-3}$
60	36,35 <sup>b,c</sup>	$1,08 \times 10^{-3b,c}$	58,19 <sup>c</sup>	$1,30 \times 10^{-3b}$	53,84 <sup>c</sup>	$2,37 \times 10^{-3c}$
	$\pm 4,15$	$\pm 0,12 \times 10^{-3}$	$\pm 0,14$	$\pm 0,01 \times 10^{-3}$	$\pm 1,84$	$\pm 0,07 \times 10^{-3}$
90	42,00 <sup>a,b</sup>	$1,24 \times 10^{-3a,b}$	66,82 <sup>b,c</sup>	$1,48 \times 10^{-3b}$	53,84 <sup>b</sup>	$2,63 \times 10^{-3b}$
	$\pm 0,46$	$\pm 0,01 \times 10^{-3}$	$\pm 4,15$	$\pm 0,05 \times 10^{-3}$	$\pm 0,92$	$\pm 0,03 \times 10^{-3}$
120	45,38 <sup>a</sup>	$1,34 \times 10^{-3a}$	75,85 <sup>a,b</sup>	$1,68 \times 10^{-3a}$	64,57 <sup>a</sup>	$2,84 \times 10^{-3a}$
	$\pm 2,30$	$\pm 0,06 \times 10^{-3}$	$\pm 2,30$	$\pm 0,03 \times 10^{-3}$	$\pm 0,46$	$\pm 0,02 \times 10^{-4}$
240	45,95 <sup>a</sup>	$1,36 \times 10^{-3a}$	83,94 <sup>a</sup>	$1,86 \times 10^{-3a}$	66,54 <sup>a</sup>	$2,95 \times 10^{-3a}$
	$\pm 1,86$	$\pm 0,05 \times 10^{-3}$	$\pm 4,73$	$\pm 0,05 \times 10^{-3}$	$\pm 1,61$	$\pm 0,08 \times 10^{-3}$
360	45,19 <sup>a</sup>	$1,34 \times 10^{-3a}$	83,75 <sup>a</sup>	$1,86 \times 10^{-3a}$	68,52 <sup>a</sup>	$3,01 \times 10^{-3a}$
	$\pm 0,53$	$\pm 0,01 \times 10^{-3}$	$\pm 1,38$	$\pm 0,01 \times 10^{-3}$	$\pm 1,38$	$\pm 0,05 \times 10^{-3}$
480	46,43 <sup>a</sup>	$1,37 \times 10^{-3a}$	84,31 <sup>a</sup>	$1,87 \times 10^{-3a}$	68,80 <sup>a</sup>	$3,05 \times 10^{-3a}$
	$\pm 1,29$	$\pm 0,03 \times 10^{-3}$	$\pm 1,60$	$\pm 0,01 \times 10^{-3}$	$\pm 0,23$	$\pm 0,01 \times 10^{-3}$

ER – Eficiência de remoção,  $q_t$  – Capacidade sortiva no tempo  $t$ . Valores médios  $\pm$  desvio padrão. As letras sobrescritas na coluna referem-se às diferenças significativas ( $P < 0,05$ ) com base no teste de Tukey

Fonte: O próprio autor (2024)

**APÊNDICE I** – Tabela dos resultados da variação da concentração inicial de Ni<sup>2+</sup> utilizando o pH 6 para 0,2 g das esferas ALG/MAG, 0,3 g CEL/ALG e 0,4 g CEL/ALG/MAG com tempo de contato de 240 min a 22°C

C <sub>inicial</sub> (mmol L <sup>-1</sup> )	CEL/ALG		CEL/ALG/MAG		ALG/MAG	
	Ce (mmol L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mmol g <sup>-1</sup> )	Ce (mmol L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mmol g <sup>-1</sup> )	Ce (mmol L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mmol g <sup>-1</sup> )
8,89x10 <sup>-2</sup>	3,20x10 <sup>-2g</sup> ± 0,01x10 <sup>-2</sup>	1,89x10 <sup>-3e</sup> ± 0,04x10 <sup>-3</sup>	-	-	-	-
17,04x10 <sup>-2</sup>	8,30x10 <sup>-2f</sup> ± 0,01x10 <sup>-2</sup>	2,91x10 <sup>-3d</sup> ± 0,02x10 <sup>-3</sup>	8,32x10 <sup>-2e</sup> ± 0,28x10 <sup>-2</sup>	2,18x10 <sup>-3g</sup> ± 0,06x10 <sup>-3</sup>	-	-
25,56x10 <sup>-2</sup>	15,74x10 <sup>-2e</sup> ± 0,24x10 <sup>-2</sup>	3,27x10 <sup>-3c,d</sup> ± 0,08x10 <sup>-3</sup>	9,72x10 <sup>-2d,e</sup> ± 0,49x10 <sup>-2</sup>	3,96x10 <sup>-3f</sup> ± 0,12x10 <sup>-3</sup>	11,79x10 <sup>-2e</sup> ± 0,60x10 <sup>-2</sup>	6,84x10 <sup>-3f</sup> ± 0,27x10 <sup>-3</sup>
34,08x10 <sup>-2</sup>	23,26x10 <sup>-2d</sup> ± 0,24x10 <sup>-2</sup>	3,60x10 <sup>-3c,b</sup> ± 0,08x10 <sup>-3</sup>	11,46x10 <sup>-2d,e</sup> ± 0,50x10 <sup>-2</sup>	5,65x10 <sup>-3e</sup> ± 0,12x10 <sup>-3</sup>	13,18x10 <sup>-2e</sup> ± 0,12x10 <sup>-2</sup>	10,37x10 <sup>-3e</sup> ± 0,02x10 <sup>-3</sup>
42,60x10 <sup>-2</sup>	31,24x10 <sup>-2c</sup> ± 0,36x10 <sup>-2</sup>	3,77x10 <sup>-3b</sup> ± 0,12x10 <sup>-3</sup>	12,33x10 <sup>-2c,d</sup> ± 0,75x10 <sup>-2</sup>	7,56x10 <sup>-3d</sup> ± 0,19x10 <sup>-3</sup>	16,99x10 <sup>-2d</sup> ± 0,04x10 <sup>-2</sup>	12,74x10 <sup>-3d</sup> ± 0,08x10 <sup>-3</sup>
51,12x10 <sup>-2</sup>	38,92x10 <sup>-2b</sup> ± 0,73x10 <sup>-2</sup>	4,06x10 <sup>-3b,a</sup> ± 0,25x10 <sup>-3</sup>	15,34x10 <sup>-2b,c</sup> ± 2,52x10 <sup>-2</sup>	8,94x10 <sup>-3c</sup> ± 0,62x10 <sup>-3</sup>	20,70x10 <sup>-2c</sup> ± 0,86x10 <sup>-2</sup>	15,15x10 <sup>-3c</sup> ± 0,41x10 <sup>-3</sup>
59,64x10 <sup>-2</sup>	46,14x10 <sup>-2a</sup> ± 0,73x10 <sup>-2</sup>	4,49x10 <sup>-3a</sup> ± 0,38x10 <sup>-3</sup>	18,75x10 <sup>-2b</sup> ± 0,49x10 <sup>-2</sup>	10,20x10 <sup>-3b</sup> ± 0,12x10 <sup>-3</sup>	25,59x10 <sup>-2b</sup> ± 0,43x10 <sup>-2</sup>	16,96x10 <sup>-3b</sup> ± 0,22x10 <sup>-3</sup>
68,15x10 <sup>-2</sup>	-	-	23,57x10 <sup>-2a</sup> ± 0,98x10 <sup>-2</sup>	11,12x10 <sup>-3a</sup> ± 0,24x10 <sup>-3</sup>	31,54x10 <sup>-2a</sup> ± 0,86x10 <sup>-2</sup>	18,27x10 <sup>-3a</sup> ± 0,44x10 <sup>-3</sup>

Ce – concentração em equilíbrio, q<sub>e</sub> – capacidade sortiva. Valores médios ± desvio padrão. As letras sobrescritas na coluna referem-se às diferenças significativas (P < 0,05) com base no teste de Tukey.

- Pontos descartados por apresentarem comportamento distintos.

**Fonte:** O próprio autor (2024)

**APÊNDICE J** – Tabela dos resultados da sorção competitiva em função de  $\text{Cd}^{2+}$  utilizando o pH 6 para 0,5 g das esferas ALG/MAG, 0,3 g CEL/ALG e 0,4 g CEL/ALG/MAG com tempo de contato de 240 min a 22°C

$C_{\text{inicial de Cd}^{2+}}$ (mmol L <sup>-1</sup> )	Esferas					
	CEL/ALG		CEL/ALG/MAG		ALG/MAG	
	Ce (mmol L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mmol g <sup>-1</sup> )	Ce (mmol L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mmol g <sup>-1</sup> )	Ce (mmol L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mmol g <sup>-1</sup> )
2,84x10 <sup>-2</sup>	0,13x10 <sup>-2f</sup> ± 0,02x10 <sup>-2</sup>	0,90x10 <sup>-3h</sup> ± 0,01x10 <sup>-3</sup>	0,26x10 <sup>-2d</sup> ± 0,01x10 <sup>-2</sup>	0,64x10 <sup>-3h</sup> ± 0,01 x10 <sup>-3</sup>	0,20x10 <sup>-2g</sup> ± 0,01x10 <sup>-2</sup>	0,52x10 <sup>-3h</sup> ± 0,01x10 <sup>-3</sup>
5,67x10 <sup>-2</sup>	0,62x10 <sup>-2e</sup> ± 0,01x10 <sup>-2</sup>	1,68x10 <sup>-3g</sup> ± 0,01x10 <sup>-3</sup>	0,27x10 <sup>-2d</sup> ± 0,06x10 <sup>-2</sup>	1,35x10 <sup>-3g</sup> ± 0,01x10 <sup>-3</sup>	0,84x10 <sup>-2f</sup> ± 0,03x10 <sup>-2</sup>	0,96x10 <sup>-3g</sup> ± 0,60x10 <sup>-2</sup>
8,51x10 <sup>-2</sup>	1,30x10 <sup>-2d</sup> ± 0,01x10 <sup>-2</sup>	2,40x10 <sup>-3f</sup> ± 0,01x10 <sup>-3</sup>	0,74x10 <sup>-2c,d</sup> ± 0,03x10 <sup>-2</sup>	1,94x10 <sup>-3f</sup> ± 0,01x10 <sup>-3</sup>	1,62x10 <sup>-2e</sup> ± 0,08x10 <sup>-2</sup>	1,38x10 <sup>-3f</sup> ± 0,01x10 <sup>-3</sup>
11,35x10 <sup>-2</sup>	2,03x10 <sup>-2c</sup> ± 0,07x10 <sup>-2</sup>	3,11x10 <sup>-3e</sup> ± 0,02x10 <sup>-3</sup>	0,99x10 <sup>-2b,c,d</sup> ± 0,05x10 <sup>-2</sup>	2,59x10 <sup>-3e</sup> ± 0,01x10 <sup>-3</sup>	2,41x10 <sup>-2d</sup> ± 0,07x10 <sup>-2</sup>	1,79x10 <sup>-3e</sup> ± 0,01x10 <sup>-3</sup>
14,20x10 <sup>-2</sup>	2,24x10 <sup>-2c,b</sup> ± 0,21x10 <sup>-2</sup>	3,99x10 <sup>-3d</sup> ± 0,08x10 <sup>-3</sup>	1,27x10 <sup>-2b,c</sup> ± 0,27x10 <sup>-2</sup>	3,23x10 <sup>-3d</sup> ± 0,04x10 <sup>-3</sup>	3,43x10 <sup>-2c</sup> ± 0,08x10 <sup>-2</sup>	2,15x10 <sup>-3d</sup> ± 0,02x10 <sup>-3</sup>
17,04x10 <sup>-2</sup>	2,38x10 <sup>-2b</sup> ± 0,08x10 <sup>-2</sup>	4,89x10 <sup>-3c</sup> ± 0,03x10 <sup>-3</sup>	1,64x10 <sup>-2b</sup> ± 0,23x10 <sup>-2</sup>	3,85x10 <sup>-3c</sup> ± 0,04x10 <sup>-3</sup>	4,14x10 <sup>-2b</sup> ± 0,14x10 <sup>-2</sup>	2,58x10 <sup>-3c</sup> ± 0,03x10 <sup>-3</sup>
19,87x10 <sup>-2</sup>	3,10x10 <sup>-2a</sup> ± 0,11x10 <sup>-2</sup>	5,59x10 <sup>-3b</sup> ± 0,04x10 <sup>-3</sup>	2,82x10 <sup>-2a</sup> ± 0,48x10 <sup>-2</sup>	4,26x10 <sup>-3b</sup> ± 0,08x10 <sup>-3</sup>	4,15x10 <sup>-2b</sup> ± 0,07x10 <sup>-2</sup>	3,14x10 <sup>-3b</sup> ± 0,01x10 <sup>-3</sup>
22,71x10 <sup>-2</sup>	3,24x10 <sup>-2a</sup> ± 0,03x10 <sup>-2</sup>	6,49x10 <sup>-3a</sup> ± 0,01 x10 <sup>-3</sup>	3,19x10 <sup>-2a</sup> ± 0,37x10 <sup>-2</sup>	4,88x10 <sup>-3a</sup> ± 0,06x10 <sup>-3</sup>	5,78x10 <sup>-2a</sup> ± 0,14x10 <sup>-2</sup>	3,39x10 <sup>-3a</sup> ± 0,03x10 <sup>-3</sup>

Ce – concentração em equilíbrio, q<sub>e</sub> – capacidade sortiva. Valores médios ± desvio padrão. As letras sobrescritas na coluna referem-se às diferenças significativas (P < 0,05) com base no teste de Tukey.

Fonte: O próprio autor (2024)

**APÊNDICE K** – Tabela dos resultados da sorção competitiva em função de Ni<sup>2+</sup> utilizando o pH 6 para 0,5 g das esferas ALG/MAG, 0,3 g CEL/ALG e 0,4 g CEL/ALG/MAG com tempo de contato de 240 min a 22°C

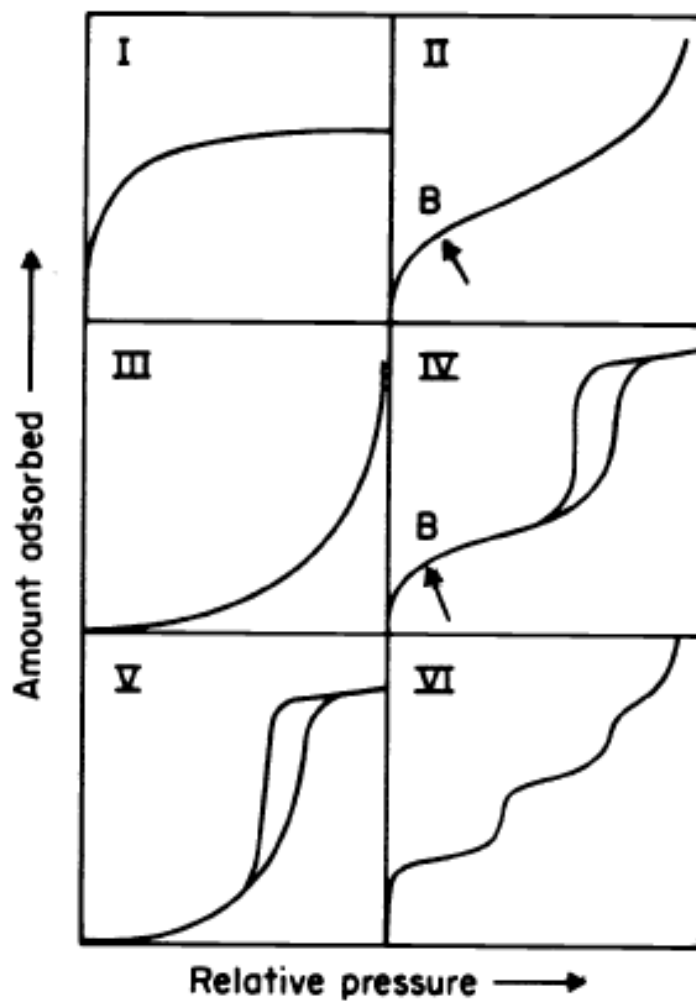
C <sub>inicial</sub> de Ni <sup>2+</sup> (mmol L <sup>-1</sup> )	Esferas					
	CEL/ALG		CEL/ALG/MAG		ALG/MAG	
	Ce (mmol L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mmol g <sup>-1</sup> )	Ce (mmol L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mmol g <sup>-1</sup> )	Ce (mmol L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mmol g <sup>-1</sup> )
2,84x10 <sup>-2</sup>	1,85x10 <sup>-2h</sup> ± 0,15x10 <sup>-2</sup>	0,33x10 <sup>-3d</sup> ± 0,06x10 <sup>-3</sup>	0,00 <sup>f</sup>	0,71x10 <sup>-3g</sup> ± 0,01x10 <sup>-3</sup>	0,00 <sup>h</sup>	0,56x10 <sup>-3h</sup> ± 0,01x10 <sup>-3</sup>
5,67x10 <sup>-2</sup>	3,81x10 <sup>-2g</sup> ± 0,12x10 <sup>-2</sup>	0,62x10 <sup>-3c</sup> ± 0,04x10 <sup>-3</sup>	1,58x10 <sup>-2e</sup> ± 0,01x10 <sup>-2</sup>	1,02x10 <sup>-3f</sup> ± 0,01x10 <sup>-3</sup>	0,85x10 <sup>-2g</sup> ± 0,03x10 <sup>-2</sup>	0,96x10 <sup>-3g</sup> ± 0,01x10 <sup>-3</sup>
8,51x10 <sup>-2</sup>	6,07x10 <sup>-2f</sup> ± 0,45x10 <sup>-2</sup>	0,81x10 <sup>-3b,c</sup> ± 0,18x10 <sup>-3</sup>	2,26x10 <sup>-2d,e</sup> ± 0,55x10 <sup>-2</sup>	1,56x10 <sup>-3e</sup> ± 0,16x10 <sup>-3</sup>	1,33x10 <sup>-2f</sup> ± 0,60x10 <sup>-2</sup>	1,44x10 <sup>-3f</sup> ± 0,01x10 <sup>-3</sup>
11,35x10 <sup>-2</sup>	8,85x10 <sup>-2e</sup> ± 0,36x10 <sup>-2</sup>	0,83x10 <sup>-3b,c</sup> ± 0,14x10 <sup>-3</sup>	2,79x10 <sup>-2d</sup> ± 0,21x10 <sup>-2</sup>	2,14x10 <sup>-3d</sup> ± 0,06x10 <sup>-3</sup>	1,73x10 <sup>-2e</sup> ± 0,01x10 <sup>-2</sup>	1,92x10 <sup>-3e</sup> ± 0,01x10 <sup>-3</sup>
14,20x10 <sup>-2</sup>	11,10x10 <sup>-2d</sup> ± 0,01x10 <sup>-2</sup>	1,04x10 <sup>-3b</sup> ± 0,01x10 <sup>-3</sup>	4,29x10 <sup>-2c</sup> ± 0,12x10 <sup>-2</sup>	2,48x10 <sup>-3c</sup> ± 0,03x10 <sup>-3</sup>	2,25x10 <sup>-2d</sup> ± 0,06x10 <sup>-2</sup>	2,39x10 <sup>-3d</sup> ± 0,01x10 <sup>-3</sup>
17,04x10 <sup>-2</sup>	13,89x10 <sup>-2c</sup> ± 0,12x10 <sup>-2</sup>	1,05x10 <sup>-3b</sup> ± 0,04x10 <sup>-3</sup>	4,75x10 <sup>-2b,c</sup> ± 0,01x10 <sup>-2</sup>	3,07x10 <sup>-3b</sup> ± 0,01x10 <sup>-3</sup>	4,50x10 <sup>-2c</sup> ± 0,14x10 <sup>-2</sup>	2,51x10 <sup>-3c</sup> ± 0,03x10 <sup>-3</sup>
19,87x10 <sup>-2</sup>	14,86x10 <sup>-2b</sup> ± 0,18x10 <sup>-2</sup>	1,67x10 <sup>-3a</sup> ± 0,07x10 <sup>-3</sup>	5,27x10 <sup>-2b</sup> ± 0,06x10 <sup>-2</sup>	3,65x10 <sup>-3a</sup> ± 0,01x10 <sup>-3</sup>	5,07x10 <sup>-2b</sup> ± 0,18x10 <sup>-2</sup>	2,96x10 <sup>-3b</sup> ± 0,04x10 <sup>-3</sup>
22,71x10 <sup>-2</sup>	16,97x10 <sup>-2a</sup> ± 0,27x10 <sup>-2</sup>	1,91x10 <sup>-3a</sup> ± 0,11 x10 <sup>-3</sup>	7,91x10 <sup>-2a</sup> ± 0,36x10 <sup>-2</sup>	3,70x10 <sup>-3a</sup> ± 0,11x10 <sup>-3</sup>	8,41x10 <sup>-2a</sup> ± 0,01x10 <sup>-2</sup>	2,86x10 <sup>-3a</sup> ± 0,01x10 <sup>-3</sup>

Ce – concentração em equilíbrio, q<sub>e</sub> – capacidade sortiva. Valores médios ± desvio padrão. As letras sobreescritas na coluna referem-se às diferenças significativas (P < 0,05) com base no teste de Tukey.

- Pontos descartados por apresentarem comportamento distintos.

**Fonte:** O próprio autor (2024)

**ANEXOS**

ANEXO A – Modelos de isotermas de fisissorção de N<sub>2</sub>

Fonte: Sing *et al.* (1985, p.612)