

Avaliação das propriedades de adsorção do pó das folhas de caqui (*Diospyros kaki*) na remoção de Cu(II) e Cd(II) de soluções aquosas

Rodrigo Martorelli Galera*

RESUMO: Através de processos simples e baratos, as folhas de caqui foram transformadas em um fino pó, com partículas de 63.0 a 106.0µm, e aplicadas como adsorvente para a remoção de Cu(II) e Cd(II) a partir de soluções aquosas. O material foi caracterizado por meio de MEV, EDX, ¹³C-RMN, FTIR e análise elementar. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) indicou a presença de partículas de tamanho não homogêneo e textura áspera. A análise elementar e a técnica de EDX confirmaram a presença de elementos de interesse, tais como enxofre, nitrogênio e oxigênio. Os resultados da ressonância magnética nuclear do ¹³C (¹³C-RMN), obtidos através da técnica de polarização cruzada, sugerem a presença de moléculas contendo enxofre e oxigênio. A espectroscopia no infravermelho (FTIR) indicou a existência de amina (1630 e 1319cm⁻¹) e hidroxilas (3405cm⁻¹). O ponto de carga zero do material (pHPZC) foi obtido em pH 5,098. O material foi aplicado na extração em fase sólida de Cu(II) e Cd(II) por meio de experimentos em batelada, e a sua capacidade de adsorção foi avaliada em função do tempo, do pH e da concentração do analito. O equilíbrio cinético foi atingido em até 5 minutos, e os dados experimentais foram aplicados ao modelo cinético de pseudo segunda-ordem para o Cu(II) e o Cd(II). O pH ótimo para a adsorção de ambas as espécies metálicas foi observado em torno de 5.0. As isotermas de adsorção foram ajustadas pela equação modificada de Langmuir, e a quantidade máxima de espécies metálicas extraídas a partir da solução (N_s) foi determinada em 0.2069mmol.g⁻¹ para o Cu(II) e 0.2147mmol.g⁻¹ para o Cd(II), com elevados coeficientes de correlação linear para ambos os metais, o que é um indicativo de que o principal mecanismo de extração metálica é por quimissorção. A capacidade máxima de adsorção do material é similar à de vários outros biomateriais descritos na literatura.

Palavras-chave: Folhas de caqui; Íons cobre; Íons cádmio; Adsorção; Soluções aquosas; Extração em fase sólida; Metais pesados

1. INTRODUÇÃO

A contaminação ambiental por substâncias tóxicas, tais como pesticidas, corantes, produtos farmacêuticos e espécies metálicas potencialmente tóxicas aumenta gradativamente a cada ano. Este comportamento pode ser atribuído ao aumento das atividades industriais e agrícolas, a fim de atender uma demanda populacional crescente, ao uso indiscriminado de combustíveis fósseis, e à exploração dos recursos minerais. Como resultado deste crescimento das atividades antropogênicas, o impacto ambiental dos efluentes, por resíduos contendo substâncias tóxicas, torna-se cada vez mais evidente. A não sustentabilidade dos métodos de produção e exploração é a principal responsável por esta contaminação (Carneiro et al., 2010; Minello et al., 2009; Diaz et al., 1996). Entre os vários tipos de poluentes ambientais, as espécies metálicas potencialmente tóxicas (anteriormente denominadas metais pesados) são responsáveis por inúmeros efeitos deletérios sobre os organismos (Manahan, 2000; Ke e Wang, 2001). Uma vez no ambiente, metais pesados como cobre, cádmio, zinco, chumbo, cromo e arsênio, podem ser dispersos através da litosfera, hidrosfera e atmosfera, contaminando uma vasta área do globo. Uma das maneiras de dispersão mais comuns é através da água, solubilizados em meios líquidos e depois despejados em corpos de água que os carregam para longas distâncias a partir de suas fontes, ou ainda pela infiltração no solo, atingindo o lençol freático. Também podem ser dispersos pela atmosfera, adsorvidos em partículas sólidas resultantes da queima de materiais que contenham tais elementos. Neste caso, eles podem se depositar sobre solos, lagos e rios, chegando a regiões distantes, ou então sofrem precipitação junto com as chuvas, causando a contaminação de grandes áreas (Baird e Cann, 2011; Reeve, 2002). Na condição de poluentes ambientais, as espécies metálicas potencialmente tóxicas não sofrem degradação, e são convertidas em espécies organometálicas pela atividade bacteriana do meio. Estes compostos interagem com os organismos e são introduzidos na cadeia alimentar, causando a bioacumulação e biomagnificação dos metais pesados no ambiente (Manahan, 2000; Ke e Wang, 2001; Reeve, 2002; Manahan, 1997). Substâncias organometálicas são, geralmente, mais prejudiciais do que os próprios cátions metálicos livres, devido à maior afinidade destas com os tecidos de gordura dos animais aquáticos, aumentando, em muito, seus fatores de bioconcentração. Como consequência podemos observar a intoxicação em comunidades que dependem dos animais aquáticos para a alimentação (Reeve, 2002; Manahan, 1997). Tendo em vista os riscos inerentes à contaminação da água potável por metais pesados, com impacto direto sobre a saúde humana, é de grande importância desenvolver e aplicar técnicas para remediar águas residuais, evitando a emissão das espécies metálicas tóxicas e a contaminação de rios, lagos e mares. Entre os métodos para remoção de espécies metálicas a partir de amostras de solução aquosa, a extração em fase sólida utilizando materiais adsorventes é amplamente empregada devido ao seu baixo custo e simplicidade, e à possibilidade de ancoragem de ligantes

moleculares diferentes nas superfícies dos materiais (Alcântara et al., 2004; Madrakian et al., 2008; Mahmoud et al., 2010; Ferreira et al., 2011; Prado et al., 2011; Filho et al., 2013; Hajiaghababaei et al., 2013; Jorgetto et al., 2013). Tal técnica explora a presença de grupos quelantes ou complexantes (aminas, amidas, ácidos carboxílicos, hidroxilas, entre outros) sobre a superfície do adsorvente, capazes de sequestrar os íons metálicos, e permitir a remoção de tais espécies a partir de soluções aquosas. O mecanismo químico consiste na formação de ligações coordenadas covalentes entre os cátions metálicos (que se comportam como ácidos de Lewis) e moléculas/grupos químicos imobilizados sobre a superfície do adsorvente (bases de Lewis). As bases de Lewis (tais como os grupos orgânicos contendo N, O, S e P) apresentam elétrons não ligados que podem ser compartilhados com espécies deficientes em elétrons (neste caso, os cátions metálicos) por meio de uma ligação covalente, o que garante uma imobilização estável das espécies metálicas ao longo dos adsorventes, permitindo assim a sua remoção (Jorgetto et al., 2015). Ao longo do tempo, vários adsorventes têm sido propostos para remediar águas residuais contaminadas com metais, tais como sílicas modificadas, carvão ativado, zeólitos, areia, argilas, polímeros de celulose, resíduos industriais e agrícolas, entre outros (Mohan e Singh, 2002; Babel, 2003; Mellah et al., 2006; Peng et al., 2012; Liu et al., 2005; Gabaldon et al., 1996; Walcarius e Mercier, 2010; Naiya et al., 2008; Singha e Das, 2013). No entanto, alguns destes materiais requerem uma etapa de funcionalização orgânica, a fim de otimizar a sua capacidade de adsorção, antes da sua aplicação como adsorventes. Neste passo, uma molécula de complexação/quelante é acoplada à superfície do material, o que lhe permite remover os íons metálicos da solução (Filho et al., 2013; Jorgetto et al., 2013; Walcarius e Mercier, 2010; Souza et al., 2011). Os materiais organofuncionalizados apresentam uma séria desvantagem, em detrimento da sua aplicação, que é o uso de reagentes e solventes caros e a geração de resíduos tóxicos durante a síntese e funcionalização de tais materiais, tornando a produção em larga escala, para fins ambientais, inviável (Ferreira et al., 2011; Filho et al., 2013; Jorgetto et al., 2013; Souza et al., 2011). Como uma alternativa aos materiais sintéticos, vários adsorventes produzidos através de um tratamento simples de materiais orgânicos, naturalmente disponíveis em grandes quantidades, podem ser aplicados em procedimentos de extração em fase sólida. Isto se deve ao fato de que os biomateriais naturalmente apresentam nas suas estruturas químicas grupos complexantes, o que dispensa as reações de funcionalização. A capacidade de extração desses materiais naturais está relacionada à presença de átomos de N, O, P e S (bases de Lewis) nos grupos complexantes, permitindo a formação de ligações covalentes (compartilhamento de pares eletrônicos) com as espécies metálicas presentes em solução (Castro et al., 2011; Martins et al., 2013). Eles podem ser facilmente coletados e requerem preparação simples através de processos rudimentares, tais como secagem, moagem e peneiração, sendo transformados em um fino pó para realizar a extração em fase sólida das espécies metálicas a partir de soluções aquosas. Os biomateriais se apresentam como uma excelente alternativa para produção de um adsorvente menos oneroso para a remediação de águas residuais

(Jorgetto et al., 2015; Jorgetto et al., 2014). Vários biomateriais como as cascas de banana (Castro et al., 2011), folhas da árvore de mamona (Martins et al., 2013), cascas da raiz de mandioca (Jorgetto et al., 2014), bagaço de cana (Gurgel e Gil, 2009), cascas de laranja (Gönen e Serin, 2012), cascas de amendoim (Johnson et al., 2002), fibras de coco (Gonzales et al., 2008), casca de Pinus (Gundogdu et al., 2009), gramíneas (Hossain et al., 2012), cinzas da casca de arroz (Naiya et al., 2009), cascas de coco verde (Souza et al., 2010) e folhas de milho (Silva et al., 2015) já foram estudados em relação às suas capacidades de adsorção, mostrando que eles podem efetivamente remover as espécies metálicas a partir de soluções aquosas. Em adição ao seu baixo custo e facilidade de preparação, alguns destes materiais podem ser reutilizados para vários ciclos de adsorção/dessorção (Castro et al., 2011; Martins et al., 2013; Koby, 2004). Para verificar a potencialidade de um material a ser aplicado como adsorvente, é importante elucidar os aspectos fundamentais das suas propriedades físico-químicas. Tal investigação permitirá determinar se existe afinidade entre o adsorvente e certas espécies metálicas, bem como a influência de parâmetros do meio (pH e tempo de contato) sobre a capacidade de adsorção do material. No presente trabalho, um pó obtido a partir das folhas de *Diospyros kaki* (caqui) foi avaliado como um biossorvente alternativo para adsorção de Cu(II) e Cd(II) a partir de amostras aquosas. A escolha do material está baseada na sustentabilidade, uma vez que as folhas desta árvore caem naturalmente em um determinado período do ano (quando a árvore entra em um estágio de hibernação), gerando grande quantidade de biomassa disponível. Vários parâmetros relevantes que influenciam o processo de adsorção das espécies metálicas foram investigados para elucidar as propriedades biossorbentes do pó das folhas de caqui.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Solventes, soluções e reagentes

As soluções de Cu(II) e Cd(II) foram preparadas pela dissolução dos respectivos cloretos de alta pureza (Sigma-Aldrich, Steinheim, Germany) em água deionizada ultrapura (18.2MΩ/cm, sistema Direct-Q, Millipore, França) para a obtenção de soluções estoque de, aproximadamente, 500mg.L⁻¹ para ambos os metais. Todas as soluções de Cu(II) e Cd(II) de diferentes concentrações foram preparadas pela diluição das soluções estoque até as concentrações desejadas. As soluções padronizadas dos metais, utilizadas na calibração do espectrômetro, foram preparadas pela diluição de soluções estoque de concentração 100mg.L⁻¹ (Specsol, Brasil). Para o ajuste do pH, soluções diluídas de HNO₃ (Carlo Erba) e NaOH (Merck, Darmstadt, Germany) foram utilizadas. Todos os recipientes foram lavados com HNO₃ (10% v.v.) por

no mínimo 24 horas, enxaguados com água deionizada de elevada pureza e secos à temperatura ambiente ou em estufa aquecida a 50°C antes do uso.

2.2. Equipamentos

O material foi caracterizado através de espectroscopia no infravermelho (Fourier Transform Infrared Spectroscopy-FTIR), utilizando um espectrômetro Nicolet Nexus 670. A amostra foi escaneada 200 vezes, com uma resolução de 4cm^{-1} , no modo de transmitância. Uma pastilha de 200mg de KBr, contendo 1% em massa da amostra, foi preparada para recolher o espectro do pó das folhas de caqui. Os conteúdos de nitrogênio, hidrogênio e carbono foram determinados através da análise elementar de 2.0mg do pó das folhas de caqui em um analisador elementar Thermo Finnigan Flash 1112 Series EA CHNS, da CE Instruments. As concentrações de Cu(II) e Cd(II) foram obtidas nas suas linhas espectrais de ressonância mais sensíveis (324.7 e 228.8nm, respectivamente), utilizando um espectrômetro de absorção atômica Shimadzu AA 7000, no modo de atomização por chama (mistura ar-acetileno). Os espectros de ^{13}C -NMR de alta resolução do pó das folhas de caqui foram obtidos com um espectrômetro Varian INOVA sob um campo magnético de 9.4T. As amostras foram centrifugadas até 7kHz em rotores de 7mm de nitreto de silício. Os espectros de ^{13}C foram obtidos a partir de experimentos de polarização cruzada $\{^1\text{H}\} -^{13}\text{C}$ (CP-MAS). Uma amostra de adamantano sólido foi usada como padrão secundário para o desvio químico isotrópico de ^{13}C e também para calibração das condições da polarização cruzada $\{^1\text{H}\} -^{13}\text{C}$. A microscopia eletrônica de varredura e o mapeamento por raios-X das partículas do pó das folhas de caqui foram realizados em um microscópio eletrônico Quanta 200 (FEI Company) equipado com um detector de elétrons Everhart-Thornley, e operando com uma voltagem de aceleração de 12.5kV. As partículas da amostra foram dispersas em isopropanol, e a suspensão foi vertida em uma lamínula de vidro que foi esfregada sobre uma superfície de alumínio. Após a secagem, a amostra foi revestida com ouro.

2.3. Preparação do biossorvente

As folhas de caqui foram coletadas na cidade de Botucatu, Brasil, e lavadas cuidadosamente com água ultrapura. Elas foram colocadas em sacos de papel e armazenadas em uma câmara ventilada e aquecida a 100°C, durante uma semana, para que pudessem ser completamente secas. O material seco foi triturado manualmente e levado para um moinho de facas, onde foi transformado em um pó bruto com partículas de dimensões variadas. Após a pulverização, o material foi peneirado em peneiras com poros de diferentes diâmetros. A fração de diâmetro compreendido entre 63.0 e 106.0 μm

foi selecionada para realizar os ensaios de adsorção. Previamente aos experimentos, o material foi lavado, em um sistema de Soxhlet com 500mL de água destilada, até que a água de lavagem se tornasse virtualmente límpida. Este passo foi realizado para a remoção de compostos orgânicos solúveis em água, liberados a partir do pó das folhas, e que poderiam interagir com os íons metálicos, prejudicando a adsorção destes pelas partículas do pó das folhas de caqui. Em seguida, o material lavado foi transferido para uma estufa aquecida a 55°C, de modo que o solvente fosse removido e o material seco restituído.

2.4. Ponto de carga zero (PZC)

A fim de caracterizar melhor a superfície do adsorvente, o ponto de carga zero (pHPZC) foi determinado usando o método de imersão. Em tais experimentos, 25.0mg do material pulverizado foram transferidos para vários tubos cônicos de plástico e agitados com alíquotas de 50.0mL de uma solução de NaCl 0.01mol.L⁻¹. O valor inicial do pH dessas alíquotas variou de 2.0 a 12.0. O pH foi ajustado pela adição de soluções diluídas de HCl e NaOH. As misturas contendo o material foram agitadas durante 24 horas. Ao final do período de agitação, o pH final das soluções foi mensurado (Tan et al., 2008). Para o registro do pH inicial e do pH final das soluções foi utilizado um medidor de pH calibrado PHS-3B (PHTEK, Brasil).

2.5. Experimentos de adsorção em batelada

A fim de elucidar as propriedades de adsorção do pó das folhas de caqui, e sua aplicabilidade como biossorvente, parâmetros importantes foram investigados, tais como o equilíbrio cinético, o efeito do pH e a capacidade máxima de adsorção. Os experimentos em batelada foram executados por meio da agitação de 10mg do pó adsorvente com 1.80mL de solução metálica em tubos Eppendorf de 2.0mL. O material foi filtrado, posteriormente, sob pressurização por ar comprimido (a fim de minimizar o contato entre as espécies metálicas e o papel do filtro), e o sobrenadante foi coletado para analisar o teor das espécies metálicas. A análise da concentração dos metais nas soluções coletadas foi realizada por meio de espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS), após as diluições apropriadas dos sobrenadantes (realizadas com HNO₃ diluído). Parâmetros como o tempo de contato, o pH da solução e a concentração de analito foram modificados de forma independente em cada experimento. Os ensaios cinéticos foram realizados para determinar o tempo mínimo necessário para que o material atinja o equilíbrio cinético. Estes experimentos foram conduzidos por agitação mecânica do material com a solução de analito, em intervalos de 1 a 240 minutos, à temperatura ambiente.

Para realizar os ensaios cinéticos a concentração das soluções de Cu(II) e Cd(II) foi determinada em 50.0mg.L⁻¹ e 25.0mg.L⁻¹, respectivamente. Nestes experimentos, o pH das soluções de Cu(II) e Cd(II) era de 5.51 e 5.38, respectivamente. A influência específica do pH das soluções sobre a adsorção de cobre e cádmio foi avaliada. A partir de experimentos de adsorção sob diferentes valores de pH, foi possível determinar o pH ótimo em que o material atinge a maior capacidade de adsorção. Estes experimentos foram conduzidos por agitação mecânica do material com soluções de Cu(II) e Cd(II) de concentrações 50.0mg.L⁻¹ e 20.0mg.L⁻¹, respectivamente. Os valores de pH das soluções de Cu(II) e Cd(II) foram ajustados em um intervalo de 1.0 a 6.0, e o tempo de contato do material com as soluções foi de 120 minutos. A fim de determinar a influência da concentração do analito sobre a capacidade máxima de adsorção do material, este foi agitado mecanicamente com soluções de Cu(II) e Cd(II) de diferentes concentrações, as quais variavam de 1.0 a 400.0mg.L⁻¹. Para estes experimentos o pH das soluções de Cu(II) e Cd(II) foi ajustado em torno de 5.60, e o tempo de agitação do material com estas soluções foi de 120 minutos. Todos os experimentos de batelada foram realizados à temperatura ambiente de aproximadamente 25°C. Após a determinação da concentração residual dos metais nos sobrenadantes diluídos, a capacidade máxima de adsorção para todos os experimentos foi calculada através da equação (1):

$$N_f = \frac{n_i - n_s}{m} \quad (1)$$

onde n_i é o número inicial de mols do íon metálico na solução, n_s é o número de mols do íon metálico no sobrenadante, após a extração, e m é a massa do adsorvente utilizada. Todas as soluções empregadas nos experimentos de adsorção foram utilizadas como controle (sem a dissolução do material), sofrendo as mesmas diluições executadas para as soluções do material adsorvente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização do pó das folhas de caqui

Propriedades físicas e químicas de um adsorvente são parâmetros muito importantes que devem ser levados em consideração para a avaliação da sua eficiência. A morfologia das partículas, a sua distribuição de tamanho e a composição do adsorvente foram investigados por meio de técnicas, tais como a microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva dos raios-X, análise elementar de C, H e N, ressonância magnética nuclear do ¹³C e espectroscopia no infravermelho.

3.1.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Como o material triturado foi fracionado antes da sua utilização, ele foi analisado por MEV para determinar a sua homogeneidade. De acordo com a Fig. 1, o tamanho das partículas não é homogêneo e algumas apresentam formato alongado. Além disso, as partículas também demonstram uma textura microscópica muito áspera, observada pela presença de canais irregulares, o que pode propiciar uma maior área superficial para o material, permitindo à solução metálica entrar em contato com sítios de adsorção presentes no interior das partículas.

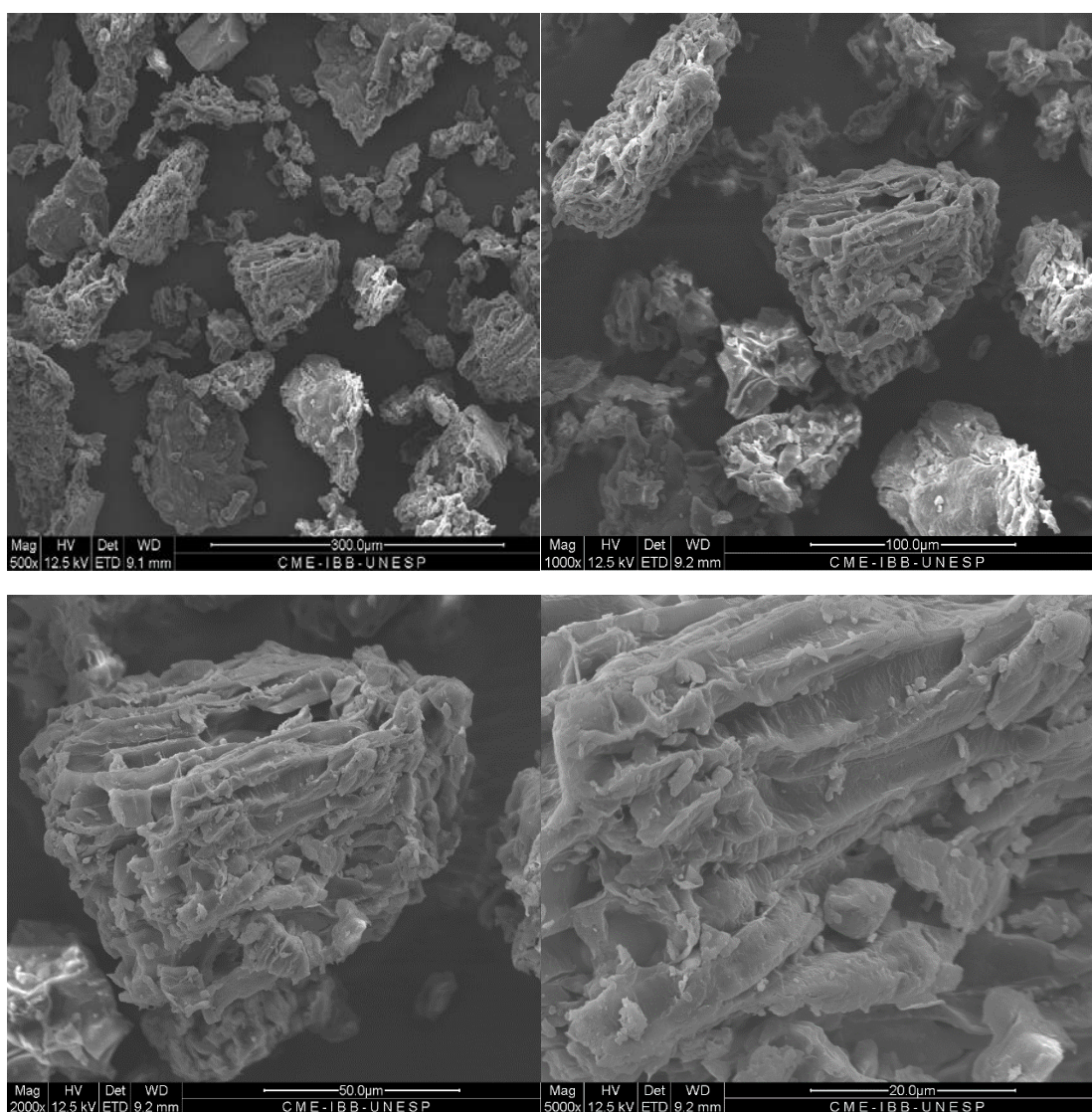


Fig. 1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das partículas obtidas através do fracionamento do pó das folhas de caqui.

3.1.2. Espectroscopia de energia dispersiva dos raios-X (EDX) e análise elementar

As análises de EDX foram realizadas de modo que a distribuição dos elementos de interesse pudesse ser mapeada sobre a superfície das partículas. A partir destas análises, a Fig. 2 foi construída.

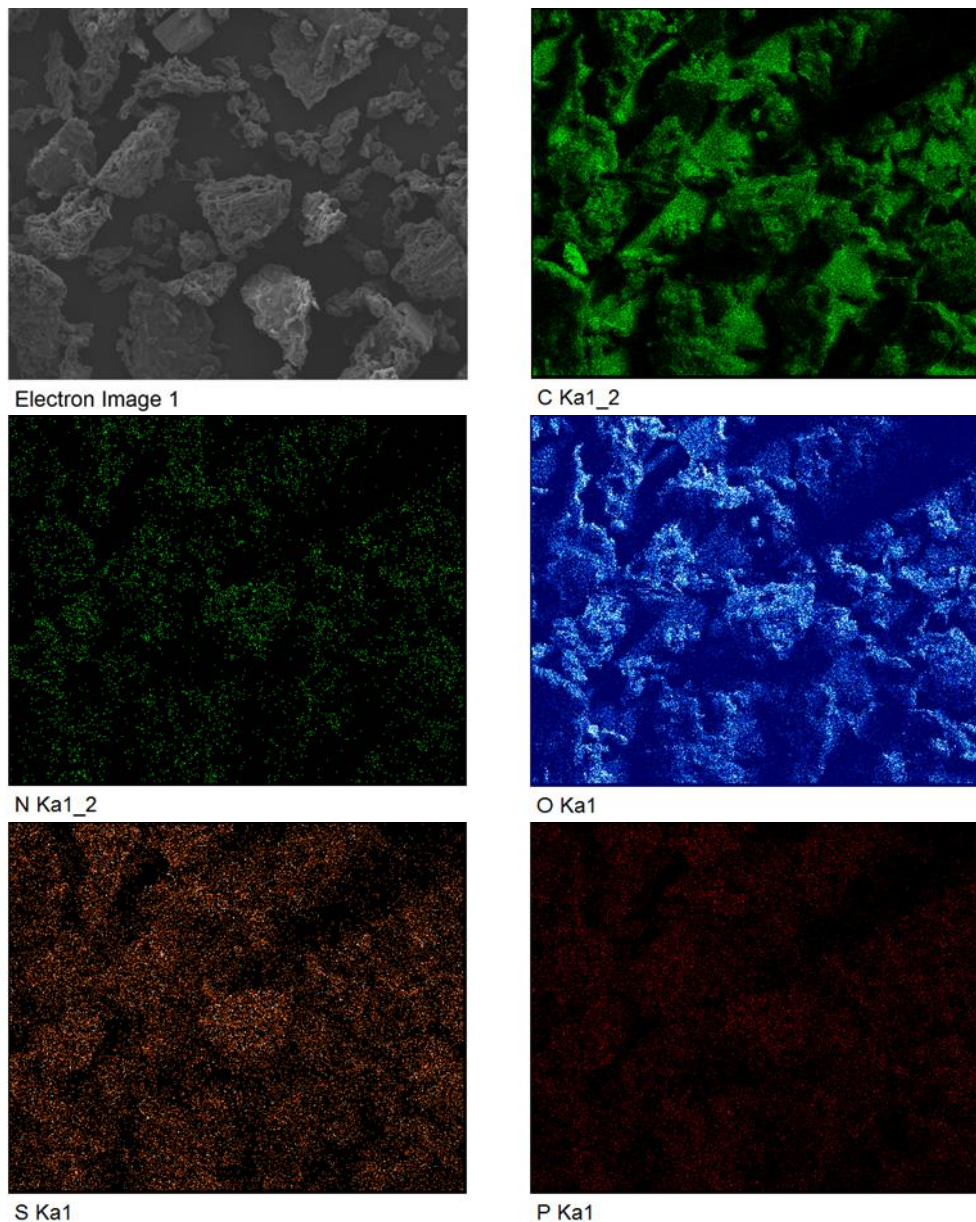


Fig. 2. Análises de EDX das folhas de caqui (mapas composicionais) para os elementos C, N, O, S e P. A imagem eletrônica da região utilizada para obter as análises de EDX também é apresentada.

Como pode ser observado, as análises de EDX indicam a presença de N, O, S e P, os quais estão homogeneamente distribuídos sobre a superfície das partículas, e são os principais constituintes dos grupos de interesse para

executar a complexação dos cátions metálicos. A Fig. 3 mostra o espectro de intensidade dos principais elementos componentes do pó das folhas de caquizeiro.

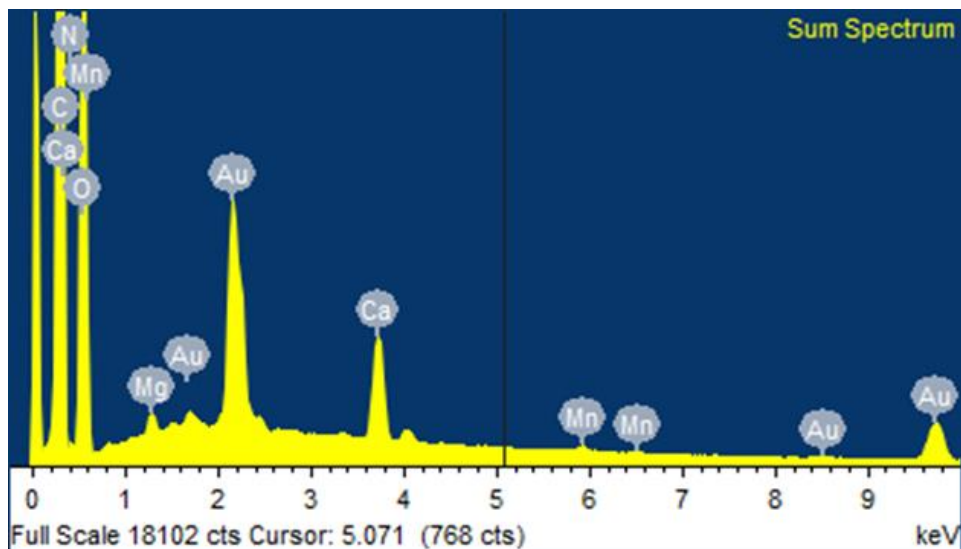


Fig. 3. Espectros de EDX realizado sobre as partículas do pó das folhas de caquizeiro.

Estes dados são corroborados pela análise elementar, a qual demonstrou que as folhas apresentam 44.87%, em massa, de C, 4.87%, em massa, de H e 2.59%, em massa, de N. A presença dos átomos de O e S no material é evidenciada pelos resultados da ressonância magnética nuclear do ^{13}C , obtidos através da técnica de polarização cruzada, e que sugerem a presença de moléculas contendo enxofre e oxigênio.

3.1.3. Ressonância magnética nuclear do ^{13}C (^{13}C – RMN) e espectroscopia no infravermelho (FTIR)

A Fig. 4 mostra o espectro de ^{13}C – RMN do pó das folhas de caquizeiro. A maior ressonância, observada em 74.2ppm, corresponde aos grupos C – OH dos flavonoides glicosídeos, os quais são os principais constituintes não estruturais das folhas de caquizeiro. Este grande sinal de ressonância pode ser atribuído também aos carbonos das ligações C – O presentes nos anéis dos flavonoides e cumarinas. O sinal observado em 171.7ppm pode ser creditado aos grupos COOH dos ácidos graxos e dos terpenoides presentes em quantidade considerável nas folhas (Xie et al., 2015). Um grande pico de ressonância, observado em 168.0ppm, pode ser associado aos carbonos dos grupos guanidina e carbamoila presentes nos aminoácidos arginina e citrulina, respectivamente (Ryu et al., 2016). As ressonâncias observadas entre 154.2 e 144.2ppm podem ser relacionadas aos grupos N = C – S encontrados na tiamina (Silva et al., 2015). O sinal visto em 129.2ppm é atribuído à presença de compostos alifáticos insaturados (alcenos). Este sinal também está

correlacionado aos carbonos insaturados ($C = C$) presentes em compostos aromáticos (Ribeiro e Souza, 2007). Há uma fraca evidência da presença de ligações nitrila ($C \equiv N$), devido ao baixo sinal característico observado em torno de 120ppm. O sinal de ressonância observado em 103.2ppm corresponde aos carbonos anoméricos ($O - C - O$) das aldoses e cetoses (Ribeiro e Souza, 2007). O sinal mostrado em 38.5ppm é condizente com os grupos $S - CH_2$ presentes nos aminoácidos metionina e cisteína (Jorgetto et al., 2014). Uma forte ressonância pode ser observada em 30.3ppm, e atribuída aos carbonos (R_2CH_2) de compostos alifáticos saturados (alcanos), assim como o sinal visto em 24.0ppm. Por fim, o sinal observado em 17.5ppm no rebordo está associado aos carbonos ($R - CH_3$) dos alcanos presentes nas folhas de caqui. Não podemos constatar a ressonância dos carbonos envolvidos nas ligações peptídicas ($C - N$), uma vez que o sinal característico, em torno de 60ppm, não está presente.

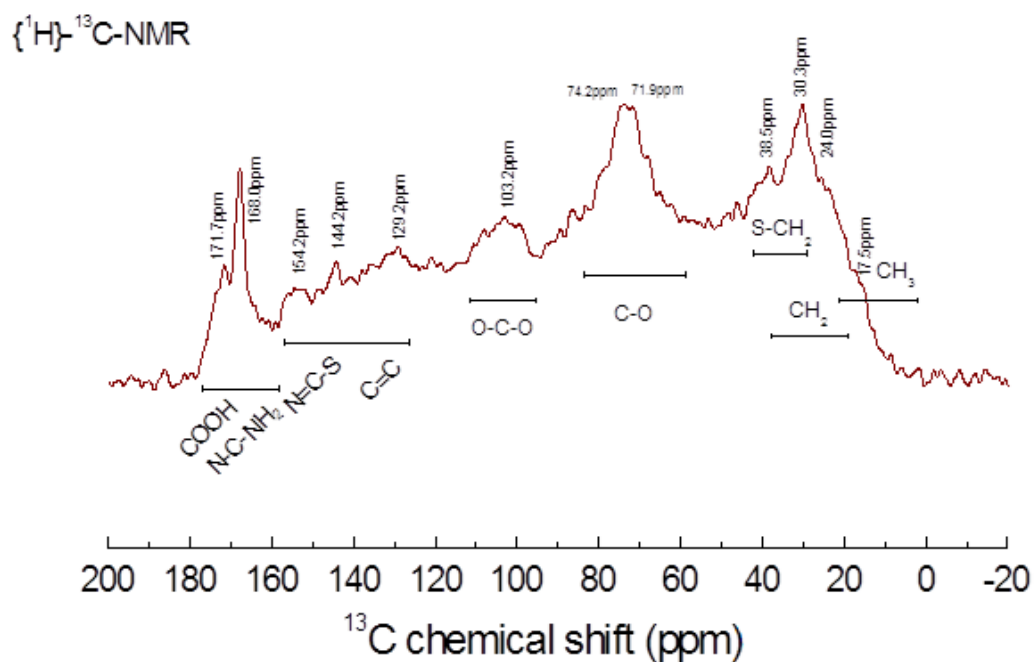


Fig. 4. Espectros de ^{13}C - NMR do pó das folhas de caqui, obtidos através da técnica de polarização cruzada $\{^1H\} - ^{13}C$.

Os dados da ressonância são atestados pelo espectro no infravermelho do pó das folhas de caqui, onde é possível identificar grupos funcionais envolvidos na coordenação dos íons metálicos. A Fig. 5 mostra o espectro de FTIR, com importantes bandas relacionadas à composição do material. As bandas observadas nas regiões de 3405 e 2915cm^{-1} são atribuídas às vibrações de estiramento das ligações $O - H$ e $C - H$. Essas bandas são esperadas, uma vez que estes grupos são os principais constituintes da celulose, componente substancial das folhas. A forte e larga banda $O - H$ é resultante desta associação polimérica. A banda de estiramento $C - H$ é

decorrente dos carbonos primários e secundários (CH_3 e CH_2). O sinal observado em 3405cm^{-1} também pode ser associado à deformação axial das ligações N – H de aminas presentes no material. A grande banda em 1630cm^{-1} pode ser atribuída à vibração de torção das ligações N – H primárias, presentes na estrutura de aminoácidos. As bandas de absorção do infravermelho observadas em 1370 e 1319cm^{-1} estão correlacionadas ao estiramento das ligações C – N de aminas aromáticas encontradas no pó das folhas. A banda de absorção localizada em 1030cm^{-1} pode ser atribuída às vibrações de estiramento simétrico das ligações C – O de grupos alcoólicos. No espectro de infravermelho não podemos confirmar a presença de grupos carboxílicos, uma vez que a banda de estiramento C = O, geralmente observada no intervalo de comprimento de onda entre 1760 e 1690cm^{-1} , não está presente. A existência de grupos ácidos, diretamente envolvidos no processo de adsorção dos íons metálicos, é balizada pelo espectro de ressonância.

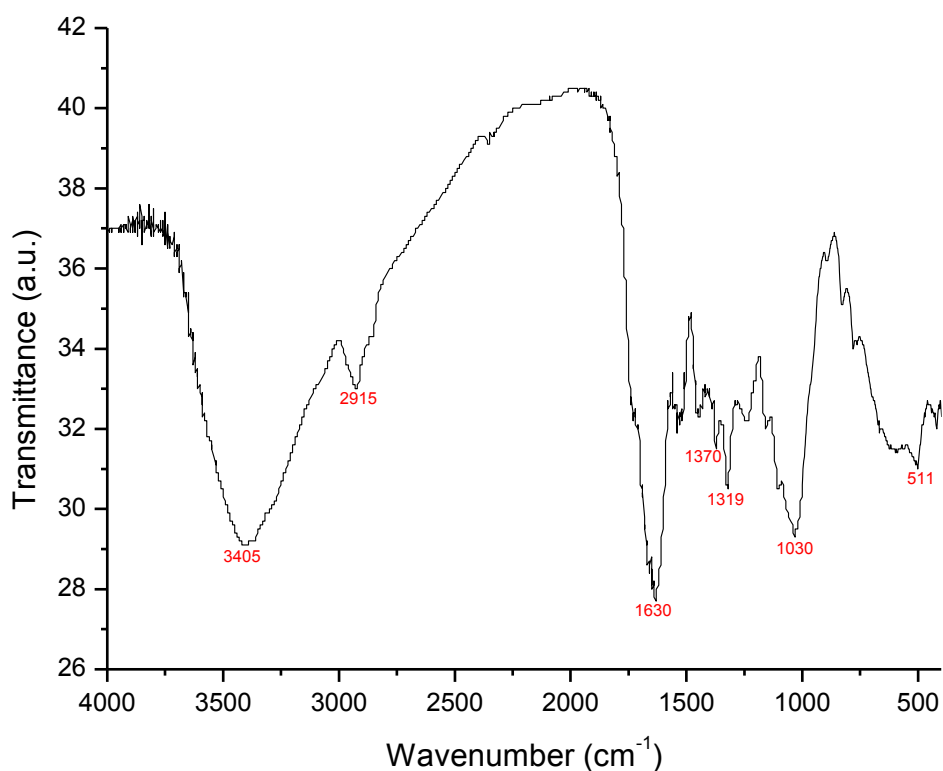


Fig. 5. Espectro no infravermelho (FTIR) do pó das folhas de caquizeiro mostrando algumas bandas de absorção dos grupos orgânicos. Condições de mensuração: varredura 200x; resolução 4cm^{-1} ; temperatura ambiente (25°C).

3.2. Ponto de carga zero (pHPZC)

Um experimento para descobrir o ponto de carga zero (PZC) foi realizado para determinar em qual valor de pH o material apresenta carga líquida zero

(neutralidade) na sua superfície (pHPZC), em função do pH do meio. Em valores de pH inferiores ao pHPZC, o material irá apresentar a sua superfície protonada e, por conseguinte, carregada positivamente. Por outro lado, se o pH do meio é superior ao pHPZC, alguns grupos orgânicos do material terão os seus íons hidrogénios constituintes removidos e uma carga negativa estará presente sobre a superfície do material. Em vista disto, quando os cátions metálicos estão presentes em um pH ácido, haverá repulsão eletrostática entre os cátions e a superfície do adsorvente, a qual estará carregada positivamente (protonação dos grupos hidroxilas, carboxílicos e aminas), reduzindo assim a adsorção para tais espécies metálicas. Com base nisto, podemos supor que, em valores de pH mais elevados, a adsorção dos cátions poderia ser favorecida, já que a superfície do material está carregada negativamente; no entanto, dependendo da concentração de íons hidróxido no meio, eles podem solvatar os cátions, o que impediria a sua complexação pelos grupos orgânicos da superfície do material. Portanto, podemos concluir que o pH ótimo para a adsorção dos cátions metálicos é aquele onde não há cargas presentes na superfície do adsorvente, ou seja, no ponto de carga zero. Os dados coletados a partir do experimento de PZC foram utilizados para construir a Fig. 6, e o pHPZC é obtido pelo ponto onde a curva de melhor ajuste dos dados experimentais ($pH_{inicial}$ versus pH_{final}) intercepta a reta dada por $x=y$ ($pH_{inicial} = pH_{final}$).

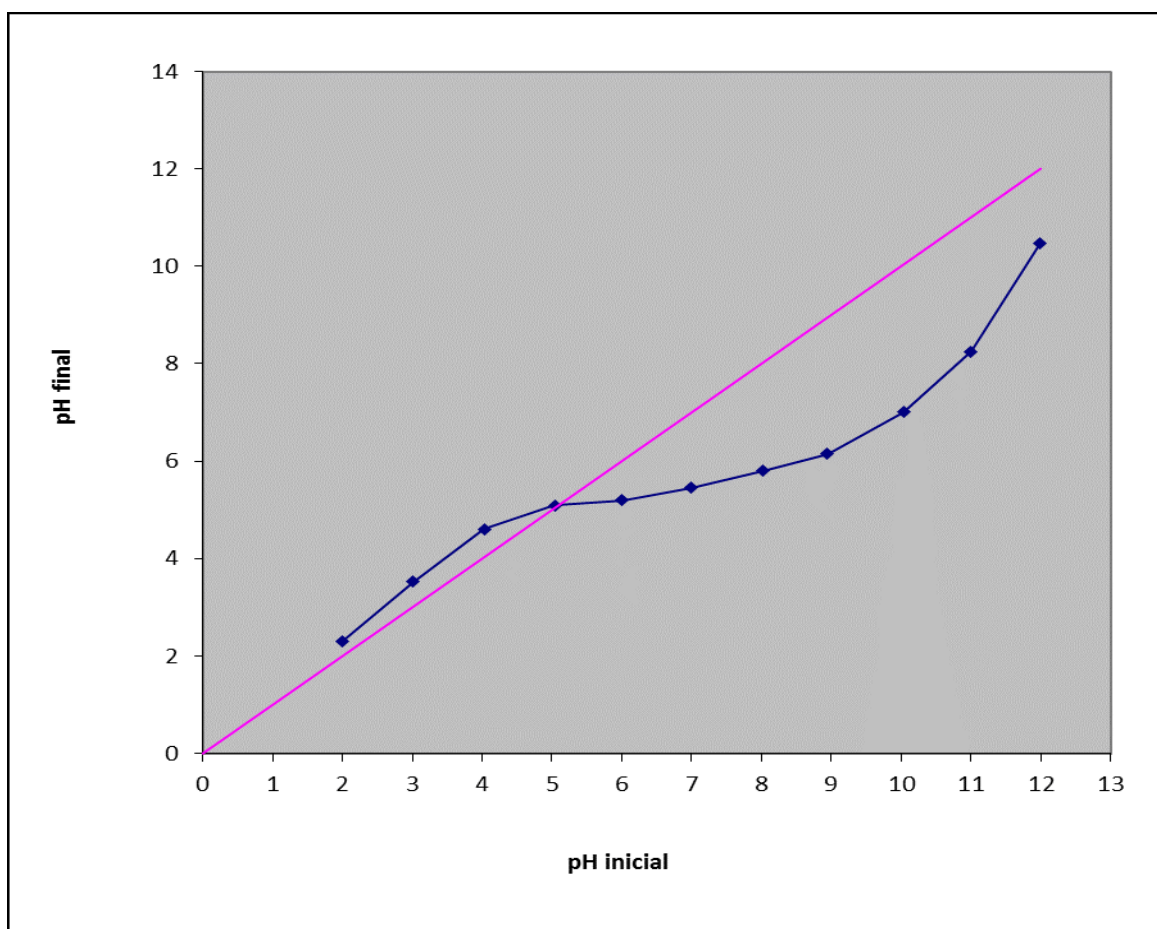
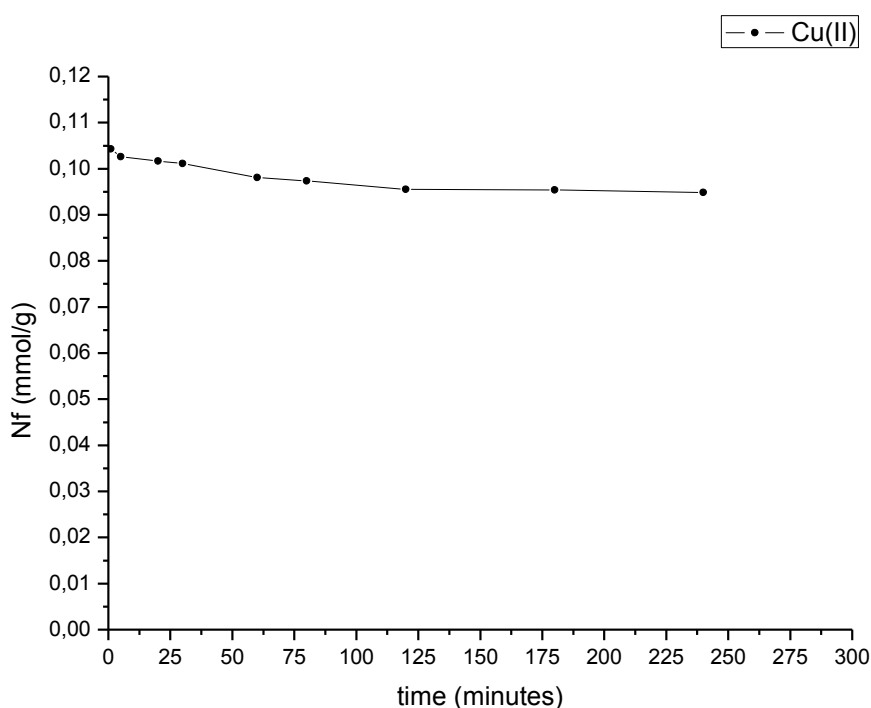


Fig. 6. Determinação do ponto de carga zero (pHPZC) da superfície das partículas do pó das folhas de caqui.

A partir do gráfico, temos o $pHPZC=5.098$ para o pó das folhas de caqui. Como já exposto, quando o meio apresenta valores de pH inferiores a 5.098, a superfície das partículas estará carregada positivamente, ao passo que, em valores de pH mais elevados, a superfície do adsorvente apresentará um balanço negativo de cargas. Uma vez que o $pHPZC$ é ligeiramente ácido, isto sugere uma predominância de grupos ácidos sobre a superfície do material, em comparação com grupos básicos (Jorgetto et al., 2015).

3.3. Experimentos de adsorção em batelada

A partir dos experimentos de cinética, foi possível determinar o tempo mínimo de contato dinâmico requerido para que o material atinja o equilíbrio com a solução metálica. Como pode ser observado na Fig. 7, o material apresenta uma cinética rápida, e o equilíbrio de adsorção é atingido em torno de 1 minuto para o $Cu(II)$ e 5 minutos para o $Cd(II)$. Isto indica que a estrutura das folhas de caqui fornece alta acessibilidade para as espécies metálicas serem coordenadas aos seus sítios de adsorção. É importante ressaltar que a rápida cinética para um adsorvente é altamente desejável, fazendo com que o material em questão seja muito atraente para finalidades analíticas e de descontaminação.



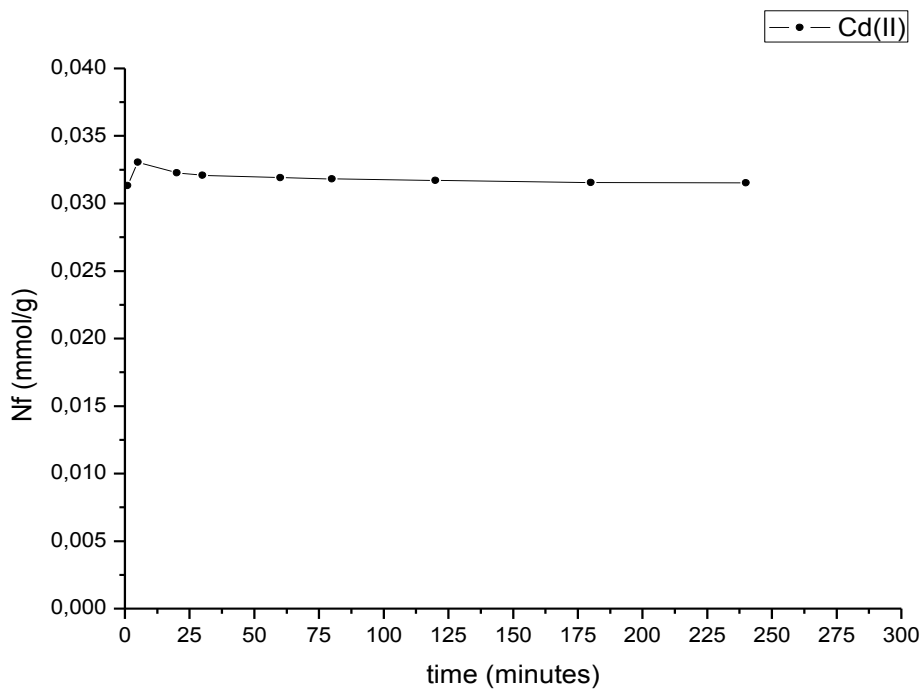


Fig. 7. Isotermas de adsorção (estudo cinético) do Cu(II) e Cd(II) em soluções aquosas, à temperatura ambiente (25°C).

De acordo com a literatura, é incorreta a utilização de equações cinéticas simples, como os modelos de primeira e segunda ordem, para descrever o processo de adsorção em superfícies heterogêneas, devido ao fato que os fenômenos de transporte e as reações químicas nestas superfícies são, experimentalmente, indissociáveis (Ho e Mckay, 1999). Desta forma, os dados cinéticos experimentais obtidos para o Cu(II) e o Cd(II) foram aplicados ao modelo cinético linear de pseudo-segunda ordem. Este modelo implica que o processo de extração metálica ocorre via coordenação covalente através do compartilhamento de pares eletrônicos livres de átomos presentes na superfície do adsorvente. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem, na sua forma linearizada, é representado pela equação (2):

$$\frac{t}{N_{ft}} = \frac{1}{KN_f^2} + \frac{1}{N_f} t \quad (2)$$

onde N_{ft} representa a capacidade de adsorção em função do tempo (mmol.g^{-1}); N_f corresponde à capacidade de adsorção em equilíbrio (mmol.g^{-1}); K é a constante cinética de pseudo-segunda ordem ($\text{g.mmol}^{-1}.\text{min}^{-1}$), e t é o tempo de contato em cada experimento (minutos). A partir dos dados experimentais plotados (t/N_{ft} x t) neste modelo, geraram-se as isotermas cinéticas linearizadas para as espécies metálicas estudadas, conforme a Fig. 8.

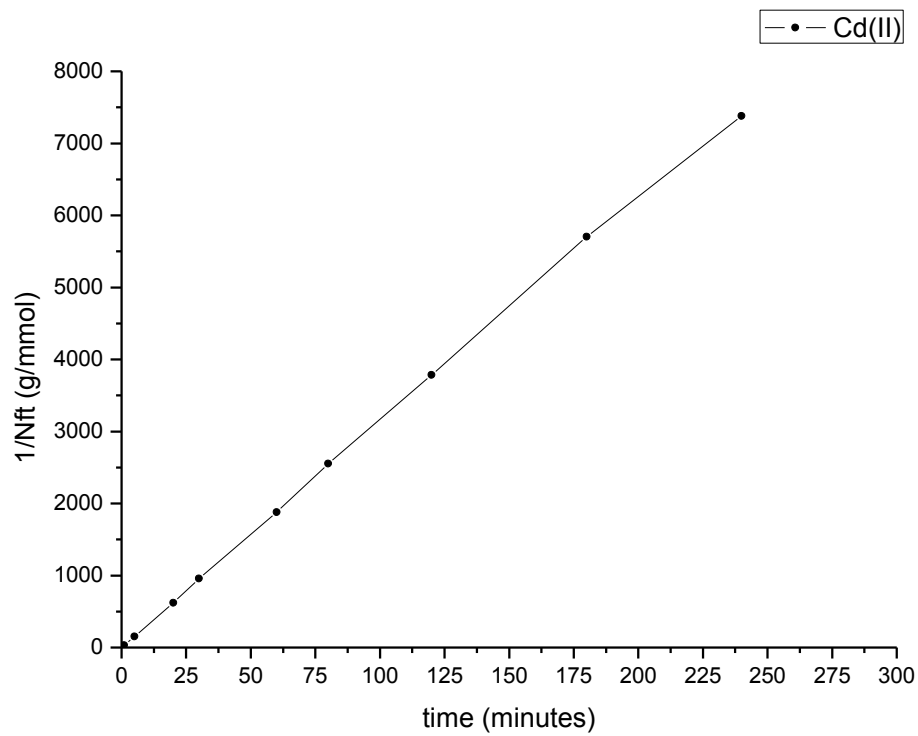
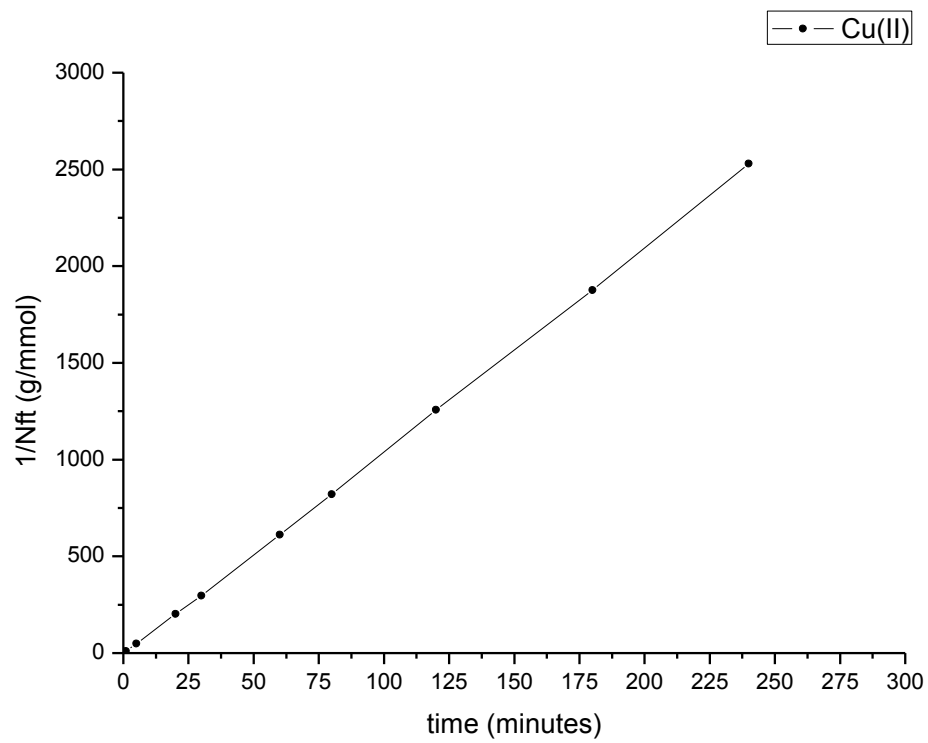


Fig. 8. Aplicação dos dados experimentais ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem e a forma linearizada das isotermas de adsorção do Cu(II) e Cd(II), em meio aquoso.

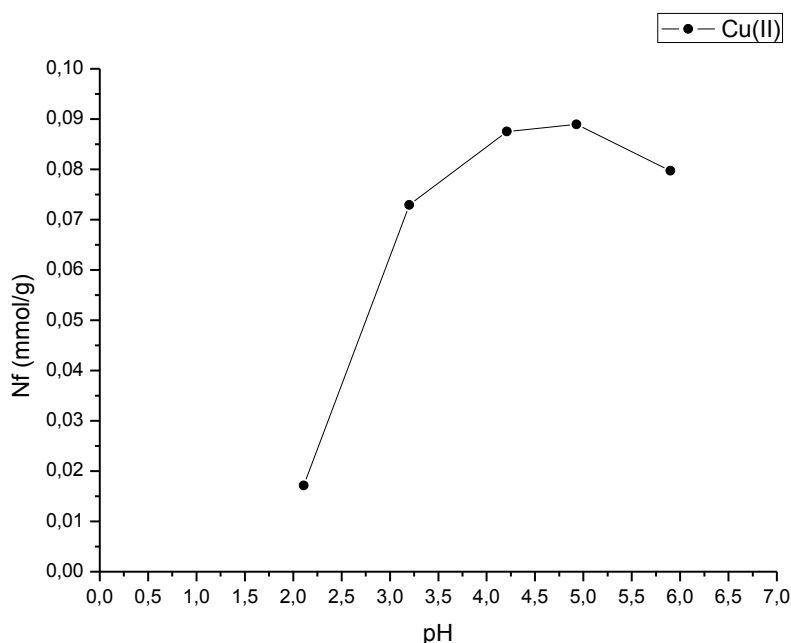
Podemos observar uma grande conformidade entre os dados experimentais e o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, o que é evidenciado pelos elevados coeficientes de correlação linear obtidos ($r^2=0.9999$ para o Cu(II) e $r^2=0.9996$ para o Cd(II)). Outro fator que atesta a boa concordância com este modelo é a similaridade dos valores de capacidade de adsorção (N_f) experimentais (observados quando as isotermas cinéticas atingem um ponto máximo), com os valores calculados (obtidos a partir do modelo matemático), como mostra a Tabela 1.

Tabela 1. Valores de capacidade máxima de adsorção dos ensaios cinéticos.

	N_f experimental	N_f calculado
Cu(II)	0.1042mmol.g⁻¹ (6.6277mg.g⁻¹) *	0.0948mmol.g⁻¹
Cd(II)	0.0330mmol.g⁻¹ (3.7146mg.g⁻¹) *	0.0321mmol.g⁻¹

* Os valores entre parênteses se referem à capacidade de adsorção em mg do metal por grama de adsorvente seco

As equações de reta obtidas para o Cu(II) e o Cd(II), considerando uma equação do tipo $y=Bx \pm A$, foram: $y=10,539x - 11,566$ e $y=31,062x + 22,330$, respectivamente, onde $y=t/N_{ft}$ e $x=t$. O coeficiente angular das retas (B) é dado por $1/N_f$. As constantes cinéticas de pseudo-segunda ordem para o cobre e o cádmio são $K_{Cu(II)}$: -9,6031 e $K_{Cd(II)}$: 43,208. A influência do pH relacionada ao processo de adsorção dos íons Cu(II) e Cd(II) foi investigada em soluções com valores de pH entre 1.0 e 6.0, já que a concentração das espécies H^+ pode afetar o equilíbrio da reação em virtude da protonação dos sítios de adsorção. Valores de pH superiores a 6.0 não foram investigados devido ao risco de hidrólise dos cátions metálicos, o que poderia comprometer o processo de adsorção. Os dados obtidos foram representados graficamente na Fig. 9.



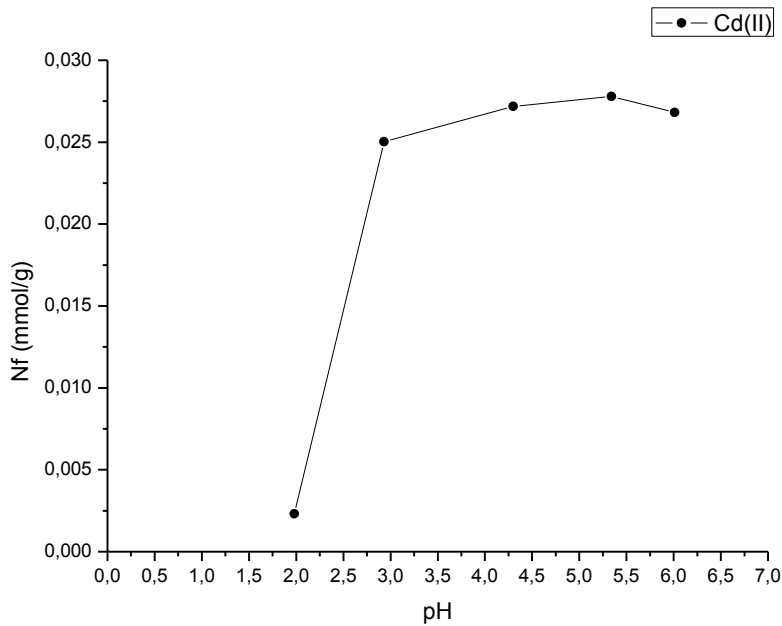


Fig. 9. Efeito do pH da solução na adsorção de Cu(II) e Cd(II) em meio aquoso, à temperatura ambiente (25°C).

Ambas as espécies metálicas apresentam as suas capacidades de adsorção muito reduzidas em valores de pH menores que 2.0, mas, à medida que o pH do meio aumenta, a adsorção torna-se mais efetiva. Platôs podem ser observados a partir de valores de pH em torno de 4.0 para o cobre e 3.0 para o cádmio, e ambas as espécies apresentam capacidades de adsorção ótimas em valores de pH em torno de 5.0 (N_f Cu(II): $0.0889\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$; N_f Cd(II): $0.0277\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$). Tal comportamento é comumente descrito em processos de adsorção. Em valores de pH mais baixos, a concentração de íons hidrônio (H_3O^+) é muito elevada e, desta forma, as espécies H^+ competem com os íons metálicos pelos sítios de adsorção, e geralmente vencem esta competição devido à sua maior concentração no meio. O raio dos íons H^+ também desempenha um importante papel em tal competição, uma vez que o seu tamanho reduzido dá a tais espécies uma maior mobilidade no meio. Este atributo fornece aos íons H^+ uma grande vantagem para alcançar os sítios de adsorção, em comparação com os íons metálicos de raios maiores, como o Cu^{2+} e o Cd^{2+} (Jorgetto et al., 2015). Ao final, a superfície do material estará carregada positivamente, levando à repulsão dos íons metálicos presentes no meio. Como consequência deste fenômeno, a adsorção metálica é fortemente comprometida em meios com pH baixo. À medida que o pH aumenta e se aproxima da neutralidade, tal efeito se torna cada vez menos intenso, uma vez que a concentração de íons hidrônio é reduzida o suficiente para permitir a adsorção dos íons metálicos, tornando-a mais efetiva. Assim sendo, o material pode ser aplicado na extração em fase sólida de Cu(II) e Cd(II) a partir de efluentes industriais, visto que o pH destes meios se encontra, em grande parte, dentro da faixa de melhor adsorção para as espécies metálicas avaliadas. Sob condições ótimas de pH e tempo de contato, um experimento para determinar a capacidade máxima de adsorção do material foi realizado

nas condições de saturação representadas nas isothermas da Fig. 10. O experimento foi executado em função das concentrações de Cu(II) e Cd(II), o que gerou um valor de capacidade de adsorção (N_f) para cada condição. A partir das concentrações de analito ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) e os respectivos valores de N_f , as isothermas de adsorção foram plotadas.

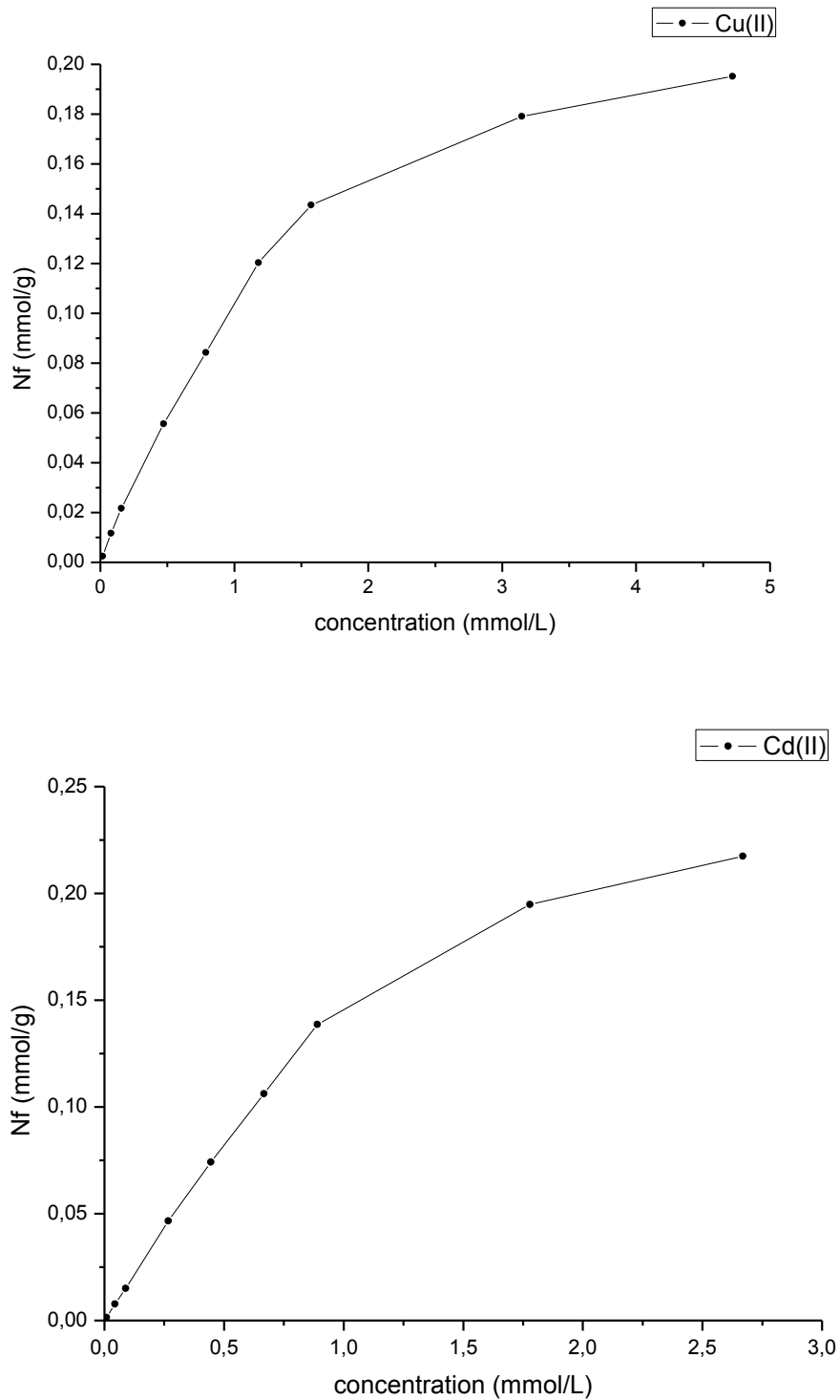


Fig. 10. Isothermas de adsorção (ensaio de concentrações do analito) do Cu(II) e Cd(II) a partir de soluções aquosas, à temperatura ambiente (25°C). Tempo de agitação: 120 minutos; massa de adsorvente utilizada: 10,0mg.

Como pode ser observado, os dados representados graficamente nos mostram um valor de capacidade máxima de adsorção em torno de 0.19 mmol.g^{-1} (12.072 mg.g^{-1} de adsorvente seco) para o Cu(II) e 0.21 mmol.g^{-1} (23.604 mg.g^{-1} de adsorvente seco) para o Cd(II). A fim de elucidar o processo de adsorção que ocorre no material, os dados experimentais das isotermas de concentração foram inseridos nos modelos linearizados de Langmuir e Freundlich. O modelo isotérmico de Langmuir descreve quantitativamente a formação de uma monocamada de adsorvato sobre a superfície de um adsorvente. Este modelo representa o equilíbrio da distribuição do adsorvato entre as fases sólida e líquida. A isoterma de Langmuir é amplamente empregada nos ensaios de bioadsorção de poluentes, a partir de soluções aquosas, com base nas seguintes hipóteses. (1) Monocamada de adsorção. (2) A adsorção ocorre em sítios específicos do adsorvente. (3) Uma vez que o adsorvato ocupe um sítio específico, este ficará indisponível durante o processo de adsorção. (4) A energia de adsorção é constante, e não depende do grau de ocupação dos sítios de adsorção. (5) O adsorvente tem uma capacidade finita de adsorção. (6) Todos os sítios de adsorção são idênticos e energeticamente equivalentes. (7) O adsorvente é estruturalmente homogêneo. (8) Não há interação, por meio de forças intermoleculares, entre uma molécula adsorvida e sítios de adsorção vizinhos ou moléculas adsorvidas adjacentes (Rangabhashiyam et al., 2014). Com base nestas suposições, a forma linear da isoterma de Langmuir é dada pela seguinte equação (Langmuir, 1916; Langmuir, 1932):

$$\frac{C_s}{N_f} = \frac{C_s}{N_s} + \frac{1}{N_s b} \quad (3)$$

nesta expressão, C_s é a concentração da solução em equilíbrio (mmol.L^{-1}); N_f é a concentração de íons metálicos adsorvidos sobre a superfície do material (mmol.g^{-1}); N_s é a quantidade máxima de íons metálicos adsorvidos por grama de adsorvente (mmol.g^{-1}), a qual está relacionada com o número de sítios de adsorção disponíveis; e b (L.mmol^{-1}) é uma constante que está relacionada à afinidade dos íons metálicos com a matriz sólida e à energia de adsorção. O modelo isotérmico de Freundlich é aplicável para a adsorção em superfícies heterogêneas, por conta da distribuição uniforme de energia e da reversibilidade do processo. Este modelo considera que a adsorção ocorre em multicamadas, com interação entre as moléculas adsorvidas (Rangabhashiyam et al., 2014). A forma linear da isoterma de Freundlich é dada pela seguinte equação (Freundlich, 1906):

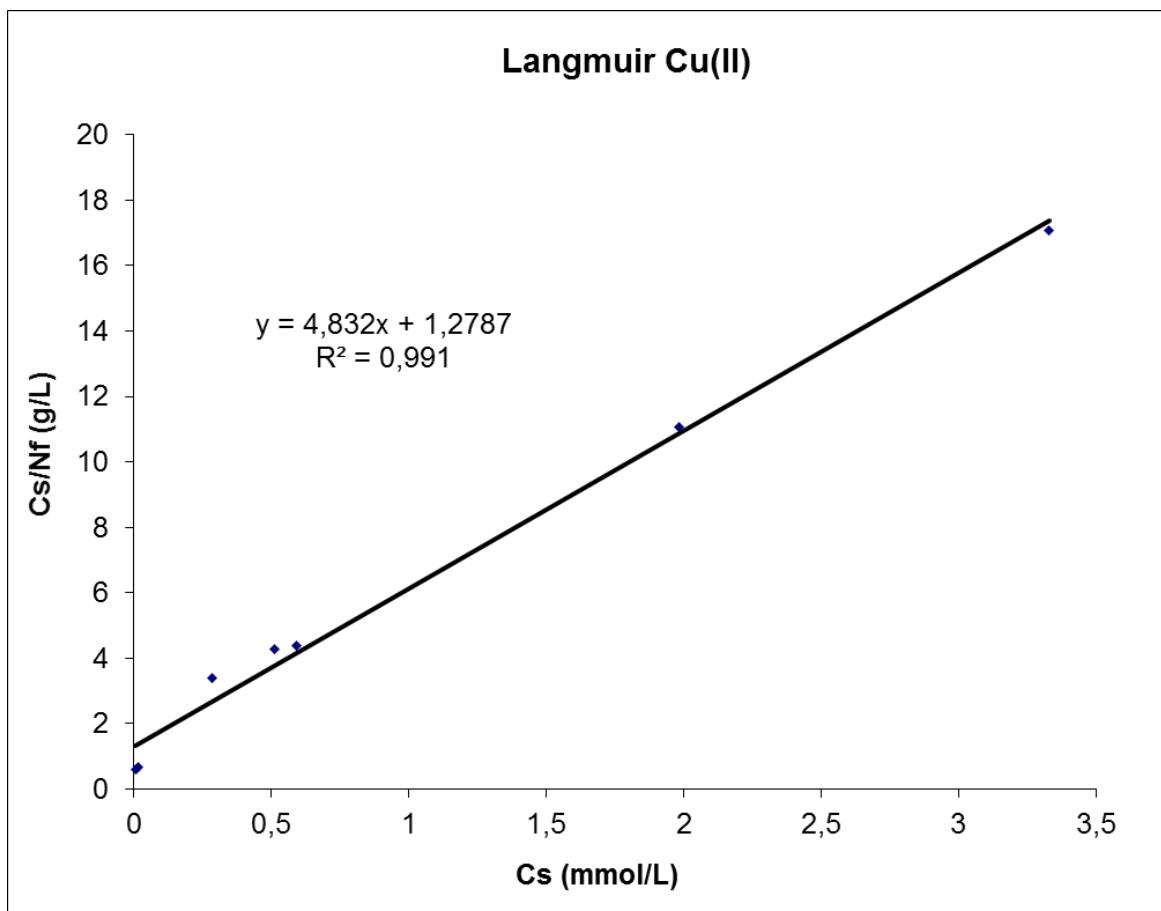
$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

onde C_e indica a concentração das espécies metálicas em equilíbrio (mmol.L^{-1}); q_e é a quantidade de íons metálicos adsorvida por grama de adsorvente, em equilíbrio (mmol.g^{-1}); k_f (mg.g^{-1}) é uma constante isotérmica relacionada à capacidade de adsorção e n é uma constante adimensional que descreve a intensidade do processo de adsorção. A partir dos valores de correlação linear (r^2) obtidos (Langmuir: 0.9910 e 0.9985 para o Cu(II) e o Cd(II), respectivamente; Freundlich: 0.9567 e 0.9046 para o Cu(II) e o Cd(II),

respectivamente), o modelo isotérmico linearizado de Langmuir se mostrou o mais adequado para ajustar os dados experimentais para ambas as espécies metálicas. Como constatado no gráfico $C_s \times N_f$, em função de C_s (Fig. 11), o modelo linear de Langmuir apresentou grande concordância com os dados de adsorção, demonstrada pelos altos coeficientes de correlação linear. Por meio desta linearização, as equações de reta ($y=Bx \pm A$) de melhor ajuste dos dados, 5 e 6, foram obtidas para o cobre e o cádmio, respectivamente:

$$y=4.8320x + 1.2787 \quad (5)$$

$$y=4.6563x + 0.1433 \quad (6)$$



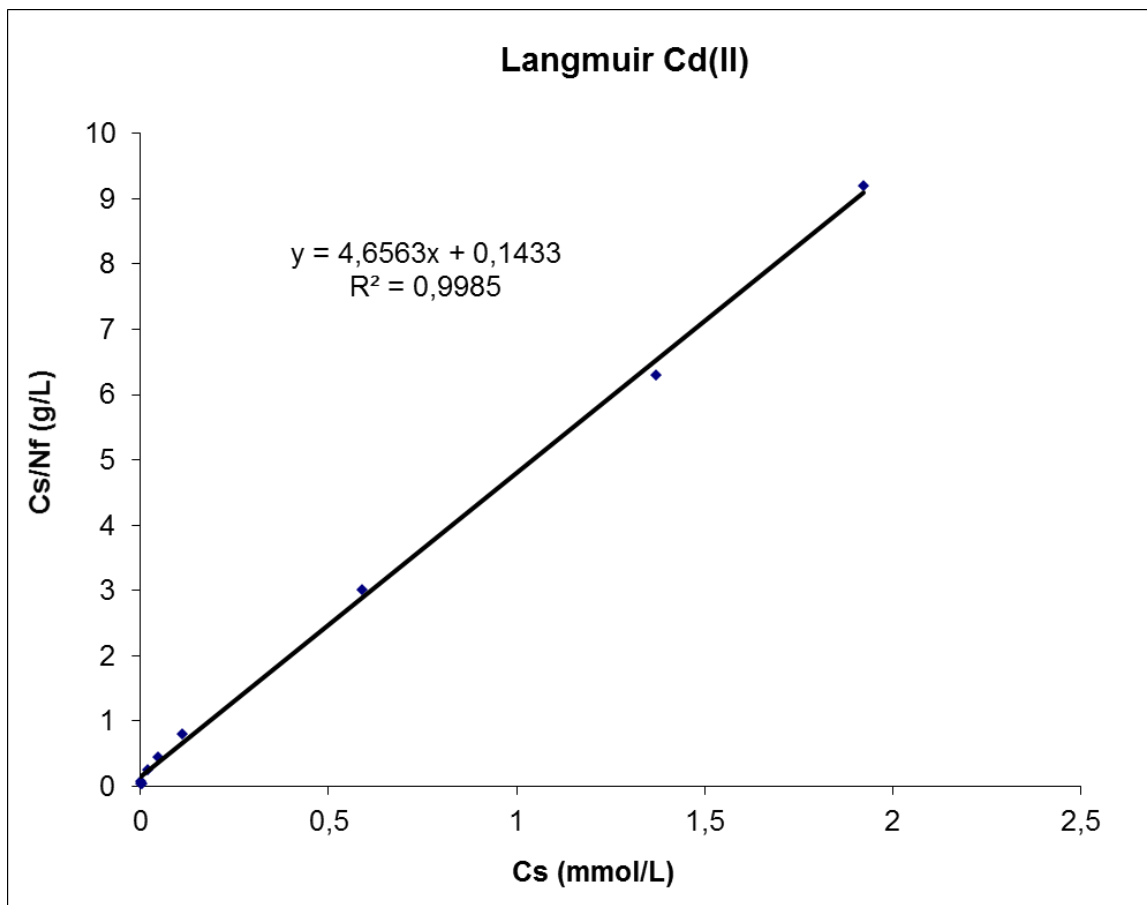


Fig. 11. Aplicação dos dados de adsorção do Cu(II) e Cd(II) ao modelo de Langmuir, e a forma linearizada das isotermas de adsorção, em meio aquoso.

Com base nestas equações ajustadas foi possível calcular a capacidade de adsorção máxima do material (N_s) para o Cu(II) e o Cd(II) a partir do coeficiente angular ($B=1/N_s$). Os valores de N_s obtidos para o cobre e o cádmio foram 0.2069mmol.g^{-1} (13.151mg.g^{-1} de adsorvente seco) e 0.2147mmol.g^{-1} (24.139mg.g^{-1} de adsorvente seco), respectivamente. Devido à similaridade destes valores de N_s , com os valores de N_f estabelecidos nas isotermas de adsorção (0.1951mmol.g^{-1} para o Cu(II) e 0.2174mmol.g^{-1} para o Cd(II)), podemos inferir que grande parte dos sítios de adsorção disponíveis na superfície do material foram utilizados na coordenação das espécies metálicas. Concentrações superiores a 400mg.L^{-1} não foram avaliadas porque soluções mais concentradas de cobre e cádmio são difíceis de serem preparadas em pH acima de 6.0, uma vez que o aumento das concentrações destas espécies metálicas leva a reações de hidrólise e à formação de precipitados. No caso onde os adsorventes naturais são aplicados em experimentos de extração em fase sólida, não é possível estabelecer uma conexão entre os conteúdos de nitrogênio e enxofre e a capacidade de adsorção, porque uma grande quantidade de átomos de N e S estão distribuídos na estrutura dos materiais, mas não estão acessíveis para a formação de ligações covalentes (Jorgetto et al., 2014). Uma interação esquemática entre as partículas do material e os íons metálicos está representada na Fig. 12.

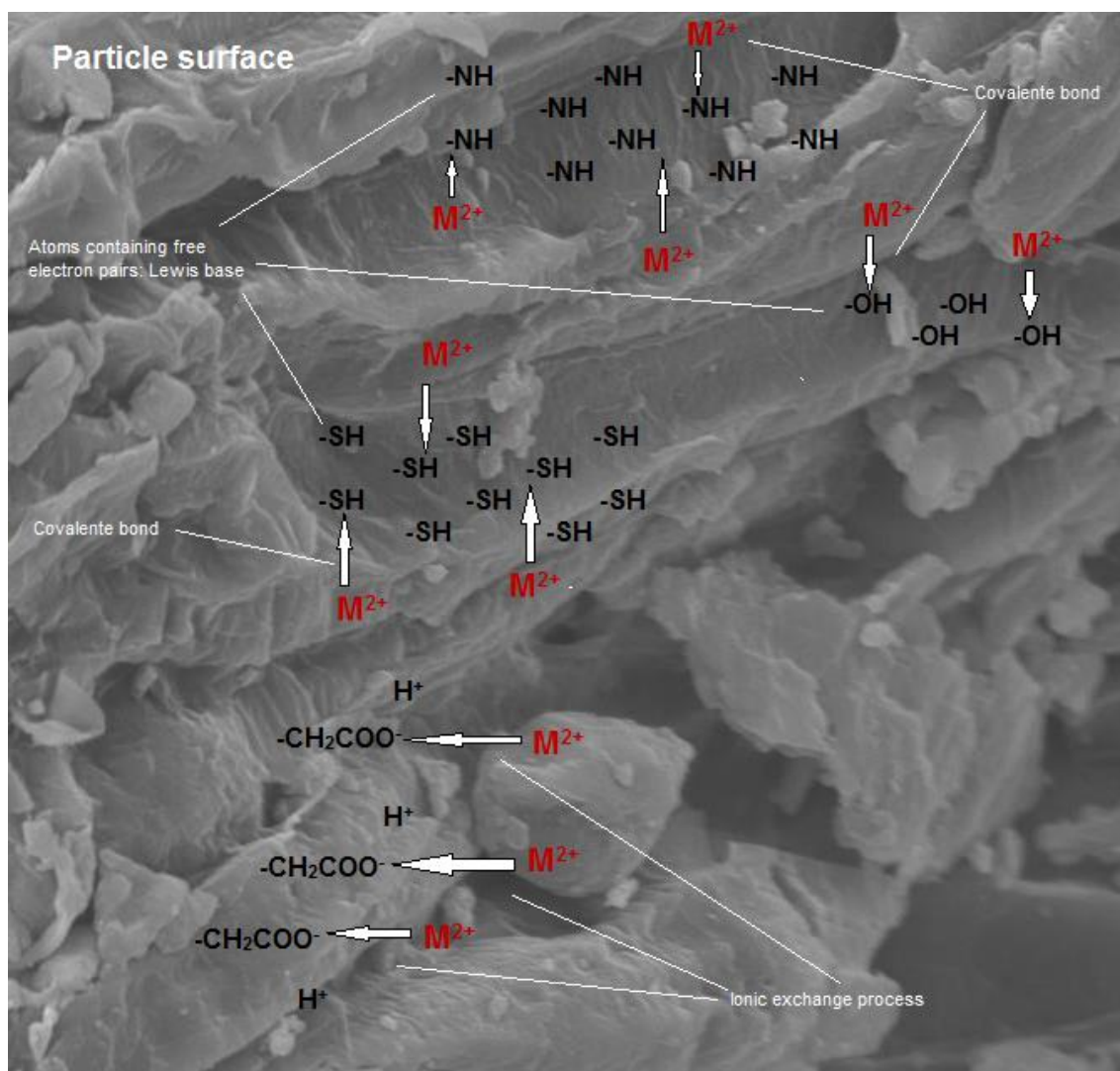


Fig. 12. Representação esquemática de possíveis interações entre os grupos funcionais das partículas do pó das folhas de caqui e cátions metálicos bivalentes (M^{2+}).

A fim de comparar o desempenho do pó das folhas de caqui, na bioadsorção de Cu(II) e Cd(II), com outros materiais bioadsorventes, a Tabela 2 foi construída.

Tabela 2. Comparação entre a capacidade máxima de adsorção do pó das folhas de caqui e outros materiais bioadsorventes, segundo o modelo linear de Langmuir.

Material	N_s (mg.g ⁻¹)		Reference
	Cu(II)	Cd(II)	
Pata-de-vaca leaves	15,122	8,450	Jorgetto et al., 2015
Corn leaf	5,655	7,980	Silva et al., 2015
Cassava root husks	8,895	-	Jorgetto et al., 2014
Cassava root husks	-	12,251	Jorgetto et al., 2013
Castor leaf	-	38,216	Martins et al., 2013
Chestnut bur	-	34,770	Kim et al., 2015
<i>Onosma bracteatum</i>	-	21,660	Rao et al., 2014
<i>Plukenetia volubilis</i> shell	9,699	-	Kumar et al., 2016
Pine cone shell	6,808	-	Martín-Lara et al., 2016
Neem bark	-	25,570	Naiya et al., 2009
<i>Arundo donax</i> leaves	-	27,90	Ammari, 2014
<i>Desmotachya bipinnata</i> leaves	-	15,220	Pandey et al., 2015

<i>Bambusa arundinacea</i> leaves	-	19,70	Pandey et al., 2015
Coffee grounds	-	15,650	Azouaou et al., 2010
<i>Hevea brasiliensis</i> leaves	14,970	-	Ngah et al., 2008
Barley straw	4,640	-	Pehlivan et al., 2009
Wheat straw	11,437	14,612	Dang et al., 2009
Eucalyptus bark	-	14,530	Ghodbane et al., 2008
Mungbean husk	-	35,410	Saeed et al., 2009
Dried cactus cladodes	-	30,420	Barka et al., 2013
Sunflower waste	-	23,60	Jain et al., 2013
Grape stalks	-	24,390	Escudero et al., 2013
<i>Daucus carota</i> residues	8,877	-	Güzel et al., 2008
Maple wood	9,510	-	Rahman and Islam, 2009
<i>Areca catechu</i> heartwood	-	10,660	Chakravarty et al., 2010
Agave bagasse	-	13,270	Velazquez-Jimenez et al., 2013
<i>Diplotaxis harra</i>	-	25,240	Tounsadi et al., 2015
<i>Glebionis coronaria</i>	-	18,310	Tounsadi et al., 2015
Cashew nut shell	-	11,233	Coelho et al., 2014
<i>Pinus elliotii</i> bark	-	6,301	Strey et al., 2013
Marula seed husk	10,20	-	Moyo et al., 2015
Banana peel	20,97	-	Castro et al., 2011
Sugarcane bagasse	9,48	-	Liu et al., 2012
Watermelon rind	5,73	-	Liu et al., 2012
Lentil shells	9,588	-	Aydin et al., 2008
Gooseberry fruit	9,516	-	Rao and Ikram, 2011
Orange peel	13,70	15,270	Lasheen et al., 2012
Groundnut husk	9,26	-	Ahmad and Haseeb, 2015
Walnut hull	4,035	-	Wang et al., 2009
Rice straw	-	13,899	Ding et al., 2012
Olive stone	-	11,720	Alslaibi et al., 2013
Sorghum stalk	13,320	-	Dong et al., 2013
Apple pomace	-	4,45	Chand et al., 2014
Coconut shell	19,888	-	Singha and Das, 2013
Hyacinth roots	21,795	-	Singha and Das, 2013
Rice bran	20,977	-	Singha and Das, 2013
Corn cob	15,058	-	Vafakhah et al., 2014
<i>Acidosasa edulis</i> shoot shell	2,505	-	Hu et al., 2015
<i>Lonicera japonica</i> flowers	26,320	-	Lingamdinne et al., 2015
<i>Cinnamomum camphora</i> leaves	17,870	-	Chen et al., 2010
Pomelo peel	19,70	-	Tasaso, 2014
Papaya seeds	17,290	-	Garba et al., 2016
Bamboo charcoal	-	12,08	Wang et al., 2010
<i>Garcinia mangostana</i> fruit shell	-	3,150	Zein et al., 2010
Persimmon leaves	13,151	24,139	This study

Além da sua capacidade de adsorção, semelhante à de outros biomateriais, as folhas de caquizeiro necessitam de um tratamento muito simples antes da sua aplicação na extração em fase sólida. Isto leva a baixos custos e está em conformidade com os princípios da química verde, já que a produção deste adsorvente não gera qualquer tipo de resíduo tóxico e é oriunda de fonte renovável, podendo ser utilizado para fins ambientais.

4. CONCLUSÃO

As folhas de caqui se apresentam como uma alternativa potencial de adsorvente de baixo custo para a remoção de metais tóxicos de meios aquosos. O material é muito abundante e pode ser facilmente transformado em um fino pó por meio de processos simples. O procedimento de trituração e pulverização das folhas e o fracionamento das partículas permitiu a obtenção de um material uniforme e poroso, e que não requer modificações, podendo ser prontamente aplicado na remediação de espécies metálicas a partir de soluções aquosas. A caracterização do pó das folhas revelou a existência de grupos funcionais que se comportam como bases de Lewis, o que é determinante na capacidade de quimissorção dos íons Cu(II) e Cd(II). O material apresentou uma rápida cinética e o pH ótimo para a adsorção dos íons metálicos foi observado em torno de 5.0. Após a linearização dos dados, de acordo com a equação de Langmuir, a capacidade máxima de adsorção das folhas de caqui foi similar à de outros biossorventes. Essas propriedades são muito adequadas para efetuar a extração em fase sólida de metais pesados em águas residuais.

REFERÊNCIAS

- Ahmad, R., Haseeb, S., 2015. Absorptive removal of Pb²⁺, Cu²⁺ and Ni²⁺ from the aqueous solution by using groundnut husk modified with Guar Gum (GG): Kinetic and thermodynamic studies. *Groundwater Sustain. Dev.* 1, 41-49.
- Alcântara, I.L., Roldan, P.S., Castro, G.R., Moraes, F.V., Silva, F.A., Padilha, C.F., Oliveira, J.D., Padilha, P.M., 2004. Determination of cadmium in river water samples by flame AAS after on-line preconcentration in mini-column packed with 2-aminothiazole-modified silica gel. *Anal. Sci.* 20(7), 1029-1032.
- Alslaibi, T.M., Abustan, I., Ahmad, M.A., Foul, A.A., 2013. Cadmium removal from aqueous solution using microwaved olive stone activated carbon. *J. Environ. Chem. Eng.* 1, 589-599.
- Ammari, T.G., 2014. Utilization of a natural ecosystem bio-waste; leaves of *Arundo donax* reed, as a raw material of low-cost eco-biosorbent for cadmium removal from aqueous phase. *Ecol. Eng.* 71, 466-473.
- Aydin, H., Bulut, Y., Yerlikaya, Ç., 2008. Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents. *J. Environ. Manage.* 87, 37-45.

Azouaou, N., Sadaoui, Z., Djaafri, A., Mokaddem, H., 2010. Adsorption of cadmium from aqueous solution onto untreated coffee grounds: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. J. Hazard. Mater. 184, 126-134.

Babel, S., 2003. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. J. Hazard. Mater. 97, 219-243.

Baird, C., Cann, M., 2011. Química Ambiental, fourth ed., Bookman, Porto Alegre, 844p.

Barka, N., Abdennouri, M., El Makhfouk, M., Qourzal, S., 2013. Biosorption characteristics of cadmium and lead onto eco-friendly dried cactus (*Opuntia ficus indica*) cladodes. J. Environ. Chem. Eng. 1, 200-207.

Carneiro, P.A., Umbuzeiro, G.A., Oliveira, D.P., Zanoni, M.V.B., 2010. Assessment of water contamination caused by a mutagenic textile effluent/dyehouse bearing disperse dyes. J. Hazard. Mater. 174, 689-699.

Castro, R.S.D., Caetano, L., Ferreira, G., Padilha, P.M., Saeki, M.J., Zara, L.F., Martines, M.A.U., Castro, G.R., 2011. Banana peel applied to the solid phase extraction of copper and lead from river water: preconcentration of metal ions with a fruit waste. Ind. Eng. Chem. Res. 50, 3446-3451.

Chakravarty, P., Sarma, N.S., Sarma, H.P., 2010. Biosorption of cadmium(II) from aqueous solution using heartwood powder of *Areca catechu*. Chem. Eng. J. 162, 949-955.

Chand, P., Shil, A.K., Sharma, M., Pakade, Y.B., 2014. Improved adsorption of cadmium ions from aqueous solution using chemically modified apple pomace: Mechanism, kinetics, and thermodynamics. Int. Biodeter. Biodegr. 90, 8-16.

Chen, H., Dai, G., Zhao, J., Zhong, A., Wu, J., Yan, H., 2010. Removal of copper(II) ions by a biosorbent—*Cinnamomum camphora* leaves powder. J. Hazard. Mater. 177, 228-236.

Coelho, G.F., Gonçalves Jr, A.C., Tarley, C.R.T., Casarin, J., Nacke, H., Francziskowski, M.A., 2014. Removal of metal ions Cd (II), Pb (II), and Cr (III) from water by the cashew nut shell *Anacardium occidentale* L. Ecol. Eng. 73, 514-525.

Dang, V.B.H., Doan, H.D., Dang-Vu, T., Lohi, A., 2009. Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium(II) and copper(II) ions by wheat straw. Bioresource Technol. 100, 211-219.

Diaz, J.P., Navarro, M., Lopez, H., Lopez, M.C., 1996. Selenium (IV) and (VI) levels in potable, irrigation and waste waters from an industrial zone in southeastern Spain. Sci. Total Environ. 186, 231-236.

Ding, Y., Jing, D., Gong, H., Zhou, L., Yang, X., 2012. Biosorption of aquatic cadmium(II) by unmodified rice straw. *Bioresource Technol.* 114, 20-25.

Dong, J., Hu, J., Wang, J., 2013. Radiation-induced grafting of sweet sorghum stalk for copper(II) removal from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* 262, 845-852.

Escudero, C., Poch, J., Villaescusa, I., 2013. Modelling of breakthrough curves of single and binary mixtures of Cu(II), Cd(II), Ni(II) and Pb(II) sorption onto grape stalks waste. *Chem. Eng. J.* 217, 129-138.

Ferreira, G., Caetano, L., Castro, R.S.D., Padilha, P.M., Castro, G.R., 2011. Synthesis, characterization, and application of modified silica in the removal and preconcentration of lead ions from natural river water. *Clean Technol. Envir.* 13(2), 397-402.

Filho, E.C.S., Lima, L.C.B., Silva, F.C., Souza, K.S., Fonseca, M.G., Santana, S.A.A., 2013. Immobilization of ethylene sulfide in aminated cellulose for removal of the divalent cations. *Carbohydr. Polym.* 92(2), 1203-1210.

Freundlich, H.M.F., 1906. About the adsorption in solution. *Z. Phys. Chem.* 57, 385-471.

Gabalton, C., Marzal, P., Ferrer, J., Seco, A., 1996. Single and competitive adsorption of Cd and Zn onto a granular activated carbon. *Water Res.* 30, 3050-3060.

Garba, Z.N., Bello, I., Galadima, A., Lawal, A.Y., 2016. Optimization of adsorption conditions using central composite design for the removal of copper (II) and lead (II) by defatted papaya seed. *Karbala Int. J. Modern Sci.* 2, 20-28.

Ghodbane, I., Nouri, L., Hamdaoui, O., Chiha, M., 2008. Kinetic and equilibrium study for the sorption of cadmium(II) ions from aqueous phase by eucalyptus bark. *J. Hazard. Mater.* 152, 148-158.

Gönen, F., Serin, D.S., 2012. Adsorption study on orange peel: removal of Ni(II) ions from aqueous solution. *Afr. J. Biotechnol.* 11, 1250-1258.

Gonzales, M.H., Araújo, G.C.L., Pelizaro, C.B., Menezes, E.A., Lemos, S.G., Souza, G.B., Nogueira, A.R.A., 2008. Coconut coir as biosorbent for Cr(VI) removal from laboratory wastewater. *J. Hazard. Mater.* 159, 252-256.

Gundogdu, A., Ozdes, D., Duran, C., Bulut, V.N., Soylak, M., Senturk, H.B., 2009. Biosorption of Pb(II) ions from aqueous solution by pine bark (*Pinus brutia* Ten.). *Chem. Eng. J.* 153, 62-69.

Gurgel, L.V.A., Gil, L.F., 2009. Adsorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) from aqueous single metal solutions by succinylated twice-mercerized sugarcane bagasse functionalized with triethylenetetramine. *Water Res.* 43, 4479-4488.

Güzel, F., Yakut, H., Topal, G., 2008. Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Mn(II), Co(II), Ni(II) and Cu(II) from aqueous solution by black carrot (*Daucus carota* L.) residues. *J. Hazard. Mater.* 153, 1275-1287.

Hajiaghababaei, L., Tajmiri, T., Badiei, A., Ganjali, M.R., Khaniani, E., Ziarani, G.M., 2013. Heavy metals determination in water and food samples after preconcentration by a new nanoporous adsorbent. *Food Chem.* 141(3), 1916-1922.

Ho, Y.S., McKay, G., 1999. Pseudo-second order for the sorption process. *Process Biochem.* 34, 451-465.

Hossain, M.A., Ngo, H.H., Guo, W.S., Setiadi, T., 2012. Adsorption and desorption of copper(II) ions onto garden grass. *Bioresource Technol.* 121, 386-395.

Hu, H., Zhang, J., Lu, K., Tian, Y., 2015. Characterization of *Acidosasa edulis* shoot shell and its biosorption of copper ions from aqueous solution. *J. Environ. Chem. Eng.* 3, 357-364.

Jain, M., Garg, V.K., Kadirvelu, K., 2013. Cadmium(II) sorption and desorption in a fixed bed column using sunflower waste carbon calcium-alginate beads. *Bioresource Technol.* 129, 242-248.

Johnson, P.D., Watson, M.A., Brown, J., Jefcoat, I.A., 2002. Peanut hull pellets as a single use sorbent for the capture of Cu(II) from wastewater. *Waste Manage.* 22, 471-480.

Jorgetto, A.O., Silva, A.C.P., Cavecci, B., Barbosa, R.C., Utrera, M.A., Castro, G.R., 2013. Cassava Root Husks as a Sorbent Material for the Uptake and Pre-concentration of Cadmium(II) from Aqueous Media. *Orbital: Electron. J. Chem.* 5(3), 206-212.

Jorgetto, A.O., Silva, A.C.P., Wondracek, M.H.P., Silva, R.I.V., Velini, E.D., Saeki, M.J., Pedrosa, V.A., Castro, G.R., 2015. Multilayer adsorption of Cu(II) and Cd(II) over Brazilian Orchid Tree (*Pata-de-vaca*) and its adsorptive properties. *Appl. Surf. Sci.* 345, 81-89.

Jorgetto, A.O., Silva, R.I.V., Longo, M.M., Saeki, M.J., Padilha, P.M., Padilha, M.A.U., Rocha, B.P., Castro, G.R., 2013. Incorporation of dithiooxamide as a complexing agent into cellulose for the removal and preconcentration of Cu(II) and Cd(II) ions from natural water samples. *Appl. Surf. Sci.* 264(1), 368-374.

Jorgetto, A.O, Silva, R.I.V., Saeki, M.J., Barbosa, R.C., Martines, M.A.U., Jorge, S.M.A., Silva, A.C.P., Schneider, J.F., Castro, G.R., 2014. Cassava root husks powder as green adsorbent for the removal of Cu(II) from natural river water. Appl. Surf. Sci. 288, 356-362.

Ke, C.H., Wang, W.X., 2001. Bioaccumulation of Cd, Se, and Zn in an estuarine oyster (*Crassostrea rivularis*) and a coastal oyster (*Saccostrea glomerata*). Aquat. Toxicol. 56(1), 33-51.

Kim, N., Park, M., Park, D., 2015. A new efficient forest biowaste as biosorbent for removal of cationic heavy metals. Bioresource Technol. 175, 629-632.

Kobyas, M., 2004. Adsorption, kinetic and equilibrium studies of Cr(VI) by hazelnut shell activated carbon. Adsorpt. Sci. Technol. 22, 51-64.

Kumar, B., Smita, K., Sánchez, E., Stael, C., Cumbal, L., 2016. Andean Sacha inchi (*Plukenetia volubilis* L.) shell biomass as new biosorbents for Pb²⁺ and Cu²⁺ ions. Ecol. Eng. 93, 152-158.

Langmuir, I., 1916. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. J. Am. Chem. Soc. 38(11), 2221-2295.

Langmuir, I., 1932. Vapor pressures, evaporation, condensation and adsorption. J. Am. Chem. Soc. 54, 2798-2832.

Lasheen, M.R., Ammar, N.S., Ibrahim, H.S., 2012. Adsorption/desorption of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) using chemically modified orange peel: Equilibrium and kinetic studies. Solid State Sci. 14, 202-210.

Lingamdinne, L.P., Yang, J.K., Chang, Y.Y., Koduru, J.R., 2015. Low-cost magnetized *Lonicera japonica* flower biomass for the sorption removal of heavy metals. Hydrometallurgy. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.10.022>.

Liu, C., Ngo, H.H., Guo, W., Tung, K.L., 2012. Optimal conditions for preparation of banana peels, sugarcane bagasse and watermelon rind in removing copper from water. Bioresource Technol. 119, 349-354.

Liu, C.C., Wang, M.K., Li, Y.S., 2005. Removal of nickel from aqueous solution using wine processing waste sludge. J. Ind. Eng. Chem. 44, 1438-1445.

Madrakian, T., Zolfigol, M.A., Solgi, M., 2008. Solid-phase extraction method for preconcentration of trace amounts of some metal ions in environmental samples using silica gel modified by 2,4,6-trimorpholino-1,3,5-triazin. J. Hazard. Mater. 160(2-3), 468-472.

Mahmoud, M.E., Hafez, O.F., Alrefaay, A., Osman, M.M., 2010. Performance evaluation of hybrid inorganic/organic adsorbents in removal and preconcentration of heavy metals from drinking and industrial waste water. *Desalination*. 253(1-3), 9-15.

Manahan, S.E., 1997. *Environmental Science and Technology*, Lewis Publishers, Boca Raton.

Manahan, S.E., 2000. *Environmental Science and Technology*, CRC Press, Boca Raton.

Martín-Lara, M.A., Blázquez, G., Calero, M., Almendros, A.I., Ronda, A., 2016. Binary biosorption of copper and lead onto pine cone shell in batch reactors and in fixed bed columns. *Int. J. Miner. Process.* 148, 72-82.

Martins, A.E., Pereira, M.S., Jorgetto, A.O., Martines, M.A.U., Silva, R.I.V., Saeki, M.J., Castro, G.R., 2013. The reactive surface of Castor leaf [*Ricinus communis* L.] powder as a green adsorbent for the removal of heavy metals from natural river water. *Appl. Surf. Sci.* 276, 24-30.

Mellah, A., Chegrouche, S., Barkat, M., 2006. The removal of uranium (VI) from aqueous solutions onto activated carbon: kinetic and thermodynamic investigations. *J. Colloid Interf. Sci.* 296, 434-441.

Minello, M.C.S., Paço, A.L., Martines, M.A.U., Caetano, L., Santos, A., Padilha, P.M., Castro, G.R., 2009. Sediment grain size distribution and heavy metals determination in a dam on the Parana River at Ilha Solteira, Brazil. *J. Environ. Sci. Health A.* 44, 861-865.

Mohan, D., Singh, K.P., 2002. Single and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse - an agricultural waste. *Water Res.* 36, 2304-2318.

Moyo, M., Guyo, U., Mawenyiyo, G., Zinyama, M.P., Nyamunda, B.C., 2015. Marula seed husk (*Sclerocarya birrea*) biomass as a low cost biosorbent for removal of Pb(II) and Cu(II) from aqueous solution. *J. Ind. Eng. Chem.* 27, 126-132.

Naiya, T.K., Bhattacharya, A.K., Das, S.K., 2008. Removal of Cd(II) from aqueous solutions using clarified sludge. *J. Colloid Interf. Sci.* 325, 48-56.

Naiya, T.K., Bhattacharya, A.K., Das, S.K., 2009. Adsorptive removal of Cd(II) ions from aqueous solutions by rice husk ash. *Environ. Prog. Sustain.* 28(4), 535-546.

Naiya, T.K., Chowdhury, P., Bhattacharya, A.K., Das, S.K., 2009. Saw dust and neem bark as low-cost natural biosorbent for adsorptive removal of Zn(II) and Cd(II) ions from aqueous solutions. Chem. Eng. J. 148, 68-79.

Ngah, W.S.W., Hanafiah, M.A.K.M., 2008. Biosorption of copper ions from dilute aqueous solutions on base treated rubber (*Hevea brasiliensis*) leaves powder: kinetics, isotherm, and biosorption mechanisms. J. Environ. Sci. 20, 1168-1176.

Pandey, R., Prasad, R.L., Ansari, N.G., Murthy, R.C., 2015. Utilization of NaOH modified *Desmostachya bipinnata* (Kush grass) leaves and *Bambusa arundinacea* (bamboo) leaves for Cd(II) removal from aqueous solution. J. Environ. Chem. Eng. 3, 593-602.

Pehlivan, E., Altun, T., Parlayıcı, S., 2009. Utilization of barley straws as biosorbents for Cu²⁺ and Pb²⁺ ions. J. Hazard. Mater. 164, 982-986.

Peng, X.W., Zhong, L.X., Ren, J.L., Sun, R.C., 2012. Highly effective adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by macroporous Xylan-rich hemicelluloses based hydrogel. J. Agr. Food Chem. 60, 3909-3916.

Prado, A.G.S., Pescara, I.C., Evangelista, S.M., Holanda, M.S., Andrade, R.D., Suarez, P.A.Z., Zara, L.F., 2011. Adsorption and preconcentration of divalent metal ions in fossil fuels and biofuels: Gasoline, diesel, biodiesel, diesel-like and ethanol by using chitosan microspheres and thermodynamic approach. Talanta. 84(3), 759-765.

Rahman, M.S., Islam, M.R., 2009. Effects of pH on isotherms modeling for Cu(II) ions adsorption using maple wood sawdust. Chem. Eng. J. 149, 273-280.

Rangabhashiyam, S., Anu, N., Giri Nandagopal, M.S., Selvaraju, N., 2014. Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts. J. Environ. Chem. Eng. 2, 398-414.

Rao, R.A.K., Ikram, S., 2011. Sorption studies of Cu(II) on gooseberry fruit (*Emblica officinalis*) and its removal from electroplating wastewater. Desalination. 277, 390-398.

Rao, R.A.K., Ikram, S., Uddin, M.K., 2014. Removal of Cd(II) from aqueous solution by exploring the biosorption characteristics of gaozaban (*Onosma bracteatum*). J. Environ. Chem. Eng. 2, 1155-1164.

Reeve, R.N., 2002. Introduction to Environmental Analysis, John Wiley & Sons LTD, Chichester

Ribeiro, C.M.R., Souza, N.A., 2007. General scheme for elucidating the structure of organic compounds using spectroscopic and spectrometric methods. Quim. Nova. 30(4), 1026-1031.

Ryu, S., Furihata, K., Koda, M., Wei, F., Miyakawa, T., Tanokura, M., 2016. NMR-based analysis of the chemical composition of Japanese persimmon aqueous extracts. *Magn. Reson. Chem.* 54, 213-221.

Saeed, A., Iqbal, M., Höll, H.W., 2009. Kinetics equilibrium and mechanism of Cd²⁺ removal from aqueous solution by mungbean husk. *J. Hazard. Mater.* 168, 1467-1475.

Silva, A.C.P., Jorgetto, A.O., Wondracek, M.H.P., Saeki, M.J., Schneider, J.F., Pedrosa, V.A., Martines, M.A.U., Castro, G.R., 2015. Characterization of corn (*Zea mays*) leaf powder and its adsorption properties regarding Cu(II) and Cd(II) from aqueous samples. *BioResources.* 10(1), 1099-1114.

Singha, B., Das, S.K., 2013. Adsorptive removal of Cu(II) from aqueous solution and industrial effluent using natural/agricultural wastes. *Colloid Surface B.* 107, 97-106.

Souza, E.J., Cristante, V.M., Padilha, P.M., Jorge, S.M.A., Martines, M.A.U., Silva, R.I.V., Carmo, D.R., Castro, G.R., 2011. Attachment of 2,2-bipyridine onto a silica gel for application as a sequestering agent for copper, cadmium and lead ions from an aqueous medium. *Pol. J. Chem. Technol.* 13(4), 28-33.

Souza, F.W., Oliveira, A.G., Ribeiro, J.P., Rosa, M.F., Keukeleire, D., Nascimento, R.F., 2010. Green coconut shells applied as adsorbent for removal of toxic metal ions using fixed-bed column technology. *J. Environ. Manage.* 91(8), 1634-1640.

Strey, L., Gonçalves Jr., A.C., Schwantes, D., Coelho, G.F., Nacke, H., Dragunski, D.C., 2013. Reuse and recycling techniques: Kinetics, equilibrium and thermodynamics of cadmium adsorption by a biosorbent from the bark of *Pinus elliottii*. In: Bártolo, H., Duarte, J.P. (Eds.), *Green Design, Materials and Manufacturing Processes*. 1st ed. CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, pp. 433–436.

Tan, W.F., Lu, S.J., Liu, F., Feng, X.H.J., He, Z., Koopal, L.K., 2008. Determination of the point of zero charge of manganese oxides with different methods including and improved salt. *Soil Sci.* 173, 277-286.

Tasaso, P., 2014. Adsorption of copper using pomelo peel and depectinated pomelo peel. *J. Clean Energy Technol.* 2, 154-157.

Tounsadi, H., Khalidi, A., Abdennouri, M., Barka, N., 2015. Biosorption potential of *Diplotaxis harra* and *Glebionis coronaria* L. biomasses for the removal of Cd(II) and Co(II) from aqueous solutions. *J. Environ. Chem. Eng.* 3, 822-830.

Vafakhah, S., Bahrololoom, M.E., Bazarganlari, R., Saeedikhani, M., 2014. Removal of copper ions from electroplating effluent solutions with native corn cob and corn stalk and chemically modified corn stalk. *J. Environ. Chem. Eng.* 2, 356-361.

Velazquez-Jimenez, L.H., Pavlick, A., Rangel-Mendez, J.R., 2013. Chemical characterization of raw and treated agave bagasse and its potential as adsorbent of metal cations from water. *Ind. Crop. Prod.* 43, 200-206.

Walcarius, A., Mercier, L., 2010. Mesoporous organosilica adsorbents: nanoengineered materials for removal of organic and inorganic pollutants. *J. Mater. Chem.* 20, 4478-4511.

Wang, F.Y., Wang, H., Ma, J.W., 2010. Adsorption of cadmium (II) ions from aqueous solution by a new low-cost adsorbent—Bamboo charcoal. *J. Hazard. Mater.* 177, 300-306.

Wang, X.S., Li, Z.Z., Sun, C., 2009. A comparative study of removal of Cu(II) from aqueous solutions by locally low-cost materials: marine macroalgae and agricultural by-products. *Desalination.* 235, 146-159.

Xie, C., Xie, Z., Xu, X., Yang, D., 2015. Persimmon (*Diospyros kaki* L.) leaves: A review on traditional uses, phytochemistry and pharmacological properties. *J. Ethnopharmacol.* 163, 229-240.

Zein, R., Suhaili, R., Earnestly, F., Indrawati, Munaf, E., 2010. Removal of Pb(II), Cd(II) and Co(II) from aqueous solution using *Garcinia mangostana* L. fruit shell. *J. Hazard. Mater.* 181, 52-56.