

## Artigo

**Compósitos à Base de Carvão Ativado de Borra Oleosa e Óxidos de Ferro para Remoção de Contaminantes em Meio Aquoso**

Mariano, F. A. F.;\* Couceiro, P. R. C.

Rev. Virtual Quim., 2015, 7 (6), 2202-2220. Data de publicação na Web: 22 de julho de 2015

<http://www.uff.br/rvq>**Activated Coal-Based Composites of Oily Sludge and Iron Oxides for the Removal of Contaminants in Aqueous Solution**

**Abstract:** In this work were produced and characterized activated coal-based composite of oily sludge residues and synthetic iron oxide at different temperatures contaminants removal of contaminants in aqueous solution. The composites showed different compositions of coal, metallic iron and iron oxides (hematite, magnetite/maghemite and wustite) with fairly magnetic behavior. The estimated surface area of these materials by the indirect method of adsorption of methylene blue showed a decrease from the activated coal ( $273 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) for the composite prepared at  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $191 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). The results adsorption of methylene blue,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  by adsorbent materials in general, fitted to the Langmuir isotherm. Also, the data showed good correlation with the isotherms of Freundlich and Sips. The maximum amount absorbed for methylene blue ( $141.5 \text{ mg g}^{-1}$ ) with activated coal, for the  $\text{Cd}^{2+}$  ( $503.4 \text{ mg g}^{-1}$ ) with composite at  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  and for the  $\text{Pb}^{2+}$  ( $464.4 \text{ mg g}^{-1}$ ) with composite at  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , were probably due to the materials constitution, since the magnetic materials have a higher adsorption capacities for the  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$ , while non-magnetic material (as a activated coal) showed a higher adsorption for methylene blue.

**Keywords:** Composites; trace metals; adsorption; Langmuir isotherm.

**Resumo**

Neste trabalho foram produzidos e caracterizados compósitos à base de carvão ativado de resíduos de borra oleosa e óxido de ferro sintético, em diferentes temperaturas visando remoção de contaminantes em meio aquoso. Os compósitos apresentaram composições variadas de carvão, ferro metálico e óxidos de ferro (hematita, magnetita/maghemita e wustita) com moderado comportamento magnético. A área superficial desses materiais, estimada pelo método indireto de adsorção de azul metileno, mostrou uma diminuição a partir do carvão ativado ( $273 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) para o compósito preparado a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $191 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Os dados de adsorção do azul de metileno,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  pelos materiais adsorventes, no geral, apresentaram tendência para isoterma de Langmuir. As de Freundlich e Sips também mostraram boa correlação. As quantidades máximas absorvidas de  $141,5 \text{ mg g}^{-1}$  de azul de metileno para carvão ativado,  $503,4 \text{ mg g}^{-1}$  de  $\text{Cd}^{2+}$  para o compósito a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $464,4 \text{ mg g}^{-1}$  de  $\text{Pb}^{2+}$  para o compósito a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , possivelmente estão relacionadas com a constituição dos materiais, pois os materiais magnéticos refletiram maiores capacidades de adsorção para o  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , enquanto que o material não magnético (carvão ativado) teve maior adsorção para o azul de metileno.

**Palavras-chave:** Compósitos; metais traços; adsorção; isoterma de Langmuir.

\* Universidade Federal do Amazonas, Av. Rodrigo Otávio, 6.200, Coroado, CEP 69077-000, Manaus-AM, Brasil.

✉ [alexandrefernandesmariano@gmail.com](mailto:alexandrefernandesmariano@gmail.com)

DOI: [10.5935/1984-6835.20150131](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20150131)

## Compósitos à Base de Carvão Ativado de Borra Oleosa e Óxidos de Ferro para Remoção de Contaminantes em Meio Aquoso

Francisco Alexandre F. Mariano,\* Paulo Rogério C. Couceiro

Universidade Federal do Amazonas, Av. Rodrigo Otávio, 6.200, Coroado, CEP 69077-000, Manaus-AM, Brasil.

\* [alexandrefernandesmariano@gmail.com](mailto:alexandrefernandesmariano@gmail.com)

*Recebido em 30 de janeiro de 2015. Aceito para publicação em 20 de julho de 2015*

### 1. Introdução

### 2. Experimental

- 2.1. Preparação dos materiais
- 2.2. Caracterização dos materiais
- 2.3. Ensaio de Adsorção
- 2.4. Isotermas de Adsorção

### 3. Resultados e Discussão

- 3.1. Caracterização dos materiais
- 3.2. Estudos de Adsorção

### 4. Considerações finais

## 1. Introdução

Um dos grandes problemas enfrentados em regiões populosas e desenvolvidas é o aumento descontrolado de descartes de resíduos sólidos, contendo metais em níveis traço e o seu impacto ambiental. Além disso, a elevada toxicidade dos metais afeta diretamente a vida humana.<sup>1,2</sup>

Portanto, a determinação qualitativa e quantitativa dos metais traços disponíveis no meio ambiente é de grande interesse para se estabelecer critérios de controle, descarte e de gerenciamento ambientalmente adequado, para garantir a preservação e qualidade dos sistemas receptores desses

descartes.<sup>3</sup>

Entretanto, várias indústrias dos setores privados e públicos negligenciam suas ações nos tratamentos de efluentes, principalmente, os que possuem efluentes com poluentes tóxicos, em particular, os metais traços como cádmio e chumbo. Eles possuem habilidade de se fixar intracelularmente, sendo que a sua acumulação no corpo humano ocorre, principalmente, no pulmão, disfunção dos rins, fígado, sistema reprodutivo, acarretando sérios problemas de intoxicação.<sup>4,5</sup>

A Lei Federal N° 6938 de 31/08/1981 de Política Nacional de Meio Ambiente, as Resoluções CONAMA N°s 424 de 22/04/2010 e 430 de 13/05/2011 e o Plano Nacional De

Resíduos Sólidos de setembro de 2011 do Ministério do Meio Ambiente estabelecem a necessidade de se orientar corretamente o descarte e o gerenciamento ambiental de pilhas e baterias usadas que contêm, principalmente, cádmio e chumbo, bem como os níveis de disposição desses poluentes para descarte em um corpo receptor sem impactos, são de  $0,2 \text{ mg L}^{-1}$  para o cádmio e de  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  para o chumbo.

Diante deste panorama, muitos estudos têm sido realizados, visando desenvolver tecnologias capazes de remover esses metais traços e garantir o atendimento das normas legais. Tradicionalmente, o uso de processo de precipitação química remove os metais traços na forma de óxidos, hidróxidos, carbonatos ou sulfatos, decorrentes da adição de coagulantes e/ou álcalis, mas as condições de pH e temperatura devem ser rigorosamente controlados. E no caso de baixas concentrações desses metais traços é operacionalmente ineficiente e tem elevado custo de implantação do processo.<sup>6</sup>

Outros processos alternativos vêm sendo investigados como, por exemplo, a eletrodialise, a osmose reversa, a ultrafiltração e a adsorção em materiais naturais, que promovam a retenção seletiva e reversível de cátions metálicos.<sup>6</sup>

O processo de adsorção mediante o uso de carvão ativado é uma evidente alternativa para a remoção de metais traços em meio aquoso. O carvão ativado é constituído de materiais carbonáceos microcristalinos de elevadas área superficial específica e atividade química, e pode ser facilmente preparado com materiais de baixo custo,<sup>7</sup> como casca de coco, carvão mineral (antracito, betuminoso e lignito), madeiras (de alta e baixa densidade), turfa, resíduos de petróleo, ossos de animais e resíduos agroindustriais.<sup>8</sup>

Novos materiais com maior capacidade adsorptiva como o carvão ativado tem sido investigados, por exemplo, os compósitos à base de carvão ativado com óxidos de ferro sintéticos.<sup>9</sup> Os compósitos também podem apresentar atividade catalítica para diversas

aplicações, tais como a degradação de compostos orgânicos, uma vez, que os óxidos de ferro apresentam potencial catalítico.<sup>10</sup>

Nesse contexto, esse trabalho teve como propósito a preparação de compósitos a partir de carvão ativado produzido da borra oleosa impregnado em óxidos de ferro sintético, e avaliar a sua capacidade de adsorção para remoção de contaminantes, tais como, corante orgânico (azul de metileno) e metais traços (cádmio e chumbo) em sistema aquoso.

A borra oleosa, nesse caso, é um material residual da queima de combustível de usina termelétrica, muito rico em carbono, em que o seu aproveitamento pode resultar em uma destinação adequada, uma vez que possui alto teor de espécies minerais, metálicas e orgânicas carcinogênicas, como o fenol e benzeno.<sup>11</sup>

## 2. Experimental

### 2.1. Preparação dos materiais

O carvão ativado (CA) foi preparado a partir de amostra de borra oleosa, doada pela Usina Termoelétrica de Mauá (UTE Mauá) da Eletrobras Amazonas Energia, situada na cidade de Manaus, estado do Amazonas. No laboratório, aproximadamente 110 g de borra oleosa foram submetidas à pirólise em forno mufla, em ar sob pressão atmosférica, com temperaturas fixadas a 100, 150, 200, 250, 300, 350 e 450 °C, pelo período de 2 h cada. Após a pirólise, o material foi misturado com cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) na proporção 1:1 (m/m), e submetido a tratamento térmico em forno tubular sob atmosfera inerte de  $\text{N}_2$ , com fluxo de  $100 \text{ mL min}^{-1}$ , a temperatura de 400 °C por 3 h. O excesso de  $\text{FeCl}_3$  foi removido mediante lavagem com solução de ácido clorídrico a 50% e água destilada em excesso.<sup>12</sup>

O óxido de ferro (OF) foi sintetizado pelo método de coprecipitação,<sup>13</sup> a partir da

decomposição térmica do nitrato férrico nonahidratado,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , em atmosfera oxidante a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 h. 250 mL de solução de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  a 25 %*m/V* foram misturadas com 250 mL de solução de hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) a 25 %*V/V*, sob agitação por 30 min com pH 11 ajustado. Em seguida, a mistura foi centrifugada a 2000 rpm por 5 min. O hidrogel foi seco em estufa, triturado e calcinado a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 h.

Os compósitos foram produzidos a partir das amostras de CA e OF, como precursores em proporção 1:1 (*m/m*). Nessa mistura foi adicionado volume de acetona suficiente para mantê-la sob agitação mecânica por 60 min, em seguida foi aquecida a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  até completa secura. A massa sólida resultante foi calcinada a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  por 1 h, sob fluxo de  $\text{N}_2$  a  $60\text{ mL min}^{-1}$ .<sup>13</sup> Repetiu-se o mesmo procedimento para  $600\text{ }^\circ\text{C}$  e  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente, e os compósitos foram designados CP4, CP6 e CP8.

## 2.2. Caracterização dos materiais

As curvas termogravimétricas (TGA/DTA) foram obtidas em um termoanalisador Shimadzu, modelo DTG 60H, na faixa de temperatura de 25 a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , com taxa de aquecimento  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  em fluxo de  $\text{N}_2$  a  $50\text{ mL min}^{-1}$  para aproximadamente 10 mg de amostra.

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro com transformada de Fourier da Thermo Scientific, modelo Nicolet IR 200, na faixa de  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ , com 32 varreduras e  $2\text{ cm}^{-1}$  de resolução. Cada amostra foi misturada com KBr na proporção de 1:100 e prensada em forma de pastilha ou disco.

As fases cristalinas foram caracterizadas a partir dos dados de difração de raios X (DRX), método do pó, obtidos em um difratômetro Shimadzu, modelo XRD-6000, operando a 40 kV e 30 mA, com radiação de  $\text{CuK}\alpha$ , no intervalo de  $10$  a  $60^\circ$  ( $2\theta$ ) e velocidade de  $2^\circ\text{ min}^{-1}$ .

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas em um microscópio FEI Company, modelo Quanta 250, com tensão de 20 kV. Cada amostra foi metalizada com uma fina camada de ouro.

## 2.3. Ensaios de Adsorção

O tempo de equilíbrio de máxima adsorção foi determinado, a partir de 10 mg de amostra em contatos com 10,0 mL de solução de azul de metileno (MB) a  $10\text{ mg L}^{-1}$ , em pH  $\sim 4,5$ , sob agitação constante por diferentes tempos de contato (5, 10, 20, 30, 60, 90 e 120 min.), a temperatura de  $25\text{ }^\circ\text{C}$ . O monitoramento da concentração remanescente de MB foi realizado em um espectrofotômetro UV/Vis Biospectro, modelo PS22, no  $\lambda_{\text{max}} = 664\text{ nm}$ .

Esse procedimento foi repetido para as soluções de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , respectivamente, ambas com concentração inicial de  $10\text{ mg L}^{-1}$ , onde o filtrado foi submetido ao método de extração de cátion com ditizona em clorofórmio.<sup>14, 15</sup> A concentração remanescente de  $\text{Cd}^{2+}$ -ditizona e  $\text{Pb}^{2+}$ -ditizona na fase orgânica foi determinada com  $\lambda_{\text{max}} = 513\text{ nm}$  e  $\lambda_{\text{max}} = 518\text{ nm}$ , respectivamente.

Os ensaios de capacidade de adsorção foram feitos em soluções de MB com concentrações de 5, 10, 25, 50, 75 e  $100\text{ mg L}^{-1}$ . Aproximadamente 10 mg de amostra (CA e compósitos) foram mantidos em contato com 10,0 mL de cada solução de MB sob agitação por 60 min, a temperatura de  $25 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ . Em seguida, a mistura foi filtrada e centrifugada a 1.000 rpm por 5 min. E a concentração remanescente de MB de cada fração foi determinada conforme procedimento anterior.

Para as soluções de  $\text{Cd}^{2+}$  ou  $\text{Pb}^{2+}$ , as concentrações utilizadas foram de 25, 50, 75, 100, 150 e  $200\text{ mg L}^{-1}$ . Assim, aproximadamente 10 mg de amostra (CA e compósitos) permaneceram em contato com 10 mL de solução de  $\text{Cd}^{2+}$  ou  $\text{Pb}^{2+}$  por 60 min,

a temperatura de  $25 \pm 1$  °C e  $\text{pH} \sim 4,5$ . Em seguida, procedeu-se as extrações dos cátions,<sup>14,15</sup> em que foi determinada a concentração remanescente de  $\text{Cd}^{2+}$  ou  $\text{Pb}^{2+}$  conforme procedimento anterior.

A quantidade de MB,  $\text{Cd}^{2+}$  ou  $\text{Pb}^{2+}$  adsorvida pela fase sólida (amostra),  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ), foi calculada pela Equação 1:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad \text{Eq. 1}$$

onde  $C_0$  e  $C_e$  são as concentrações inicial e de equilíbrio do adsorbato na fase líquida ( $\text{mg L}^{-1}$ ), respectivamente,  $V$  é o volume de solução (L) de adsorbato e  $m$  é a massa de adsorvente (g).

#### 2.4. Isotermas de adsorção

Os dados foram ajustados com três modelos de isotermas de adsorção: Langmuir, Freundlich e Sips. O modelo de Langmuir assume que todas as forças que atuam na adsorção são similares em natureza àquelas que envolvem uma reação química e que a sorção se resume em monocamada de moléculas da substância sobre a superfície das partículas sólidas, conforme expressão matemática<sup>12</sup> (Equação 2):

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Eq. 2}$$

onde  $q_e$  é a quantidade de substância adsorvida por grama de adsorvente em condições de equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q_m$  é a máxima capacidade de adsorção ou cobertura na monocamada ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $K_L$  é a constante de Langmuir que está relacionada à energia de adsorção ( $\text{L mg}^{-1}$ ) e  $C_e$  é a concentração do equilíbrio do adsorbato ( $\text{mg L}^{-1}$ ). A essencial característica da isoterma de Langmuir é expressa pela constante adimensional ( $R_L$ ) que indica o

grau de evolução do processo de adsorção denominada parâmetro de equilíbrio,<sup>12</sup> a qual é dada pela Equação 3:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad \text{Eq. 3}$$

sendo  $C_0$  a concentração inicial da solução em ( $\text{mg L}^{-1}$ ). Os valores de  $R_L$  entre 0 e 1 indicam adsorção favorável na análise da isoterma de Langmuir.<sup>9</sup>

O modelo de Freundlich considera que a adsorção ocorre em multicamadas e é útil para descrever a adsorção em superfícies altamente heterogêneas.<sup>12,13</sup> Este modelo, propõe que a relação entre a concentração adsorvida e a concentração de equilíbrio pode ser representada pela Equação 4:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Eq. 4}$$

onde a constante  $K_F$  ( $\text{mg}^{1-1/n} \text{g}^{-1} \text{L}^{1/n}$ ) é a energia de ligação da substância na solução, enquanto  $1/n$  é uma função da força do processo de adsorção.

O modelo de Sips é uma combinação das isotermas de Langmuir e Freundlich em que, em concentrações baixas, a adsorção reduz-se à isoterma de Freundlich e, em altas concentrações de adsorbato, prevê uma capacidade de adsorção em monocamada, características da isoterma de Langmuir.<sup>16</sup> Esse modelo é representado pela Equação 5.

$$q_e = \frac{q_m K_S C_e^{1/n}}{1 + K_S C_e^{1/n}} \quad \text{Eq. 5}$$

onde  $K_S$  é a constante de Sips [ $(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$ ] e  $n$  representa o grau de heterogeneidade do sistema, podendo variar de  $0 < n < 1$ . Se  $n = 1$ , significa que o sistema é homogêneo, igualando-se ao modelo de Langmuir, e  $n < 1$ , representa aumento da heterogeneidade.<sup>17</sup>

Os dados de isotermas de adsorção foram ajustados na forma original das equações de Langmuir, Freundlich e Sips com o auxílio do programa de computador OriginPro 9.0.0®.

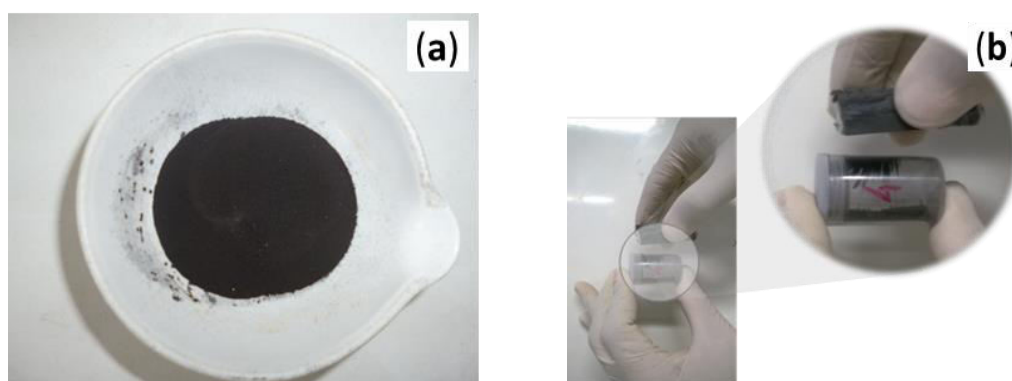
### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1. Caracterização dos materiais

A pirólise da borra oleosa conduziu a formação de carvão, em que teve redução de

massa inicial em média de 77 %. E o CA obtido da impregnação de carvão e  $\text{FeCl}_3$  apresentou-se com aspecto seco, cor preta, partículas heterogêneas de pequenos tamanhos e irregulares (Figura 1a).

Os compósitos preparados pela mistura de CA e OF a 400 (CP4), 600 (CP6) e 800 °C (CP8), respectivamente, tiveram redução de massas iniciais variando de 79 a 81 %*m/m* e apresentaram comportamento magnético quando aproximado a imã de mão, conforme mostrado na Figura 1b.



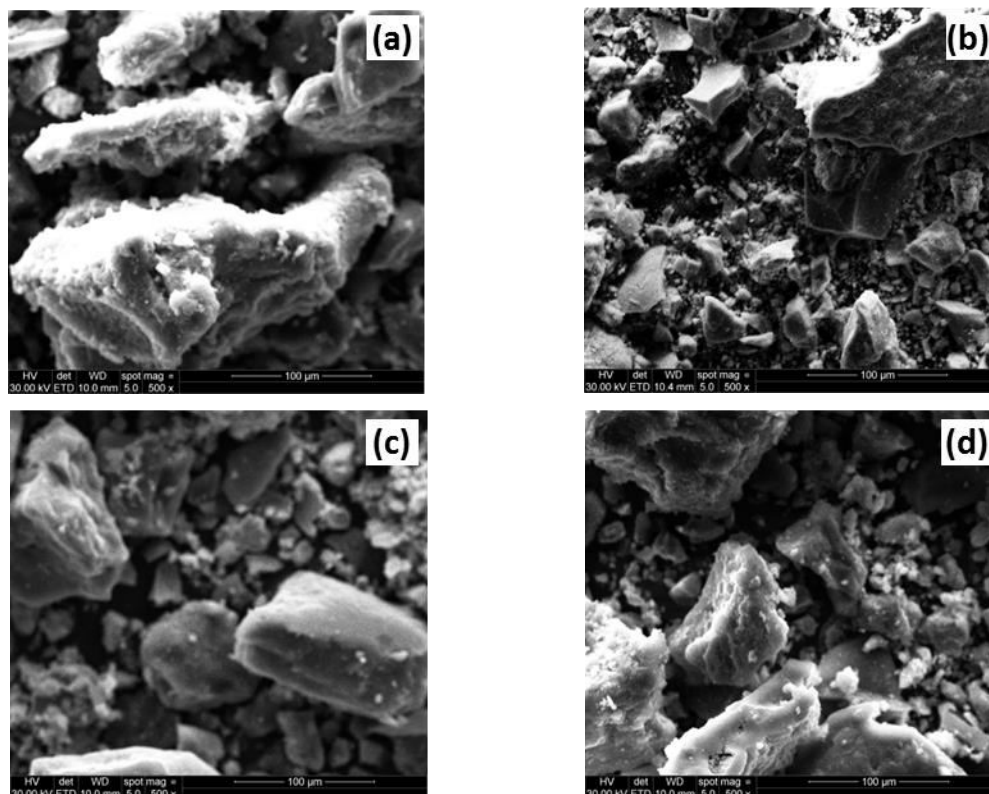
**Figura 1.** (a) Amostra de CA obtido da borra oleosa. (b) O efeito da magnetização da amostra CP4 com imã de mão

A Figura 2 mostra as micrografias de MEV das amostras de OF e compósitos (CP4, CP6 e CP8), em que essas são constituídas de partículas muito fragmentadas e irregulares, tanto em dimensão como no aspecto morfológico (superficial).

A Figura 2a mostra superfícies irregulares formadas por pequenas partículas aglomeradas típicas de hematita,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Nas Figuras 2b, 2c e 2d os compósitos apresentam uma aparente diferença na

morfologia quando comparadas com a Figura 2a. Essas micrografias apresentam uma superfície menos rugosa com sobreposição de camadas CA e provavelmente óxidos de ferro na forma de magnetita e/ou maghemita, em destaque nas regiões mais claras, conforme observado pelo comportamento magnético que é típico desses óxidos.





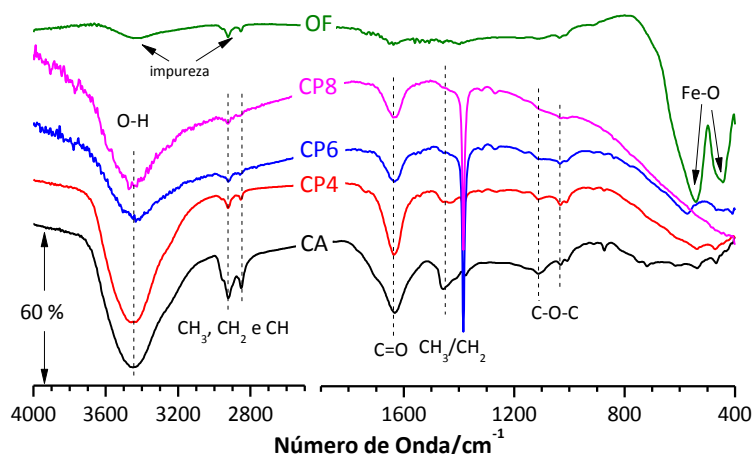
**Figura 2.** Micrografias de MEV das amostras: (a) OF; (b) CP4; (c) CP6 e (d) CP8

Os espectros no infravermelho das amostras CA, OF e compósitos (CP4, CP6 e CP8) são mostrados na Figura 3. Exceto o espectro da amostra OF, em  $3455\text{ cm}^{-1}$  observa-se uma banda larga de absorção típica de estiramento vibracional de O–H de grupos fenóis e álcoois. As absorções na região de  $2925$  a  $2850\text{ cm}^{-1}$  são características de vibrações simétricas e assimétricas de grupos metilas ( $\text{CH}_3$ ) e metilenos ( $\text{CH}_2$ ), que se confirmam pela banda fraca em  $1450\text{ cm}^{-1}$  de modo de dobramento simétrico  $\text{CH}_2$  e sobreposição de dobramento assimétrico de  $\text{CH}_3$ .<sup>18,19</sup> A presença da banda em  $1635\text{ cm}^{-1}$  é atribuída a vibrações de grupo C=C de anéis aromáticos típicos de materiais carbonáceos.<sup>20,21</sup> Enquanto que a banda em  $1110$  e  $1035\text{ cm}^{-1}$  observada nos espectros (exceto HT) é atribuída a ligação de C–O de anidrido carboxílico, éter, lactona e fenol.<sup>19,22</sup> No espectro da amostra OF, duas bandas de absorção são observadas em  $545$  e  $455\text{ cm}^{-1}$  que correspondem as vibrações de Fe–O,

sendo modo de estiramento e modo de rede de  $\text{FeO}_6$ , típicas de hematita.<sup>23</sup>

As curvas de TGA-DTA das amostras CA e compósitos (CP4, CP6 e CP8) são mostradas na Figura 4.

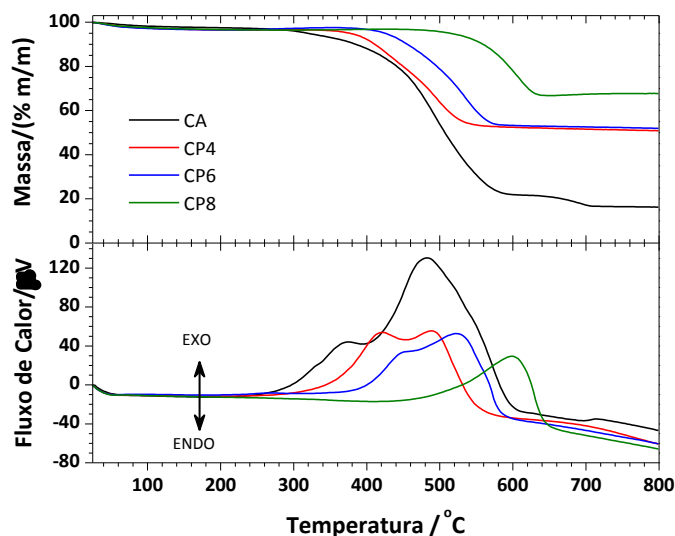
De imediato, observa-se o comportamento crescente de estabilidade térmica das amostras: CA ( $300\text{ }^\circ\text{C}$ ) < CP4 ( $350\text{ }^\circ\text{C}$ ) < CP6 ( $400\text{ }^\circ\text{C}$ ) < CP8 ( $500\text{ }^\circ\text{C}$ ). Quanto aos eventos de perdas de massas, o primeiro ocorre em temperaturas inferiores entre  $94$  (CP4) a  $110\text{ }^\circ\text{C}$  (CA), que é atribuída à volatilização de água de hidratação, devido à dessorção térmica de moléculas de água fisicamente adsorvidas na superfície do carvão, com valores variando de  $2,1$  (CA) a  $4,9\text{ }\%/\text{m}$  (CP6). O segundo evento é o mais importante, pois mostra as perdas de massas dos compostos voláteis (água de hidrólise, hidrocarboneto, hidrogênio, mono e dióxido de carbono) decorrente da degradação térmica dos diversos grupos funcionais presente na superfície do material carbonáceo.<sup>19</sup>



**Figura 3.** Espectros no infravermelho das amostras CA, OF, CP4, CP6 e CP8 na faixa de 4.000 a 400  $\text{cm}^{-1}$

As massas de compostos voláteis variaram de 29,8 (CP8) a 74,5 %m/m (CA), com temperaturas iniciais variando de 278 a 542 °C e finais variando de 529 a 629 °C, respectivamente. Essas oscilações de quantidades de perdas de massas e temperaturas estão relacionadas com as proporções de mistura CA/OF, bem como as temperaturas de obtenção desses compósitos. O último evento térmico retrata aos materiais residuais, ou melhor, aos compostos fixos como carbono, cinzas,  $\text{FeCl}_3$  (resíduo de agente ativante) e óxidos de

ferro/ferro (exceto para amostra CA). Assim sendo, a amostra CP8 teve maior perda de massa com valor de 66,8 %m/m. Por outro lado, as temperaturas variaram acima de 530 (CP4) a 655 °C (CA). As curvas DTA das amostras apresentaram picos exotérmicos sobrepostos de fenômenos químicos referentes as perdas de massas de devolatilização de matéria orgânica da superfície do CA, como mistura de compostos gasosos de diferentes proporções incluindo  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ .<sup>20</sup>

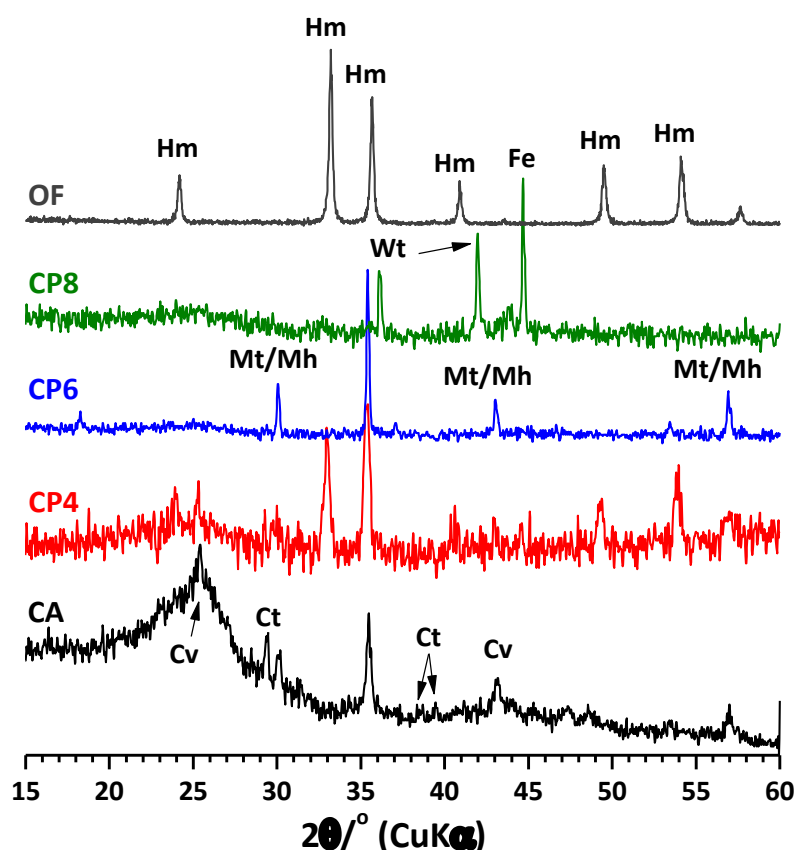


**Figura 4.** Curvas TGA e DTA, obtidas em atmosfera de  $\text{N}_2$ , das amostras de CA e compósitos (CP4, CP6 e CP8)



A Figura 5 mostra os difratogramas de raios X, método do pó, das amostras de CA, OF e compósitos (CP4, CP6 e CP8). O perfil do difratograma da amostra CA não apresenta linha de base horizontal. Mas, são observadas as reflexões em  $2\theta \approx 25,6$  (111) e  $43,2^\circ$  (100), a primeira reflexão muito alargada típica de material grafítico amorfo,<sup>21</sup> o que condiz com o fato da amostra ser de carvão. Nas amostras de compósitos também são observadas essas reflexões fracamente intensas e muito alargadas. Ainda na amostra CA estão presentes outras reflexões em  $2\theta \approx 29,5$ ,  $38,6$  e  $39,5^\circ$  características do mineral calcita ( $\text{CaCO}_3$ ),<sup>22</sup> comumente encontrado em óleo combustível de origem fóssil, o que é previsível nesse caso da borra oleosa como precursor do CA.

O difratograma da amostra OF mostrou apenas reflexões intensas e bem definidas típicas de hematita. Por outro lado, o compósito CP4 mostra majoritariamente reflexões de hematita e outras reflexões de menores intensidades em  $2\theta \approx 30,0$ ,  $35,4$  e  $43,1$   $25,6$  de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e/ou maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) provavelmente formada(s) pela redução da hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) na presença de carvão. No compósito CP6 apenas se observa a fase cristalina de magnetita e/ou maghemita. E, para o compósito CP8 as reflexões de fases cristalinas de wustita ( $\text{FeO}$ )<sup>24</sup> e ferro metálico ( $\text{Fe}^0$ )<sup>25</sup> provavelmente formada pela redução da magnetita e/ou maghemita.



**Figura 5.** Difratogramas de raios X, método do pó, das amostras de CA, OF e compósitos (CP4, CP6 e CP8). Fases cristalinas identificadas: Ct – Calcita, Cv – Carvão, Fe - Ferro metálico, Hm - Hematita, Mh – Maghemita, Mt – Magnetita e Wt – Wustita

O resultado da análise de DRX é mostrado resumidamente na Tabela 1. A contribuição das fases cristalinas na composição de cada

amostra foi estabelecida comparativamente pelas intensidades das reflexões das fases cristalinas identificadas.

**Tabela 1.** Análise de DRX das amostras CA, OF e compósitos (CP4, CP6 e CP8)

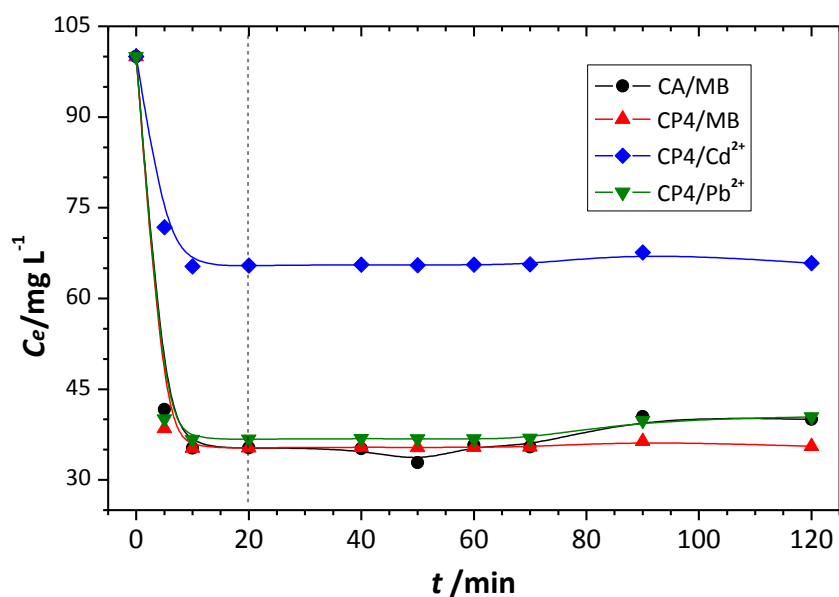
Fase Cristalina	Fórmula	CA	CP4	CP6	CP8	OF
Calcita	CaCO <sub>3</sub>	+				
Carvão	C	+++	+	+	+	
Ferro	Fe				+++	
Hematita	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		+++			+++
Magnetita e/ou	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e/ou	+	+	+++		
Maghemita	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
Wustita	FeO				++	

**Legenda:** + - traço. ++ - menor. +++ - majoritário.

### 3.2. Estudos de Adsorção

Os ensaios de cinética de adsorção em função do tempo de contato das amostras de

MB, Cd<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup> para CA e CP4, respectivamente, foram realizados com o objetivo de estabelecer o tempo mínimo necessário para atingir o equilíbrio de adsorção (Figura 6).



**Figura 6.** Cinética de adsorção dos adsorbatos (MB, Cd<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup>) para CA e CP4, respectivamente

O perfil gráfico da cinética de adsorção (Figura 6) mostra que o equilíbrio foi atingido em 20 min para todos os adsorbatos, em que as suas concentrações iniciais diminuíram drasticamente, indicando rápida interação com o adsorvente. Para garantir que o equilíbrio fosse alcançado para todos os sistemas, os ensaios de adsorção foram realizados com tempo padrão de 60 min, uma vez que esse, as concentrações não se alteram de maneira significativa.

Os resultados experimentais de adsorção são representados por uma isoterma de adsorção típica que apresenta a relação de equilíbrio existente entre o adsorbato na solução e o adsorbato retido no adsorvente, a uma determinada temperatura. Essa relação pode ser mais bem visualizada traçando-se a curva. Na maioria dos casos as isotermas apresentaram formas convexas, ou favoráveis, já que neste formato os maiores valores de  $q_e$  são obtidos para menores valores  $C_e$ , ou seja, o adsorbato permanece preferencialmente no material adsorvente.<sup>24</sup>

Portanto, para os estudos de adsorção do MB,  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  pelo CA e compósitos, respectivamente, os parâmetros das isotermas dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips foram estimados por regressão não linear (Figuras 7, 8 e 9), cuja utilização visou minimizar os erros decorrentes da linearização dos dados experimentais. Dessa forma, efetuaram-se os ajustes das curvas de adsorção com base na forma original das equações de Langmuir, Freundlich e Sips com o auxílio de um programa de computador OriginPro 9.0.0®, conforme mostrados nas Figuras 7, 8 e 9. Ressalta-se que o modelo de Langmuir é um dos mais frequentemente usados para descrever isotermas para aplicação em tratamento de águas e efluentes. A isoterma de adsorção de Langmuir é mais freqüentemente usada para descrever isotermas para aplicações em tratamento de águas e efluentes.<sup>25, 26</sup>

Em geral, observa-se que o padrão gráfico das isotermas de adsorção pode ser

classificada, como do tipo L, frequentemente chamada de Langmuir.<sup>26</sup> Essa classificação é evidenciada pelo decréscimo na inclinação da curva (isoterma), que é devido à diminuição da disponibilidade dos sítios ativos, típico de adsorção de monocamada com adsorventes microporosos.<sup>27,28</sup>

Este tipo de isoterma tem sido observado na adsorção de íons metálicos em sistemas homogêneos, como na adsorção do  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  pela caulinita (argilomineral do tipo 1:1).<sup>20</sup> Também curvas tipo L para adsorção de  $Cd^{2+}$  foram reportadas por Dias.<sup>29</sup>

Dessa forma, a partir dos valores de capacidade de adsorção máxima de MB pelos adsorventes CA, (CP4) CP6, CP6 e CP8, obtidas pelo modelo de Langmuir (Tabela 2), foi estimada a área superficial específica (ASE)<sup>30</sup> para os adsorventes em estudos, pela Equação 6:

$$ASE = ASE_{MB} \times q_m \quad \text{Eq. 6}$$

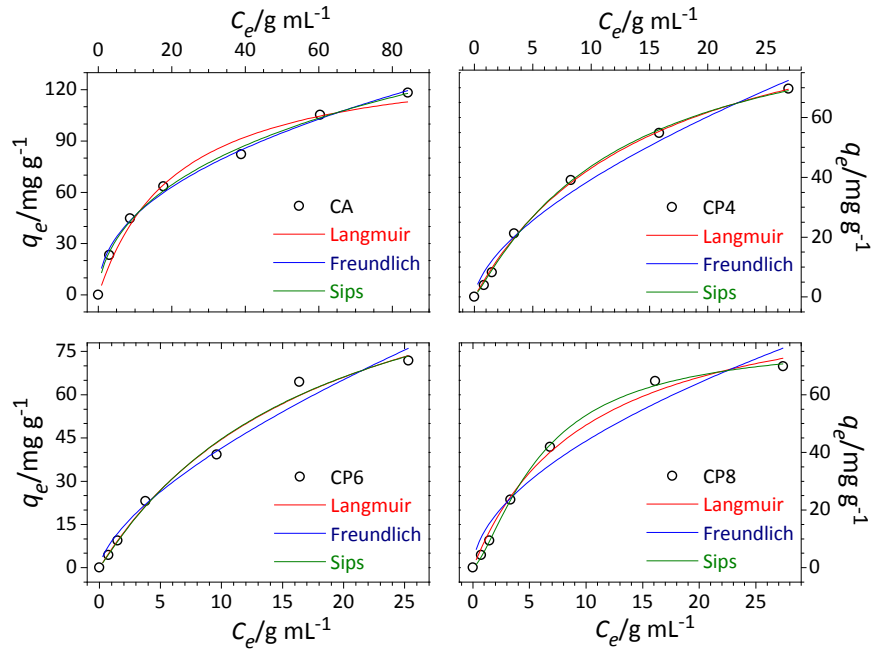
onde  $ASE_{MB}$  é a área superficial do MB ( $1,93 \text{ m}^2 \text{ mg}^{-1}$ ) e  $q_m$  é a capacidade máxima de adsorção do adsorvente.

Os valores estimados por esse método, segundo Brum e colaboradores<sup>31</sup> e Barton<sup>32</sup> sugerem que são de áreas de superfícies de microporos do material adsorvente, pois tal atribuição pode estar relacionada ao fato de que os microporos apresentam diâmetros de poro que variam de 0,2 a 2,0 nm e a molécula do corante catiônico (MB) tem uma secção transversal molecular de aproximadamente 0,8 nm. Estima-se que o diâmetro mínimo dos poros de um adsorvente na qual esta molécula é acessível seja de aproximadamente 1,3 nm, mas este resultado não significa que o MB tenha sido adsorvido somente pelos microporos, mas também parcialmente pelos mesoporos.<sup>31</sup>

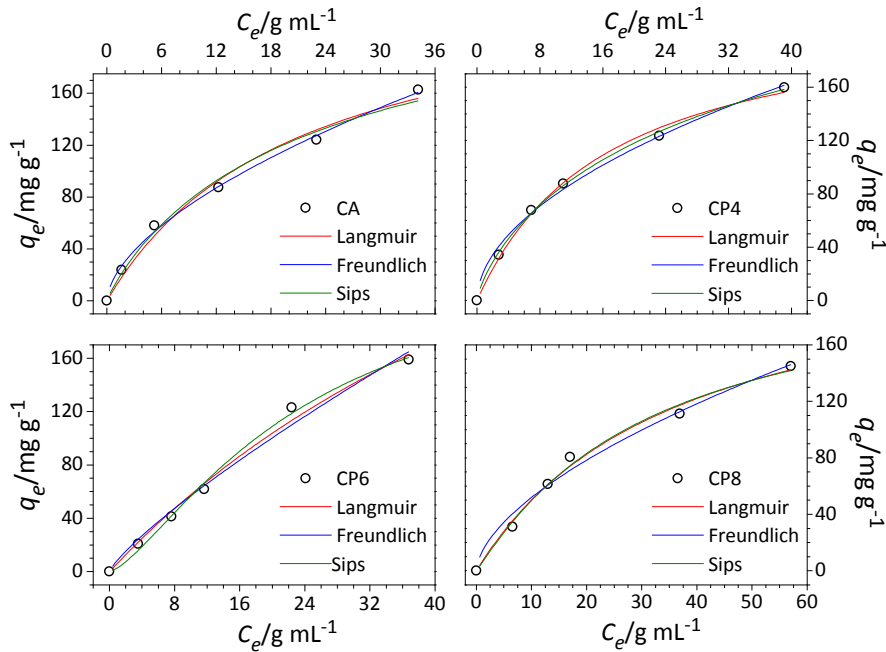
Assim, os adsorventes apresentaram ASE, em  $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ , estimadas na seguinte ordem: CA (273) > CP6 (247) > CP4 (208) > CP8 (191). Os compósitos apresentaram valores de ASE

menores em comparação com CA, este fato é devido à adição de OF e influência da temperatura na sua preparação promovendo a respectiva redução de ASE, uma vez que os

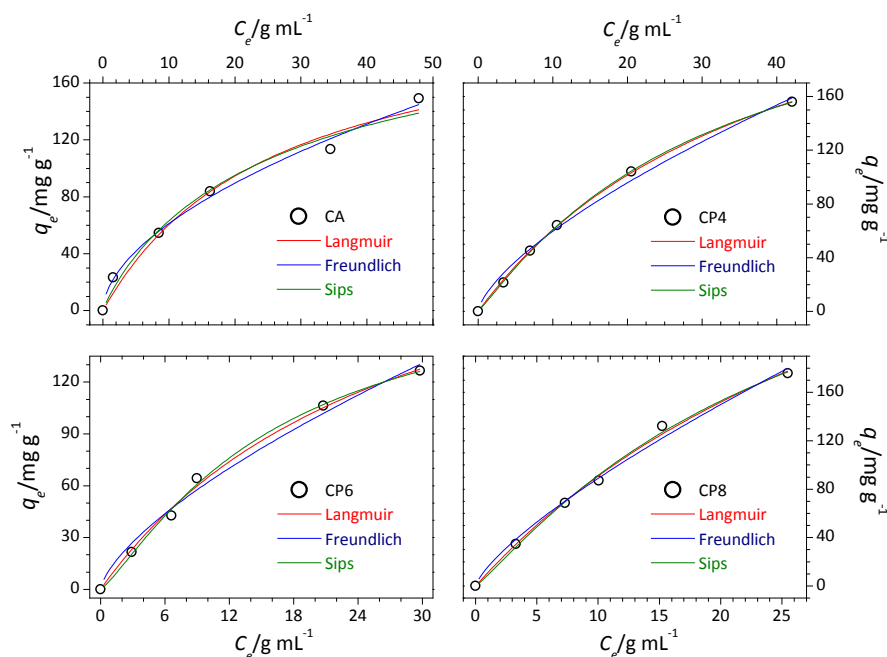
óxidos de ferro têm área relativamente pequena de superfície e estão cobrindo a superfície de CA.



**Figura 7.** Isothermas de adsorção do MB para amostras de CA, CP4, CP6 e CP8 ajustadas com modelos de equações de Langmuir, Freundlich e Sips, respectivamente



**Figura 8.** Isothermas de adsorção do Cd<sup>2+</sup> para amostras de CA, CP4, CP6 e CP8 ajustadas com modelos de equações de Langmuir, Freundlich e Sips, respectivamente



**Figura 9.** Isothermas de adsorção do  $Pb^{2+}$  para amostras de CA, CP4, CP6 e CP8 ajustadas com modelos de equações de Langmuir, Freundlich e Sips, respectivamente

Os dados experimentais de adsorção do MB,  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  ajustados com os modelos de equação de Langmuir, Freundlich e Sips (Tabela 2) apresentaram coeficientes de correlação ( $R$ ) bastante significativos com valores superiores a 0,96. O CA apresentou uma forte tendência a isoterma de Freundlich [ $0,995$  (MB)  $< R < 0,997$  ( $Cd^{2+}$ )] para sistemas heterogêneos de fenômeno de fisissorção, ou melhor, de adsorção em multicamadas, enquanto que os compósitos tiveram uma maior tendência para a isoterma de Langmuir [ $0,991$  ( $Cd^{2+}/CP8$ )  $< R < 0,999$  ( $Pb^{2+}/CP4$ )] de sistemas homogêneos de fenômeno de quimissorção de monocamadas. E os resultados obtidos dos ajustes para a isoterma de Sips refletiram de forma similar quando comparados com os valores de  $n$  e  $q_m$  para as isothermas de Langmuir.

Por outro lado, mesmo com esse aparente domínio de isoterma de Freundlich para adsorção dos cátions  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  pelos compósitos em que os valores de  $n$  (parâmetro de Freundlich) oscilaram entre 1,2 ( $Cd^{2+}/CP6$ ) e 1,9 ( $Cd^{2+}/CP4$ ), no geral os valores de  $R_L$  sugerem que o processo de adsorção é favorável e típico de isoterma de Langmuir, uma vez que, os seus respectivos valores variaram entre 0,400 ( $Cd^{2+}/CP4$ ) a 0,810 (MB/CA).

Um grande valor de  $K_L$  para o MB sugere uma interação forte do MB pelo CA. Os valores de  $K_F$  mostram que o MB,  $Cd^{2+}$  e o  $Pb^{2+}$  apresentam-se retidos com diferentes energias de ligação nos diferentes adsorventes, no entanto, verifica-se que essa energia é sempre maior para a retenção do MB em comparação ao  $Pb^{2+}$  e  $Cd^{2+}$ , apresentando os maiores valores.<sup>32</sup>

**Tabela 2.** Parâmetros das isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips obtidos a partir dos dados experimentais de adsorção de MB, Pb<sup>2+</sup> e Cd<sup>2+</sup> nas amostras de carvão ativado (CA) e compósitos (CP4, CP6 e CP8), a 25 °C

Parâmetro	MB				Cd <sup>2+</sup>				Pb <sup>2+</sup>			
	CA	CP4	CP6	CP8	CA	CP4	CP6	CP8	CA	CP4	CP6	CP8
<b>Langmuir</b>												
$q_m/\text{mg g}^{-1}$	141,5	108,9	128,8	99,3	252,2	222,8	503,4	233,8	218,3	306,1	250,2	464,4
$K_L/L \text{ mg}^{-1}$	0,046	0,065	0,053	0,099	0,038	0,024	0,034	0,024	0,038	0,024	0,034	0,024
$R_L$	0,810	0,753	0,790	0,668	0,457	0,400	0,755	0,594	0,511	0,617	0,534	0,621
$R$	0,984	0,998	0,993	0,993	0,998	0,995	0,992	0,991	0,979	0,999	0,996	0,991
<b>Freundlich</b>												
$K_f/\text{unid}$	16,6	9,4	9,2	12,5	20,2	23,9	8,6	13,2	17,2	12,4	12,9	15,7
$N$	2,2	1,6	1,5	1,8	1,7	1,9	1,2	1,7	1,8	1,4	1,4	1,3
$R$	0,995	0,987	0,985	0,964	0,997	0,994	0,987	0,984	0,993	0,993	0,988	0,991
<b>Sips</b>												
$q_m/\text{mg g}^{-1}$	355,9	98,3	123,0	79,1	265,0	324,0	247,7	216,3	225,0	257,0	187,9	355,8
$K_s/((L \text{ mg}^{-1})^{1/n})$	0,040	0,065	0,053	0,075	0,055	0,057	0,011	0,025	0,048	0,024	0,033	0,026
$N$	1,7	0,9	0,9	0,7	1,1	1,3	0,7	0,9	1,1	0,9	0,8	0,9
$R$	0,995	0,998	0,990	0,999	0,989	0,997	0,994	0,986	0,981	0,999	0,996	0,995

**Legenda:** unid =  $\text{mg}^{1-N} \text{ g}^{-1} \text{ L}^N$ , onde  $N=1/n$ .

O valor de  $q_m$  de Langmuir está relacionado com a capacidade de adsorção máxima, o que indica que a sequência de seletividade para o CA é Cd<sup>2+</sup> > Pb<sup>2+</sup> > MB, CP6 é Cd<sup>2+</sup> > Pb<sup>2+</sup> > MB, CP4 e CP8 é Pb<sup>2+</sup> > Cd<sup>2+</sup> > MB.

As quantidades máximas de adsorbatos,  $q_m$  de Langmuir, variaram de 99,3 a 141,5 mg g<sup>-1</sup> para o MB, de 222,8 a 503,4 mg g<sup>-1</sup> para o Cd<sup>2+</sup> e de 218,3 a

464,4 mg g<sup>-1</sup> para o Pb<sup>2+</sup> (Tabela 2 e Figura 9), esse comportamento está diretamente relacionado com a natureza e composição dos adsorventes.

Os valores estimados de  $q_m$  dos adsorbatos (MB, Cd<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup>) no presente trabalho comparados com os da literatura para adsorventes preparados com diferentes materiais são superiores na maioria dos casos, conforme mostrado na Tabela 3.

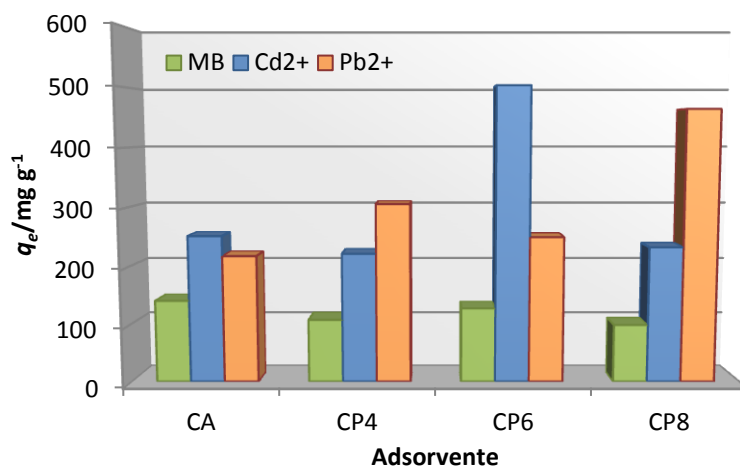


**Tabela 3.** Capacidade máxima de adsorção dos adsorbatos (MA, Cd<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup>) para diferentes materiais adsorventes

Adsorbato	Adsorvente	$q_m/\text{mg g}^{-1}$	Ref.
MB	CA de caroço de pessego	106	33
	CA de casca do cupuaçu	130	34
	CA de defeito preto, verde e ardido de café	102	18
	CA de semente de oliva	263	30
	CA de resíduo de beneficiamento de café	189	31
	CA de macroalgas marinhas	199	35
Cd <sup>2+</sup>	Óxido de nióbio, Ni <sub>2</sub> O <sub>5</sub> •3,4H <sub>2</sub> O	8,9	9
	Nitossolo vermelho	2,5	28
	Minerais manganóxidos	98	36
	Celulose de bagaço de cana-de-açúcar	164	37
	Alginato de cálcio de <i>Laminaria digitata</i>	130	38
	Nanoestrutura de óxido de grafita	204	39
Pb <sup>2+</sup>	Óxido de nióbio, Ni <sub>2</sub> O <sub>5</sub> •3,4H <sub>2</sub> O	423	9
	Zeólitas naturais	21,4	17
	Minerais manganóxidos	6,8	36
	Celulose de bagaço de cana-de-açúcar	189	37
	Alginato de cálcio de <i>Laminaria digitata</i>	374	38
	Nanoestrutura de óxido de grafita	556	39

Observa-se que o CA apresentou maior capacidade adsorvente pelo MB (substância orgânica), esse comportamento pode ser atribuído a sua constituição a base de carvão (majoritário) e calcita, obtidos a partir da borra oleosa, e magnetita/maghemita que pode ter sido advindo do cloreto férrico no processo de ativação conforme análise de DRX (Figura 5 e Tabela 1).

Enquanto que o CP6 teve maior capacidade adsorvente pelo Cd<sup>2+</sup>, sendo um composto basicamente constituído de carvão e magnetita/maghemita (majoritário) com forte comportamento magnético. Por outro lado, a maior adsorção de Pb<sup>2+</sup> é favorecida em CP8 devido a sua constituição a base de carvão, ferro (majoritário) e wustita, com comportamento magnético (Figura 10).



**Figura 10.** Capacidades máximas de adsorção de MB, Cd<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup> frente aos materiais adsorventes (CA e compósitos), obtidas pelo método de Langmuir

Estudos teóricos prévios relatam que o comportamento diferenciado de Pb<sup>2+</sup>, em relação ao Cd<sup>2+</sup> (Figura 10), pode ser atribuído, além das diferentes características dos compósitos, às diferentes propriedades desses íons metálicos tais como raio de iônico, carga, potencial iônico, eletronegatividade e configuração eletrônica,<sup>40,41</sup> o que resulta em diferentes afinidades pelos sítios de adsorção. Por exemplo, se o raio iônico hidratado do Pb<sup>2+</sup> ( $r = 0,401$  nm) é menor que do Cd<sup>2+</sup> ( $r = 0,426$  nm), as interações coulombianas do Pb<sup>2+</sup> com os sítios de troca são favorecidas. Além disso, o Pb<sup>2+</sup> tem maior afinidade com a maioria dos grupos funcionais da matéria orgânica, inclusive os grupos carboxílicos e fenólicos, que são fortes bases de Lewis.<sup>42</sup> O Pb<sup>2+</sup>, além de ser um forte ácido de Lewis, tem uma maior eletronegatividade (2,33 para chumbo e 1,69 para cádmio, respectivamente), e menor  $pK_h$  (logaritmo negativo da constante de hidrólise 7,7 e 10,1, para Pb<sup>2+</sup> e Cd<sup>2+</sup>, respectivamente) do que o Cd<sup>2+</sup>,<sup>40</sup> de modo que os íons de chumbo interagir mais forte eletrostaticamente com os grupos de superfície presentes na superfície do adsorbente.

Segundo Linhares e colaboradores,<sup>40</sup> a retenção de Cd<sup>2+</sup> ocorre, em maior parte, por

meio das forças eletrostáticas das partículas negativamente carregadas, o que a torna altamente dependente da capacidade de troca catiônica dos compósitos.

Em solução, esses íons metálicos existem principalmente na forma divalentes (Cd<sup>2+</sup>: [Kr] 4d<sup>10</sup> e Pb<sup>2+</sup>: [Xe] 4f<sup>14</sup> 5d<sup>10</sup> 6s<sup>2</sup>), em que seus orbitais *d* estão completamente ocupados. Assim, o Cd<sup>2+</sup> forma preferencialmente complexos tetraédricos, ao passo que o Pb<sup>2+</sup> forma complexos octaédricos, como também complexos lineares e tetraédricos.<sup>41</sup>

Dessa forma, cada um desses fatores faz o Pb<sup>2+</sup> ter preferência para reações de sorção/complexação, com formação de complexos de esfera interna, quando comparado ao Cd<sup>2+</sup>.<sup>43</sup> As interações de Pb<sup>2+</sup> com os compósitos são predominantemente mais específicas e menos dependentes das cargas superficiais.<sup>40</sup>

Desta maneira, a diferença entre as preferências dos adsorbatos pelos adsorventes está provavelmente relacionada com a diferença das fases constituintes dos adsorventes ou resultaria na formação de monocamada numa superfície homogênea, ou na formação de multicamadas simples. É provável que cada metal traço possua diferente mecanismo de adsorção. Além

disso, as isotermas sugerem que a adsorção dos íons metálicos nos adsorventes é controlada por adsorção química envolvendo forte complexação dos íons metálicos com grupos contendo oxigênio na superfície dos adsorventes.<sup>39</sup>

Estes resultados preliminares tanto para o CA, como para os compósitos, obtidos a partir da borra oleosa os caracterizam como materiais adsorventes, apresentando potencial aplicação no tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos e/ou inorgânicos poluentes.

#### 4. Considerações finais

Novos compósitos como materiais adsorventes foram produzidos a partir de carvão ativado de borra oleosa de resíduo de queima de combustível de termoelétrica e óxido de ferro sintético a diferentes temperaturas.

As técnicas analíticas FTIR, TGA-DTA, MEV, DRX e UV-vis foram utilizadas extensivamente na análise e racionalização das observações experimentais, bem como na investigação estrutural dos materiais adsorventes com grande potencial a ser utilizado na remoção de contaminantes orgânico (MB) e inorgânicos ( $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ ) em água.

Os dados de adsorções de MB,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  pelos materiais adsorventes, no geral, apresentaram tendência de ajustes para o modelo de isoterma de Langmuir, os modelos de Freundlich e Sips também apresentaram boa correlação. As quantidades máximas absorvidas foram de  $141,5 \text{ mg g}^{-1}$  de MB/CA,  $503,4 \text{ mg g}^{-1}$  de  $\text{Cd}^{2+}$ /CP6 e  $464,4 \text{ mg g}^{-1}$  de  $\text{Pb}^{2+}$ /CP8. Esses resultados são na maioria superiores em comparação com os resultados relatados na literatura.

A eficiência de capacidade de adsorção desses materiais adsorventes e o seu baixo custo indicam serem de grande importância ambiental e tecnológica. Pois, podem contribuir com a redução de impactos

ambientais gerados pelo descarte indiscriminado de efluentes nos meios aquosos e resíduos sólidos, minimizando, assim, os custos com os processos de tratamento dos rejeitos a serem descartados ou reutilizados nos processos de produção.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPEAM e Fundação Nokia pelo suporte financeiro. À Usina Termelétrica Mauá da Amazonas Energia pelo fornecimento de amostra de borra oleosa. Ao Laboratório de Pesquisa e Análise de Combustível – LAPEC/UFAM pelas análises de FTIR e TGA/DTA, e ao Laboratório de Mineralogia – DEGEO/ICE/UFAM pelas análises de DRX e MEV.

#### Referências Bibliográficas

- <sup>1</sup> Gomes, M. V. T.; Costa, A. S.; Garcia, C. A. B.; Passos, E. A.; Alves, J. P. H. Concentrações e associações geoquímicas de Pb e Zn em sedimentos do rio São Francisco impactados por rejeitos da produção industrial de zinco. *Química Nova* **2010**, *33*, 2088. [CrossRef]
- <sup>2</sup> Paulino, A. T.; Santos, L. B.; Nozaki, J. Removal of  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , and  $\text{Fe}^{3+}$  from battery manufacture wastewater by chitosan produced from silkworm chrysalides as a low-cost adsorbent. *Reactive & Functional Polymers* **2008**, *68*, 634. [CrossRef]
- <sup>3</sup> Freire, R. S.; Pelegrini, R.; Kubota, L. T.; Durán, N. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. *Química Nova* **2000**, *23*, 504. [CrossRef]
- <sup>4</sup> Rodrigues, M. G. F.; Silva, M. L. P.; Silva, M. G. C. Caracterização da argila bentonítica para utilização na remoção de chumbo de efluentes sintéticos. *Cerâmica* **2004**, *50*, 190. [CrossRef]
- <sup>5</sup> Gomez-Salazar, S.; Lee, J. S.; Heydweiller, J. C.; Tavlarides, L. L. Analysis of cadmium adsorption on novel organoceramic adsorbents with a thiol functionality.

*Industrial & Engineering Chemistry Research* **2003**, *42*, 3403. [CrossRef]

<sup>6</sup> Jimenez, R. S.; Dal Bosco, S. M.; Carvalho, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural esolecita – Influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. *Química Nova* **2004**, *27*, 734. [CrossRef]

<sup>7</sup> Gonçalves, G. C.; Mendes, E. S.; Pereira, N. C.; Sousa, J. C. Produção de carvão ativado a partir de bagaço e melão de cana-de-açúcar. *Acta Science Technology* **2006**, *28*, 21. [Link]

<sup>8</sup> Cuhadaroglu, D.; Uygun, O. A. Production and characterization of activated carbon from a bituminous coal by chemical activation. *African Journal of Biotechnology* **2008**, *7*, 3703. [Link]

<sup>9</sup> Tagliaferro, G. V.; Pereira, P. H. F.; Rodrigues, L. A.; Silva, M. L. C. P. Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (V) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea. *Química Nova* **2011**, *34*, 101. [CrossRef]

<sup>10</sup> Oliveira, L. C. A.; Fabris, J. D.; Pereira, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. *Química Nova* **2013**, *36*, 123. [CrossRef]

<sup>11</sup> Al-Futaisi, A.; Jamrah, A.; Yaghi, B.; Taha, R. Assessment of alternative management techniques of tank bottom petroleum sludge in Oman. *Journal of Hazardous Materials* **2007**, *141*, 557. [CrossRef]

<sup>12</sup> Castro, C. S.; Guerreiro, M. C.; Gonçalves, M.; Oliveira, L. C. A.; Anastácio, A. S. Activated carbon/iron oxide composites for the removal of atrazine from aqueous medium. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *164*, 609. [CrossRef]

<sup>13</sup> Coelho, F. S.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Minas Gerais, 2008. [Link]

<sup>14</sup> Paganini, P. P.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, 2007. [Link]

<sup>15</sup> Marczenko, Z. *Separation and spectrophotometric determination of elements*. 2a. ed., Ellis Horwood Ltd: Chichester, 1986.

<sup>16</sup> Foo, K. Y.; Hameed, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal* **2010**, *2*, 156. [CrossRef]

<sup>17</sup> Shinzato, M. C.; Montanheiro, T. J.; Janasi, V. A.; Andrade, S.; Yamamoto, J. K. Remoção de Pb<sup>2+</sup> e Cr<sup>3+</sup> em solução por zeólitas naturais associadas a rochas eruptivas da Formação Serra Geral, Bacia Sedimentar do Paraná. *Química Nova* **2009**, *32*, 1989. [CrossRef]

<sup>18</sup> Ramos, P. H.; Guerreiro, M. C.; Resende, E. C.; Gonçalves, M. Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (PVA) do café. *Química Nova* **2009**, *32*, 1139. [CrossRef]

<sup>19</sup> Saikia, K. B.; Boruah, R. K.; Gogoi, P. K. FT-IR and XRD analysis of coal from Makum coalfield of Assam. *Journal of Earth System Science* **2007**, *116*, 575. [CrossRef]

<sup>20</sup> Sokolovic, M. J.; Rodoljub, D. S.; Markovic, S. Z. Activation of oxidized surface of anthracite waste coal by attrition. *Physicochemical Problems of Mineral Processing* **2012**, *48*, 5. [Link]

<sup>21</sup> Guillarduci, V. V.; Mesquita, J. P.; Martelli, P. B.; Gordulho, H. F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. *Química Nova* **2006**, *29*, 1226. [CrossRef]

<sup>22</sup> Nabais, J. M. V.; Lagrinhas, C. E.; Carrott, P. J. M.; Carrott, M. M. L. R. Production of activated carbons from almond Shell. *Fuel Processing Technology* **2011**, *92*, 234. [CrossRef]

<sup>23</sup> Darezereshki, E. One-step synthesis of hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nano-particles by direct thermal-decomposition of maghemite. *Materials Letters* **2011**, *65*, 642. [CrossRef]

<sup>24</sup> Brandão, P. C.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Uberlândia, 2006. [Link]

<sup>25</sup> Pereira, P. H. F.; Silva, M. L. C. P. Estudo da adsorção de surfactante catiônico em uma matriz inorgânica preparada via óxido de nióbio. *Cerâmica* **2009**, *55*, 312. [CrossRef]

- <sup>26</sup> Rodrigues, L. A.; Silva, M. L. C. P. An investigation of phosphate adsorption from aqueous solution onto hydrous niobium oxide prepared by co-precipitation method. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2009**, *334*, 191. [[CrossRef](#)]
- <sup>27</sup> Gilles, C. H.; Smith, D.; Huitson, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science* **1974**, *47*, 755. [[CrossRef](#)]
- <sup>28</sup> Parida, S. K.; Dash, S.; Patel, S.; Mishra, B. K. Adsorption of organic molecules on silica surface. *Advances in Colloid and Interface Science* **2006**, *121*, 77. [[CrossRef](#)]
- <sup>29</sup> Dias, N. M. P.; Alleoni, L. R. F.; Casagrande, J. C.; Camargo, O. A. Isotermas de adsorção de cádmio em solos ácidos. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental* **2001**, *5*, 229. [[CrossRef](#)]
- <sup>30</sup> Stavropoulos, G. G.; Zabaniotou, A. A. Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue. *Microporous and Mesoporous Materials* **2005**, *82*, 79. [[CrossRef](#)]
- <sup>31</sup> Brum, S. S.; Bianchi, M. L.; Silva, V. L.; Gonçalves, M.; Guerreiro, M. C.; Oliveira, L. C. A. Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café. *Química Nova* **2008**, *31*, 1048. [[CrossRef](#)]
- <sup>32</sup> Barton, S. S. The adsorption of methylene blue by active carbon. *Carbon* **1987**, *25*, 343. [[Link](#)]
- <sup>33</sup> Oliveira, M. P.; Furlan, L.; Zambiasi, R. C.; *51º Congresso Brasileiro de Química*, São Luís, Brasil, 2011. [[Link](#)]
- <sup>34</sup> Dias, P. S.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, 2013. [[Link](#)]
- <sup>35</sup> Pavasant, P.; Apiratikul, R.; Sungkhum, V.; P.; Suthiparinyanont, P.; Wattanachira, S.; Marhaba, T. F. Biosorption of Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, and Zn<sup>2+</sup> using dried marine green macroalga caulerpa lentillifera. *Bioresource Technology* **2006**, *97*, 2321. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>36</sup> Sönmezay, A.; Öncel, M. S.; Bektaş, N. Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solutions using manganoxide minerals. *Transactions Nonferrous Metals Society of China* **2012**, *22*, 3131. [[CrossRef](#)]
- <sup>37</sup> Karnitz jr, O.; Gurgel, L. V. A.; Melo, J. C. P.; Botaro, V. R.; Melo, T. M. S.; Gil, R. P. F.; Gil L. F. Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse. *Bioresource Technology* **2007**, *98*, 1291. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>38</sup> Papageorgiou, S. K.; Katsaros, F. K.; Kouvelos, E. P.; Nolan, J. W.; Deit, H. L.; Kanellopoulos, N. K. Heavy metal sorption by calcium alginate beads from *Laminaria digitata*. *Journal of Hazardous Materials* **2006**, *137*, 1765. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>39</sup> Sheet, I.; Kabbani, A.; Holail, H. Removal of heavy metals using nanostructured graphite oxide, silica nanoparticles and silica/graphite oxide composite. *Energy Procedia* **2014**, *50*, 130. [[CrossRef](#)]
- <sup>40</sup> Linhares, L. A.; Egreja Filho, F. B.; Oliveira, V. C.; Bellis, V. M. Adsorção de cádmio e chumbo em solos tropicais altamente intemperizados. *Pesquisa Agropecuária Brasileira* **2009**, *44*, 291. [[CrossRef](#)]
- <sup>41</sup> Chang, A.; *Físico-Química - para as ciências químicas e biológicas*, 3a. ed., McGraw-Hill, 2009.
- <sup>42</sup> Pardo, M. T. Sorption of lead, copper, zinc, and cadmium by soils: effect of nitriloacetic acid on metal retention. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* **2000**, *31*, 31. [[CrossRef](#)]
- <sup>43</sup> Wulfsberg, G.; *Inorganic Chemistry*, University Science Books, Sausalito, California, 2000.