



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL



ANA CAROLINA QUERINO DE FARIA

**PRODUÇÃO DE NANOPARTÍCULA MAGNÉTICA DE
FERRITA DE MANGANÊS MODIFICADA COM
POLIESTIRENO SULFONADO NA ADSORÇÃO DE ÍONS DE
CÁDMIO EM SOLUÇÃO AQUOSA**

Uberlândia, 2021

ANA CAROLINA QUERINO DE FARIA

**PRODUÇÃO DE NANOPARTÍCULA MAGNÉTICA DE
FERRITA DE MANGANÊS MODIFICADA COM
POLIESTIRENO SULFONADO NA ADSORÇÃO DE ÍONS DE
CÁDMIO EM SOLUÇÃO AQUOSA**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Civil da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Área de Concentração: Engenharia Urbana,
Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental

Orientador: Prof. Dr. Marcio Ricardo Salla

Coorientadores: Prof. Dr. Daniel Pasquini e
Prof. Dr. Ismarley Lage Horta Morais

Uberlândia, 2021

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

F224 2021	<p>Faria, Ana Carolina Querino de, 1994- Produção de nanopartícula magnética de ferrita de manganês modificada com poliestireno sulfonado na adsorção de íons de cádmio em solução aquosa [recurso eletrônico] / Ana Carolina Querino de Faria. - 2021.</p> <p>Orientador: Marcio Ricardo Salla. Coorientador: Daniel Pasquini. Coorientador: Ismarley Lage Horta Moraes. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Engenharia Civil. Modo de acesso: Internet. Disponível em: http://doi.org/10.14393/ufu.di.2021.603 Inclui bibliografia. Inclui ilustrações.</p> <p>1. Engenharia civil. I. Salla, Marcio Ricardo, 1976-, (Orient.). II. Pasquini, Daniel, 1974-, (Coorient.). III. Moraes, Ismarley Lage Horta, 1984-, (Coorient.). IV. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Engenharia Civil. V. Título.</p> <p>CDU: 624</p>
--------------	---

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Engenharia Civil				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado Acadêmico, 274, PPGEC				
Data:	30 de novembro de 2021	Hora de início:	08 : 00 h	Hora de encerramento:	10 : 40 h
Matrícula do Discente:	11912ECV001				
Nome do Discente:	Ana Carolina Querino de Faria				
Título do Trabalho:	Produção de nanopartícula magnética de ferrita de manganês modificada com poliestireno sulfonado na adsorção de íons de cádmio em solução aquosa				
Área de concentração:	Engenharia Urbana, Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental				
Linha de pesquisa:	Recursos Hídricos e Saneamento				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Remoção de metais pesados em efluente sanitário e industrial: uso sustentável de adsorvente polimérico aniônico				

Reuniu-se, em sessão pública pela plataforma *RNP* provida pela Universidade Federal de Uberlândia, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, assim composta pelos Professores Doutores: Sueli Moura Bertolino – UFU, Indianara Conceição Ostroski – UFG e Marcio Ricardo Salla – UFU orientador da candidata.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Marcio Ricardo Salla, apresentou a Comissão Examinadora e a candidata, agradeceu a presença do público, e concedeu à Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação da Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovada

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Marcio Ricardo Salla, Professor(a) do Magistério Superior**, em 30/11/2021, às 11:24, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Sueli Moura Bertolino, Professor(a) do Magistério Superior**, em 30/11/2021, às 11:27, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Indianara Conceição Ostroski, Usuário Externo**, em 13/12/2021, às 09:19, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **3168237** e o código CRC **A5796E6D**.

*Dedico este trabalho aos meus pais, Lucimar e Marlei,
que sempre me apoiaram na realização
dos meus sonhos.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, expresso minha gratidão ao nosso Senhor Jesus por estar sempre presente em minha vida de todas as formas. Agradeço à Nossa Senhora Aparecida pela sua intercessão.

Aos meus pais, Marlei e Lucimar, pelo amor, carinho, compreensão, apoio e por me oferecer toda a estrutura que eu precisava para realização desse sonho.

À minha irmã, Ana Danielle, por ser também minha amiga e acreditar em mim.

Ao meu namorado, Vinícius, pelas palavras amigas, por sua atenção, por me ouvir, me aconselhar, por me acolher em sua família e sempre estar ao meu lado.

À minha amiga Livia, por se mostrar disposta a me levantar com suas palavras de carinho e compreensão.

Aos meus amigos João Vicente e Andressa, que desde a graduação estiveram ao meu lado.

À minha amiga Pâmela, serei sempre grata pelo apoio em todos os momentos de desespero, superamos essa etapa juntas e ouvindo as canções do Padre Marcelo Rossi.

Às amizades que encontrei no mestrado (Marcilene, Lucas, Eliã, Lays, Jean e Maiane), pelas conversas leves, pelo apoio, carinho e companheirismo.

Ao meu orientador, Marcio, pela paciência, ensinamentos, incentivo e apoio nessa caminhada.

Ao meu coorientador Daniel, pela disposição em dar o suporte necessário e ensinar tudo que precisávamos.

Ao professor Luís Carlos, que nos ensinou a produzir as nanopartículas e sempre se mostrou disponível para auxiliar e responder nossos questionamentos.

Ao meu coorientador Ismarley, pela disposição em auxiliar nas dúvidas.

À Aline, que mesmo à distância sempre se prontificou a ajudar-nos. Ao Rafael por todos os atendimentos na secretaria. Ao Glaicon, que mesmo em período de pandemia se disponibilizou a realizar as leituras de metais no ICP. Enfim, a todos que de alguma forma participaram dessa caminhada.

RESUMO

A poluição ambiental por metais pesados representa um enorme risco aos seres vivos devido às suas características de não biodegradabilidade e bioacumulação na cadeia alimentar. A adsorção é um tratamento eficiente para remoção de metais pesados de águas residuárias. A utilização de nanoadsorventes magnéticos permite uma remoção simples do meio aquoso por magnetismo. Este estudo possui como objetivo estudar a adsorção de cádmio pelas nanopartículas magnéticas de ferrita de manganês puras (NPM) e nanopartículas magnéticas de ferrita de manganês modificadas com poliestireno sulfonado (NPM_{PSS}). As NPM foram sintetizadas por coprecipitação e o poliestireno sulfonado por sulfonação homogênea com acetilsulfato. O poliestireno sulfonado (PSS) se apresentou solúvel em N, N – dimetilformamida e não solúvel em água. A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier e espectroscopia de energia dispersiva por raio-X confirmaram grupos sulfônicos em NPM_{PSS}. Os valores de pH do ponto de carga zero foram de 4,37; 7,06 e 6,89 para PSS, NPM e NPM_{PSS}, respectivamente. A microscopia eletrônica de varredura apresentou nanopartículas com formato esférico uniforme, textura lisa e diâmetros variando entre 86 nm e 328 nm. A difração de raios-X confirmou o núcleo magnético composto por MnFe₂O₄ nas nanopartículas e determinou um tamanho médio de cristalito de 34,71 nm e 32,05 nm para NPM e NPM_{PSS}, respectivamente. A análise termogravimétrica estimou a presença de 14% de polímero em NPM_{PSS}. Pelos dados de análise elementar obteve-se um grau de sulfonação de 17,18% para PSS. As nanopartículas sintetizadas são mesoporosas, ocorrendo redução da área específica de 12,18 m² g⁻¹ para 6,61 m² g⁻¹ após modificação com PSS. Os experimentos de adsorção foram conduzidos em batelada e em triplicata. O pH inicial da solução não influenciou a remoção de cádmio. A cinética de adsorção seguiu o modelo de pseudo primeira ordem para as NPM e o modelo de pseudo segunda ordem para as NPM_{PSS}. Os dados de NPM_{PSS} foram melhores ajustados ao modelo de isoterma de Freundlich, enquanto que não foi possível definir uma isoterma para as NPM. As NPM e as NPM_{PSS} atingiram remoção máxima de cádmio de 58% e de 86% e capacidade máxima de adsorção de 1,9 mg g⁻¹ e 4,5 mg g⁻¹, respectivamente. Os grupos sulfônicos aumentaram significativamente a eficiência de remoção de cádmio pelas nanopartículas. Porém, estudos futuros são necessários para superar a limitação quanto à dispersibilidade das NPM_{PSS}.

Palavras-chave: Adsorção – Cádmio – Metais pesados – Nanopartículas magnéticas – Ferrita de manganês – Poliestireno sulfonado

ABSTRACT

Environmental pollution by heavy metals represents an enormous risk to living beings due to its characteristics of non-biodegradability and bioaccumulation in the food chain. Adsorption is an efficient treatment for removing heavy metals from wastewater. The use of magnetic nanosorbents allows simple removal from the aqueous medium by magnetism. This study aims to study the adsorption of cadmium by magnetic nanoparticles of pure manganese ferrite (NPM) and magnetic nanoparticles of manganese ferrite modified with sulfonated polystyrene (NPM_{PSS}). NPM were synthesized by coprecipitation and sulfonated polystyrene by homogeneous sulfonation with acetylsulfate. The sulfonated polystyrene (PSS) was soluble in N, N – dimethylformamide and not soluble in water. Fourier transform infrared spectroscopy and X-ray energy dispersive spectroscopy confirmed sulfonic groups in NPM_{PSS}. The pH of the point of zero charge were 4.37; 7.06 and 6.89 for PSS, NPM and NPM_{PSS}, respectively. Scanning electron microscopy showed nanoparticles with uniform spherical shape, smooth texture and diameters ranging from 86 nm to 328 nm. X-ray diffraction confirmed the magnetic core composed of MnFe₂O₄ in the nanoparticles and determined an average crystallite size of 34.71 nm and 32.05 nm for NPM and NPM_{PSS}, respectively. Thermogravimetric analysis estimated the presence of 14% polymer in NPM_{PSS}. From the elemental analysis data a degree of sulfonation of 17.18% for PSS was obtained. The synthesized nanoparticles are mesoporous, with a reduction in the specific area from 12.18 m² g⁻¹ to 6.61 m² g⁻¹ after modification with PSS. The adsorption experiments were carried out in batch and in triplicate. The initial pH of the solution did not influence the removal of cadmium. Adsorption kinetics followed the pseudo first order model for NPM and the pseudo second order model for NPM_{PSS}. The NPM_{PSS} data were better fitted to the Freundlich isotherm model, while it was not possible to define an isotherm for the NPM. NPM and NPM_{PSS} reached maximum cadmium removal of 58% and 86% and maximum adsorption capacity of 1.9 mg g⁻¹ and 4.5 mg g⁻¹, respectively. The sulfonic groups significantly increased the cadmium removal efficiency by the nanoparticles. However, future studies are needed to overcome the limitation regarding the dispersibility of NPM_{PSS}.

Keywords: Adsorption – Cadmium – Heavy metals – Magnetic nanoparticles – Manganese ferrite – Sulfonated polystyrene

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama de especiação do sistema binário de $\text{Cd}^{2+} + \text{OH}^-$	26
Figura 2 – Termos envolvidos no processo de adsorção	31
Figura 3 – Classificação das isothermas de adsorção de gás pela IUPAC	34
Figura 4 – Representação da estrutura química do: (a) monômero estireno; (b) poliestireno..	45
Figura 5 – Representação esquemática da reação de formação do acetilsulfato	47
Figura 6 – (a) Esquema da reação de sulfonação do poliestireno com acetilsulfato; (b) mecanismo de sulfonação do poliestireno com acetilsulfato.....	48
Figura 7 – Comportamento típico de isothermas de adsorção.....	55
Figura 8 – Fluxograma da estrutura metodológica da pesquisa	60
Figura 9 – Fluxograma das etapas para a síntese das NPM.....	63
Figura 10 – Metodologia dos experimentos do estudo de adsorção.....	75
Figura 11 – Etapas experimentais e condições operacionais adotadas.....	78
Figura 12 – (a) NPM dispersas em N, N – dimetilformamida sob o campo magnético externo; (b) NPM secas e maceradas.....	80
Figura 13 – PSS	81
Figura 14 - Espectros de infravermelho das amostras de PS, PSS, NPM_{PSS} e NPM.....	82
Figura 15 – (a) pH_{PCZ} do PSS, (b) pH_{PCZ} das NPM e (c) pH_{PCZ} das NPM_{PSS}	85
Figura 16 – Micrografias por MEV com ampliação de 25.000 vezes das: (a) NPM; (b) NPM_{PSS}	86
Figura 17 – Micrografias por MEV com ampliação de 50.000 vezes das: (a) NPM; (b) NPM_{PSS}	86
Figura 18 - Micrografia por MEV com ampliação de 25.000 vezes das NPM secas em água deionizada.....	87
Figura 19 – Micrografias por AFM das: (a) NPM; (b) NPM_{PSS}	88
Figura 20 – Espectros de EDX das NPM	89
Figura 21 - Espectros de EDX das NPM_{PSS}	89
Figura 22 – Curvas de TGA das amostras de PS, PSS, NPM e NPM_{PSS}	90
Figura 23 – Curvas de DTG das amostras de PS, PSS, NPM e NPM_{PSS}	90
Figura 24 – Difractogramas obtidos para as NPM, NPM_{PSS} e PSS	93
Figura 25 – Isotherma de adsorção e dessorção de gás nitrogênio das NPM.....	96
Figura 26 - Isotherma de adsorção e dessorção de gás nitrogênio das NPM_{PSS}	97

Figura 27 – (a) capacidade de adsorção do adsorvente no tempo t no estudo do teste inicial; (b) eficiência de remoção de Cd (II) no estudo do teste inicial.....	99
Figura 28 – (a) capacidade de adsorção do adsorvente no tempo t no estudo do efeito da concentração de adsorvente; (b) eficiência de remoção de Cd (II) no estudo do efeito da concentração de adsorvente	100
Figura 29 – Dispersão das NPM e NPM _{PSS} em água deionizada	102
Figura 30 – (a) capacidade de adsorção do adsorvente no tempo adotado no estudo do efeito do pH inicial da solução; (b) eficiência de remoção de Cd (II) no estudo do efeito do pH inicial da solução	103
Figura 31 – (a) capacidade de adsorção do adsorvente no estudo do efeito do tempo de contato; (b) eficiência de remoção de Cd (II) no estudo do efeito do tempo de contato	105
Figura 32 – Simulação dos modelos cinéticos não lineares para as: (a) NPM; (b) NPM _{PSS} ..	107
Figura 33 – (a) capacidade de adsorção do adsorvente no estudo do efeito da concentração de adsorvato; (b) eficiência de remoção de Cd (II) no estudo do efeito da concentração de adsorvato	110
Figura 34 – Simulações dos modelos de isothermas não lineares de Langmuir, Freundlich e Sips	111

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Propriedades do cádmio	25
Quadro 2 – Comparações entre os processos de adsorção física e química	32
Quadro 3 – Estudos de adsorção de Cd (II), incluindo os adsorventes aplicados e suas propriedades como área superficial específica, capacidade máxima de adsorção e as isothermas de adsorção correspondentes	38
Quadro 4 – Técnicas de caracterizações dos materiais.....	67
Quadro 5 – Capacidade máxima de adsorção de cádmio de adsorventes semelhantes	113
Quadro 6 – Resultados dos requisitos verificados na análise estatística	114

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Concentrações máximas de diversos metais pesados para lançamento de efluentes em curso de água natural (mg L^{-1}).....	24
Tabela 2 – Quantidade de materiais para a reação de síntese das NPM.....	61
Tabela 3 - Proporções de reagentes para sulfonação do PS	64
Tabela 4 – Faixas de temperatura dos principais eventos térmicos identificados	91
Tabela 5 – Identificação dos picos referentes aos planos cristalográficos da MnFe_2O_4 nas amostras de NPM e NPM_{PSS}	93
Tabela 6 – Tamanhos médios dos cristalitos das NPM e NPM_{PSS} calculados pela equação de Scherrer.....	94
Tabela 7 – Conteúdos de C, H, N e S	95
Tabela 8 – Caracterização morfológica obtida por ASAP	97
Tabela 9 – Resultados obtidos nos experimentos do teste inicial de adsorção de Cd (II)	99
Tabela 10 – Resultados obtidos nos experimentos do efeito da concentração de adsorvente na adsorção de Cd (II)	100
Tabela 11 – Resultados obtidos nos experimentos do efeito do pH inicial da solução na adsorção de Cd (II)	103
Tabela 12 – Resultados obtidos nos experimentos do efeito do tempo de contato na adsorção de Cd (II)	105
Tabela 13 – Parâmetros obtidos nas simulações dos modelos cinéticos não lineares	108
Tabela 14 - Resultados obtidos nos experimentos do efeito da concentração de adsorvato na adsorção de Cd (II)	110
Tabela 15 – Parâmetros obtidos pelas isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips	111
Tabela 16 – Resultados obtidos no <i>Teste t de Student</i> e no teste de Mann-Whitney	114
Tabela 17 – Média ou mediana das eficiências de adsorção obtidas na análise estatística	115

LISTA DE SÍMBOLOS

b_L	- constante de Langmuir
b_S	- constante de equilíbrio de adsorção de Sips
C_e	- concentração de adsorvato na fase líquida no equilíbrio
C_t	- concentração de adsorvato na fase líquida no tempo t
h_0	- velocidade de adsorção inicial
k_1	- constante da velocidade de adsorção de pseudo primeira ordem
k_2	- constante da velocidade de adsorção de pseudo segunda ordem
k_F	- coeficiente de adsorção ou fator de capacidade de Freundlich
k_i	- coeficiente de difusão intrapartícula
n_F	- parâmetro de intensidade de Freundlich
n_S	- constante de Sips
q_e	- capacidade de adsorção do adsorvente no equilíbrio
q_L	- capacidade máxima de adsorção do adsorvente de Langmuir
q_S	- capacidade de adsorção do adsorvente de Sips
q_t	- capacidade de adsorção do adsorvente no tempo adotado
R_L	- parâmetro de equilíbrio
t_{DRX}	- tamanho médio dos cristalitos
θ_β	- ângulo de Bragg
C	- constante relacionada com a resistência à difusão
C_0	- concentração inicial de adsorvato na fase líquida
d	- distância interplanar
m	- massa de adsorvente
R	- eficiência de remoção de cádmio
t	- tempo
V	- volume da solução
β	- largura a meia altura do pico de difração máximo
λ	- comprimento de onda da radiação utilizada

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM	- Microscopia de Força Atômica
APHA	- American Public Health Association
BET	- Brunauer, Emmett, Teller
BJH	- Barret, Joyner e Hallenda
CERH	- Conselho Estadual de Recursos Hídricos
CETESB	- Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CONAMA	- Conselho Nacional do Meio Ambiente
COPAM	- Conselho Estadual de Política Ambiental
DRX	- Difração de Raios-X
DTG	- Termogravimetria Derivativa
EDX	- Energia Dispersiva por raio-X
EPS	- Poliestireno expandido
FTIR	- Infravermelho por Transformada de Fourier
GS	- Grau de Sulfonação
HIPS	- Poliestireno de alto impacto
IARC	- <i>International Agency for Research on Cancer</i>
ICDD	- <i>International Centre for Diffraction Data</i>
ICP	- Plasma Acoplado Indutivamente
IGAM	- Instituto Mineiro de Gestão das Águas
IUPAC	- International Union of Pure and Applied Chemistry
MET	- Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
MG	- Minas Gerais
NPM	- Nanopartículas magnéticas de ferrita de manganês puras
NPM*	- Nanopartículas magnéticas de ferrita de manganês puras sem NaOH
NPM _{PSS}	- Nanopartículas magnéticas de ferrita de manganês modificadas com poliestireno sulfonado
NPM _{PSS} *	- Nanopartículas magnéticas de ferrita de manganês modificadas com poliestireno sulfonado sem NaOH
OMS	- Organização Mundial da Saúde
PET	- Polietileno tereftalato
pH _{PCZ}	- pH do Ponto de Carga Zero
PP	- Polipropileno
PS	- Poliestireno
PSS	- Poliestireno Sulfonado
PUC-RS	- Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
PVC	- Cloreto de polivinila
SEMAD	- Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável
TGA	- Análise Termogravimétrica
UFU	- Universidade Federal de Uberlândia
USP	- Universidade de São Paulo

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	OBJETIVOS.....	19
1.1.1	<i>Objetivo geral.....</i>	<i>19</i>
1.1.2	<i>Objetivos específicos.....</i>	<i>20</i>
1.2	JUSTIFICATIVA.....	20
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
2.1	POLUIÇÃO POR METAIS PESADOS	21
2.1.1	<i>Cádmio</i>	<i>25</i>
2.2	MÉTODOS DE REMOÇÃO DE METAIS PESADOS	29
2.3	ADSORÇÃO.....	31
2.3.1	<i>Fatores que influenciam o processo de adsorção.....</i>	<i>33</i>
2.3.2	<i>Adsorventes</i>	<i>36</i>
2.3.2.1	Nanopartículas magnéticas.....	39
2.3.2.2	Ferrita de manganês	41
2.3.2.3	Nanopartículas magnéticas modificadas	44
2.3.2.4	Sulfonação do poliestireno	46
2.4	MECANISMOS DE ADSORÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS MODIFICADAS COM POLIESTIRENO SULFONADO	49
2.5	MODELOS CINÉTICOS E ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	50
2.5.1	<i>Modelos cinéticos.....</i>	<i>50</i>
2.5.1.1	Modelo cinético de pseudo primeira ordem.....	51
2.5.1.2	Modelo cinético de pseudo segunda ordem	52
2.5.1.3	Modelo cinético de difusão intrapartícula.....	53
2.5.2	<i>Isotermas de adsorção</i>	<i>54</i>
2.5.2.1	Isoterma de Langmuir	56
2.5.2.2	Isoterma de Freundlich.....	57
2.5.2.3	Isoterma de Sips	58
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	60
3.1	SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE FERRITA DE MANGANÊS PURAS.....	60
3.2	SÍNTESE DO POLIESTIRENO SULFONADO.....	63

3.2.1	<i>Estudo da solubilidade do poliestireno sulfonado</i>	65
3.3	SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE FERRITA DE MANGANÊS MODIFICADAS COM POLIESTIRENO SULFONADO	66
3.4	CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS	66
3.4.1	<i>Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier</i>	67
3.4.2	<i>Determinação do pH do Ponto de Carga Zero</i>	68
3.4.3	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia de Força Atômica</i>	69
3.4.4	<i>Espectroscopia de Energia Dispersiva por raio-X</i>	70
3.4.5	<i>Análise Termogravimétrica</i>	71
3.4.6	<i>Difração de Raios-X</i>	72
3.4.7	<i>Análise elementar</i>	73
3.4.8	<i>Grau de Sulfonação</i>	73
3.4.9	<i>Adsorção e dessorção de nitrogênio</i>	74
3.5	ESTUDO DE ADSORÇÃO	74
3.5.1	<i>Experimentos de adsorção</i>	75
3.5.2	<i>Quantificação de cádmio por espectroscopia de Plasma Acoplado Indutivamente</i>	78
3.5.3	<i>Análise estatística</i>	79
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	80
4.1	SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE FERRITA DE MANGANÊS PURAS	80
4.2	SÍNTESE DO POLIESTIRENO SULFONADO	81
4.2.1	<i>Estudo de solubilidade do poliestireno sulfonado</i>	81
4.3	SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE FERRITA DE MANGANÊS MODIFICADAS COM POLIESTIRENO SULFONADO	82
4.4	CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS	82
4.4.1	<i>Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier</i>	82
4.4.2	<i>Determinação do pH do Ponto de Carga Zero</i>	84
4.4.3	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia de Força Atômica</i>	86
4.4.4	<i>Espectroscopia de Energia Dispersiva por raio-X</i>	88
4.4.5	<i>Análise Termogravimétrica</i>	90
4.4.6	<i>Difração de Raios-X</i>	92
4.4.7	<i>Análise Elementar</i>	94
4.4.8	<i>Grau de Sulfonação</i>	95

4.4.9	<i>Adsorção e dessorção de nitrogênio</i>	96
4.5	ESTUDO DE ADSORÇÃO	99
4.5.1	<i>Experimentos de adsorção</i>	99
4.5.1.1	Teste inicial	99
4.5.1.2	Efeito da concentração de adsorvente	100
4.5.1.3	Efeito do pH inicial da solução	103
4.5.1.4	Efeito do tempo de contato e aplicação dos modelos cinéticos	105
4.5.1.5	Efeito da concentração inicial de adsorvato e aplicação dos modelos de isothermas	109
4.5.2	<i>Comparação da capacidade de adsorção com outros adsorventes previamente relatados</i>	113
4.5.3	<i>Análise estatística</i>	113
5	CONCLUSÃO	116
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	117
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	118

1 INTRODUÇÃO

O rápido processo de industrialização tem aumentado significativamente os níveis de contaminação dos ecossistemas aquáticos e terrestres com metais pesados tóxicos, como arsênio, cobre, cromo, cádmio, níquel, zinco, chumbo e mercúrio (SHRESTHA et al., 2021).

Além das águas residuárias agrícolas, industriais e domésticas que são potenciais fontes de poluição ambiental por metais pesados (GUMFAWAR; GODBOLEY, 2017), a exploração mineral é responsável pela produção de enorme volume de rejeitos que ficam retidos em barragens de acumulação (CARVALHO et al., 2017).

O rompimento da barragem de contenção de rejeitos de Fundão, no ano de 2015 no município de Mariana, em Minas Gerais, ocasionou o lançamento de aproximadamente 44.10^6 m³ de lama de rejeitos de mina no Rio Doce (IGAM, 2020). De acordo com Guimarães (2018), previamente ao rompimento da barragem, os cursos de água inseridos na bacia do rio Doce já apresentavam problemas de contaminação e acúmulo de metais pesados nos sedimentos de fundo, devido às atividades de mineração e lançamento de efluentes industriais e domésticos. Segundo o IGAM (2015), o rompimento dessa barragem, em função do elevado fluxo de lama, possivelmente ocasionou a ressuspensão dos sedimentos com elevadas concentrações de metais pesados que estavam depositados na camada bentônica.

Mais recentemente, no ano de 2019, o rompimento da barragem Mina do Feijão, na cidade de Brumadinho, também em Minas Gerais, causou um enorme desastre ambiental, com a morte de centenas de pessoas, danos irreparáveis ao ecossistema e prejuízos no abastecimento público de água para as comunidades locais. A jusante da barragem rompida, a SEMAD (2019) orientou a não utilização da água do Rio Paraopeba sem tratamento, devido à detecção de metais acima do valor permitido pela legislação ambiental.

A maioria dos compostos orgânicos lançados nos corpos hídricos é biodegradável, cuja interação com as águas naturais permite o reestabelecimento do equilíbrio físico, químico e biológico do meio aquático em função de sua capacidade de autodepuração (SALLA et al., 2013). Já os metais pesados representam um dos contaminantes mais agressivos devido à sua não biodegradabilidade e bioacumulação nos sistemas bióticos (SHRESTHA et al., 2021).

Nas últimas décadas, houve a necessidade de melhorar a qualidade do efluente industrial tratado pela maior rigidez imposta pelas políticas ambientais vigentes (SHRESTHA et al., 2021). No Brasil, a Resolução CONAMA nº 430 é responsável por dispor de condições e padrões de lançamento de efluentes de qualquer fonte poluidora nos corpos hídricos (BRASIL, 2011). Dessa maneira, surge a necessidade do aperfeiçoamento ou desenvolvimento de tecnologias eficientes para remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos, como os metais tóxicos, de águas residuárias.

A aplicação de nanomateriais na adsorção de metais pesados em águas residuárias tem sido amplamente estudada devido às suas características físico-químicas únicas (VUNAIM; MISHRA; MAMBA, 2016), principalmente os nanoadsorventes magnéticos, que têm recebido destaque por oferecerem simplicidade no processo de adsorção (BORUAH; BORTHAKUR; DAS, 2019). As nanopartículas magnéticas são adsorventes de metais pesados com grande potencial de aplicação por apresentarem elevada área superficial específica e capacidade de remoção do meio por magnetismo, que supera a limitação da separação de nanoadsorventes não magnéticos após a aplicação em águas residuárias (JI; CHEN; ZHAO, 2019). Além disso, esses materiais também se destacam por permitirem a modificação de superfície (XU et al., 2012).

Com o avanço da nanotecnologia, diversos tipos de nanopartículas compostas por núcleo magnético com superfícies modificadas foram sintetizados com sucesso e receberam atenção considerável como adsorventes para descontaminação de várias matrizes (KAUR et al., 2014). Chen et al. (2017) propuseram a aplicação de nanopartículas magnéticas compostas de magnetita com superfície sulfonada por meio de ácido 2-acrilamida-2-metilpropanossulfônico para adsorção de cádmio e chumbo de solução aquosa. O material obtido apresentou ótimas propriedades de adsorção e um núcleo magnético que permitiu rápida separação do adsorvente após a adsorção.

Os polímeros são materiais que também podem ser aplicados na modificação de superfície das nanopartículas magnéticas. O poli(1-feniletileno) ou poliestireno (PS) é um exemplo desses polímeros que, devido às suas boas propriedades mecânicas e de isolamento, é amplamente empregado em diversos segmentos, como materiais descartáveis (copos, pratos e bandejas), proteção de equipamentos eletrônicos e espumas para embalagens. Portanto, as pesquisas que possibilitam a reciclagem do PS são de grande interesse ambiental e econômico, por retirar esses materiais descartados do meio ambiente (RODRIGUES FILHO et al., 2008).

Foram encontrados relatos na literatura sobre a aplicação de nanopartículas magnéticas compostas por magnetita e poliestireno sulfonado na adsorção de corantes orgânicos (AL-SABAGH et al., 2018) e de óxidos híbridos de magnésio e zircônio dopados em poliestireno sulfonado para adsorção de cobre (SUN et al., 2018). Diante desse contexto, o presente estudo propôs um adsorvente inovador composto por um núcleo magnético de ferrita de manganês com superfície modificada com poliestireno sulfonado para aplicação na adsorção de íons de cádmio em solução aquosa.

A hipótese desta pesquisa consiste na adsorção de cádmio por meio da atração eletrostática entre os íons de metal carregados positivamente e os sítios negativos formados pela desprotonação do poliestireno sulfonado, o qual está fixo na superfície das nanopartículas magnéticas de ferrita de manganês dispersas na massa líquida. A literatura mostra a existência de potencialidade e sustentabilidade no uso das nanopartículas magnéticas poliméricas na adsorção de metais pesados. É nesta vertente que este estudo de mestrado acadêmico está inserido.

O presente trabalho é constituído de sete capítulos, estruturados da seguinte forma:

- Capítulo 1 – Introdução ao tema estudado, objetivo geral, objetivos específicos e justificativa;
- Capítulo 2 – Revisão bibliográfica para contextualização do tema abordado;
- Capítulo 3 – Materiais e métodos utilizados para o desenvolvimento do trabalho;
- Capítulo 4 – Apresentação e discussão dos resultados obtidos;
- Capítulo 5 – Apresentação das conclusões obtidas no trabalho;
- Capítulo 6 – Sugestões para trabalhos futuros;
- Referências bibliográficas.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Este estudo tem como objetivo geral sintetizar as nanopartículas magnéticas de ferrita de manganês puras (NPM), o poliestireno sulfonado (PSS) e as nanopartículas magnéticas de

ferrita de manganês modificadas com poliestireno sulfonado (NPM_{PSS}) para aplicação na adsorção de íons cádmio em solução aquosa.

1.1.2 Objetivos específicos

- Sintetizar e caracterizar as NPM, o PSS e as NPM_{PSS};
- Avaliar a influência da concentração de adsorvente, pH inicial da solução aquosa, tempo de contato e concentração inicial de adsorvato no processo de adsorção;
- Ajustar os dados experimentais aos modelos cinéticos (pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e difusão intrapartícula) e aos modelos de isothermas de adsorção (Langmuir, Freundlich e Sips);
- Comparar a eficiência de remoção de cádmio e a capacidade de adsorção obtidas pelas NPM e NPM_{PSS}.

1.2 JUSTIFICATIVA

Considerando o sério problema ambiental relacionado à poluição por metais pesados, existe grande demanda por estudos de adsorventes que prezem por uma elevada eficiência de adsorção e aplicabilidade operacional.

Assim, a importância desta pesquisa se apoia no desenvolvimento de uma nanopartícula magnética modificada que busca aliar a alta capacidade de adsorção de cádmio à facilidade de separação da solução pela sua propriedade magnética. O uso do poliestireno sulfonado, além de melhorar a capacidade de adsorção do adsorvente por meio da modificação de superfície da nanopartícula magnética, permitirá uma rota adicional para a reciclagem do poliestireno (que é um polímero amplamente utilizado pela sociedade).

Os resultados de eficiência da adsorção de cádmio pelos adsorventes serão essenciais para a continuidade dos estudos do grupo de pesquisa, especificamente na análise da potencialidade de aplicação das NPM_{PSS} em aparato experimental piloto formado por um canal de adsorção de pós-tratamento de efluentes, em fluxo contínuo, para remoção de metais pesados.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo traz uma abordagem sobre a poluição por metais pesados, métodos de remoção de metais pesados, aspectos da adsorção, fatores que influenciam o processo de adsorção, tipos de adsorventes e modelagem aplicando os modelos cinéticos e de isothermas. Além disso, um enfoque é dado aos nanoadsorventes magnéticos de ferrita de manganês e ao poliestireno sulfonado, que foram os materiais componentes do adsorvente desenvolvido nesta pesquisa.

2.1 POLUIÇÃO POR METAIS PESADOS

A poluição ambiental por metais pesados tem sido relatada em diversos estudos atuais. Kan et al. (2021) revelaram altas concentrações dos metais arsênio, cádmio, cromo, cobre, mercúrio, níquel, chumbo e zinco em rejeitos de minas na China, principalmente nas minerações localizadas nas regiões sul e leste do país. Shirani et al. (2020) relataram que a seca do lago de Jazmurian, no sudeste do Irã, expôs à atmosfera os sedimentos de fundo enriquecidos com metais pesados pelo lançamento de águas residuárias das atividades industriais da região. Li et al. (2020) detectaram a contaminação por metais pesados adsorvidos em microplásticos em praias de Hong Kong. Altas concentrações de níquel, ferro, manganês e cobre foram obtidas em microplásticos coletados em regiões marinhas próximas ao desagüamento do Rio Pearl, que é altamente contaminado com metais pesados pelo lançamento de águas residuárias industriais e domésticas da região (JIAO et al., 2018).

Os metais são elementos químicos sólidos à temperatura ambiente, com exceção ao mercúrio que é um líquido (KOTZ; TREICHEL; WEAVER, 2010). Esses elementos químicos possuem como principais características o brilho metálico, boa condutividade elétrica e de calor, baixa eletronegatividade, facilidade em perder elétrons formando íons positivos típicos nos compostos sólidos e nas soluções aquosas (RUSSEL, 1994), ductilidade, maleabilidade e podem compor ligas metálicas (KOTZ; TREICHEL; WEAVER, 2010).

Apesar de existir uma inconsistência no uso do termo “metal pesado” pela literatura científica (DUFFUS, 2002), nessa classificação são incluídos os metais que apresentam uma densidade absoluta maior que a de outros materiais (BAIRD; CANN, 2011), usualmente superior a $5 - 6 \text{ g mL}^{-1}$ (WILD, 1993).

A contaminação por metais pesados é um grande problema ambiental uma vez que, por não serem biodegradáveis, se acumulam na cadeia alimentar ameaçando a saúde humana, animal e vegetal (MASINDI; MUEDI, 2018). O fenômeno de bioacumulação corresponde à absorção e retenção, pelos organismos, de uma substância química biodisponível de qualquer fonte externa (água, alimentos, ar, substrato) (NEFF, 2002).

Os metais pesados podem estar presentes no meio ambiente a partir de fontes naturais e por fontes antropogênicas (ELDER, 1988). Em relação às fontes naturais, os metais pesados podem compor minerais e rochas (IGAM, 2015). Esses metais pesados podem ser liberados no meio ambiente por meio do intemperismo das rochas. Quando o aporte advém naturalmente, os metais apresentam-se geralmente complexados à matéria orgânica na massa líquida, aumentando a sedimentação e reduzindo a cor e a turbidez das águas superficiais (LIBÂNIO, 2010). Alterações no meio, como a diminuição do pH, pode proporcionar a solubilização desses elementos, tornando-os biodisponíveis (IGAM, 2015).

As fontes antropogênicas que lançam metais pesados no meio ambiente, contaminando água, solo e ar, são os resíduos urbanos e industriais, atividades de mineração e metalurgia, aplicação de fertilizantes e pesticidas (ARAÚJO; SOUZA, 2012), precipitação atmosférica por processos de combustão e fundição, aplicação de materiais de esgoto na terra, lixiviados de aterros sanitários, irrigação com água contaminada (FÖRSTNER; WITTMANN, 1983), lançamento de águas residuárias industriais e municipais, escoamento superficial de áreas de mineração, urbanas e agrícolas (ELDER, 1988) e emissão de gases ricos em metais pesados na incineração de resíduos sólidos (SOUZA; MORASSUTI; DEUS, 2018).

Na década de 1950, no Japão, a contaminação da Baía de Minamata foi ocasionada pela descarga de águas residuárias no mar por uma indústria local. Como resultado, verificou-se o aumento progressivo da concentração de mercúrio na biomassa dos peixes e dos habitantes da região, resultando na intoxicação humana grave com várias mortes e doenças (LIBÂNIO, 2010).

A toxicidade dos metais pesados presentes em um curso de água natural depende das suas especiações químicas, do pH do meio e da quantidade de matéria orgânica suspensa e dissolvida presente na massa líquida e na camada bentônica, podendo ocorrer interações de complexação e adsorção, removendo alguns dos íons metálicos da atividade biológica. Os metais pesados

apresentam alta toxicidade aos animais e seres humanos quando estão na sua forma iônica ou ligados a cadeias curtas de átomos de carbono (BAIRD; CANN, 2011).

Os mecanismos de ação tóxica dos metais nos sistemas biológicos intensificam-se devido à sua afinidade pelo enxofre (S), nos quais os grupos sulfidrilas (-SH) presentes nas enzimas, que participam das reações metabólicas dos seres vivos, reagem com os íons metálicos ingeridos formando ligações metal-enxofre. Essas ligações afetam a atividade enzimática, podendo gerar danos à saúde humana (BAIRD; CANN, 2011). Os grupos de proteínas de ácido carboxílico e amino também podem formar ligações químicas com os metais pesados nos sistemas biológicos (MANAHAN, 2001).

Os metais pesados geralmente não são eliminados dos ecossistemas aquáticos por meio de processos naturais, como a maioria dos poluentes orgânicos. Além disso, os ecossistemas aquáticos possuem uma variedade maior de níveis tróficos, em comparação aos terrestres, acarretando maior sensibilidade à acumulação de contaminantes. A poluição por metais pesados é agravada em rios, pois comumente são corpos receptores de efluentes ocorrendo o transporte da carga poluidora para os oceanos (FÖRSTNER; WITTMANN, 1983).

De acordo com Libânio (2010), a concentração de metais pesados aumenta à medida que se ascende na cadeia alimentar, pela capacidade do fitoplâncton e zooplâncton de absorverem alguns desses elementos. Ainda, várias espécies metálicas acumuladas em sedimentos de fundo eventualmente ressuspendem à massa líquida e adentram na cadeia biológica (FÖRSTNER; WITTMANN, 1983). Os metais pesados suspensos e dissolvidos na água podem ser transferidos diretamente para os organismos que vivem no meio aquático, como exemplo, por meio da absorção pelas brânquias dos peixes, pelas superfícies respiratórias dos invertebrados aquáticos ou por meio da absorção na pele desses organismos e anfíbios que vivem na água (MANAHAN, 2003).

Ainda assim, alguns dos metais são elementos essenciais, em pequenas quantidades, para diversos sistemas biológicos de plantas ou animais, como o cromo, níquel, ferro, cobre, manganês, zinco, selênio e cobalto. Os metais essenciais são frequentemente componentes de moléculas biológicas específicas, como a hemoglobina, e ativam ou regulam suas funções. Uma grande quantidade do ferro existente no corpo humano, por exemplo, é encontrada na hemoglobina e sua deficiência pode resultar em infecções, fadigas e inflamações; já a falta de

zinco no corpo humano pode ocasionar a perda de apetite e dificuldade de crescimento; a deficiência de cobre apresenta distúrbios, como anemia, degeneração do sistema nervoso e danos ao sistema imunológico (KOTZ; TREICHEL; WEAVER, 2010). No entanto, quando em maiores quantidades se tornam prejudiciais ao sistema biológico, bem como outros metais pesados que não são nutrientes essenciais (WILD, 1993).

De acordo com Bittar (2008), o arsênio (As), prata (Ag), cádmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), mercúrio (Hg), níquel (Ni), chumbo (Pb), selênio (Se), titânio (Ti) e zinco (Zn) são os principais metais pesados associados à poluição ambiental e contaminação acumuladora da cadeia alimentar.

Considerando os problemas ambientais e de saúde humana que a poluição por metais pesados pode causar, a Resolução CONAMA n° 430 (BRASIL, 2011) e a Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG n° 01 (MINAS GERAIS, 2008) definiram as concentrações máximas de diversos metais pesados para lançamento de efluentes em curso de água natural (ver Tabela 1).

Tabela 1 – Concentrações máximas de diversos metais pesados para lançamento de efluentes em curso de água natural (mg L⁻¹)

Metais	Resolução n° 430 (2011)	Deliberação COPAM/CERH- MG n° 01 (2008)
Arsênio total	0,5	0,2
Bário total	5,0	5,0
Boro total	5,0	5,0
Cádmio total	0,2	0,1
Chumbo total	0,5	0,1
Cobre dissolvido	1,0	1,0
Cromo hexavalente	0,1	0,5
Cromo trivalente	1,0	1,0
Estanho total	4,0	4,0
Ferro dissolvido	15,0	15,0
Manganês dissolvido	1,0	1,0
Mercúrio total	0,01	0,01
Níquel total	2,0	1,0
Prata total	0,1	0,1
Selênio total	0,3	0,3
Zinco total	5,0	5,0

Fonte: Brasil (2011) e Minas Gerais (2008).

2.1.1 Cádmio

Assim como o zinco e o mercúrio, o cádmio é um metal de transição membro do Grupo II-B da tabela periódica (ADRIANO, 2001) e está localizado abaixo do Zn, o qual é bastante semelhante em relação às suas propriedades químicas e físicas. É um metal cinza esbranquiçado e maleável. Os compostos formados com cádmio apresentam alta toxicidade (RUSSEL, 1994). Em relação aos outros metais de transição, o cádmio possui ponto de fusão relativamente baixo e é moderadamente volátil. Esse elemento químico é um subproduto no processo de obtenção do zinco e por ser mais volátil que o zinco, se desprende como vapor. O seu átomo possui o conjunto de orbitais de valência *d* completamente preenchidos, diferentemente dos outros elementos de transição (MAHAN; MYERS, 1995). Devido a isso, certos autores não o considera um metal membro da categoria de metais de transição (CHANG, 2006; MAHAN; MYERS, 1995). Algumas das propriedades do cádmio estão apresentadas no Quadro 1.

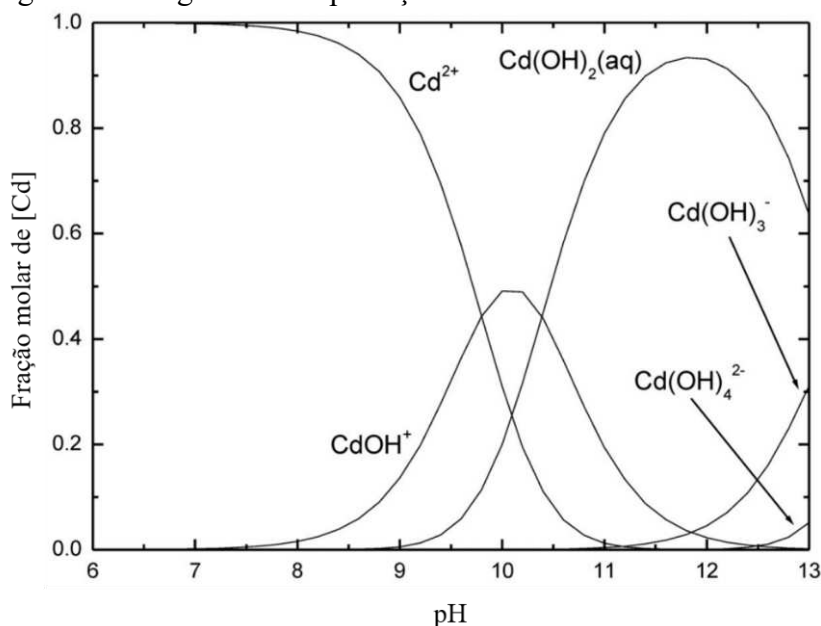
Quadro 1 - Propriedades do cádmio

Símbolo	Cd
Número atômico	48
Configuração eletrônica	[Kr]4d ¹⁰ 5s ²
Ponto de fusão	321 °C
Ponto de ebulição	765 °C
Densidade absoluta	8,6 g mL ⁻¹
Massa atômica	112,4 g mol ⁻¹

Fonte: Baird e Cann (2011); Russel (1994).

Na massa líquida, o cádmio é encontrado apenas com o número de oxidação +2, o qual em soluções alcalinas se precipita como Cd(OH)₂, não obtendo caráter anfótero (RUSSEL, 1994). O cádmio possui uma forte afinidade por enxofre (S). Além do Cd (II), também pode formar vários íons complexos (CdCl⁺, CdOH⁺, CdHCO₃⁺, CdCl₃⁻, CdCl₄²⁻, Cd(OH)³⁻ e Cd(OH)₄²⁻), quelatos orgânicos e minerais como CdO e CdCO₃ (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). A espécie Cd (II) é solúvel em água, a não ser que íons sulfeto estejam presentes, precipitando-o como CdS (BAIRD; CANN, 2011). É um metal facilmente solúvel em ácido nítrico, porém lentamente solúvel em ácido clorídrico e sulfúrico (ADRIANO, 2001). O diagrama de especiação química do sistema binário de Cd²⁺ + OH⁻ apresentado na Figura 1 foi calculado considerando uma concentração de 0,11 mg L⁻¹ de Cd²⁺ e temperatura de 25 °C.

Figura 1 – Diagrama de especiação do sistema binário de $\text{Cd}^{2+} + \text{OH}^-$



Fonte: Adaptado de Powell et al. (2011).

O cádmio é encontrado naturalmente em rochas magmáticas e sedimentares, podendo também ser encontrado em depósitos argilosos e de xisto (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). Na natureza esse metal também é associado aos minérios de sulfeto de zinco, chumbo e cobre e em carbonatos e silicatos de zinco (WILD, 1993). Além disso, pode ser originado pela atividade vulcânica, erosão de rochas fosfáticas e como resultado de incêndios florestais (CETESB, 2018). O cádmio é distribuído de forma uniforme na crosta terrestre, estando presente em uma concentração média entre 0,1 e 0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ (INDIA, 2019).

Dentre as fontes antropogênicas, o metal pesado cádmio pode ser liberado para o meio ambiente por meio de descargas industriais, resíduos de mineração (MANAHAN, 2001), queima de carvão, incineração de materiais que contenham cádmio como, por exemplo, as baterias Ni-Cd (níquel-cádmio) e plásticos, como subproduto da fundição de zinco, chumbo e cobre (BAIRD; CANN, 2011), pela aplicação de fertilizantes fosfáticos em solos e aplicações de lodo de esgoto contaminado (WILD, 1993). A água potável pode ser contaminada por cádmio quando a tubulação e as conexões da rede de distribuição de água são constituídas por ferro galvanizado (INDIA, 2019).

As principais aplicações comerciais do cádmio estão no revestimento para proteção do ferro (RUSSEL, 1994) e como anticorrosivo em aço galvanizado. O cádmio também possui aplicações em componentes eletrônicos e em reatores nucleares (CETESB, 2018). Um outro

importante uso do cádmio é como eletrodo em baterias recarregáveis de Ni-Cd utilizadas em calculadoras e aparelhos similares. Cada bateria Ni-Cd contém aproximadamente 5 g de cádmio, caso seja incinerada grande parte do metal é volatilizado e liberado no meio ambiente. Na forma ionizada, a principal aplicação do cádmio é em pigmentos, um exemplo são os pigmentos de sulfeto de cádmio, os quais já foram muito aplicados na coloração de plásticos (BAIRD; CANN, 2011). Sua ampla utilização industrial em baterias, ligas, pigmentos, estabilizante de plásticos polivinílicos, galvanoplastia e em fertilizantes fosfáticos causou uma grande preocupação ambiental em relação aos seus efeitos (WILD, 1993).

O cádmio e os seus compostos estão presentes na atmosfera como material particulado suspenso. Porém, o cádmio pode ser volatilizado e emitido como vapor durante processos que envolvem altas temperaturas. A principal forma na atmosfera é o óxido de cádmio, sendo que sais, como o cloreto de cádmio, podem ser formados durante processos de incineração. Esse metal é capaz de se bioacumular em plantas aquáticas, invertebrados, peixes, mamíferos, moluscos e crustáceos (CETESB, 2018).

As principais formas de exposição humana ao cádmio são os alimentos, água e ar contaminados. Os cigarros e a exposição industrial também são significativas vias de exposição a esse metal tóxico (BARBALHO, 2017).

Os seres humanos ingerem uma pequena quantidade de cádmio diretamente da água ou pela inalação do ar, com exceção aos indivíduos que vivem nas proximidades de minas e fundições (BAIRD; CANN, 2011). Os alimentos são as principais fontes de ingestão de cádmio pela população não fumante (CETESB, 2018). No entanto, para os fumantes, a exposição ao cádmio é maior, considerando que esse metal é absorvido pelas plantações de tabaco e liberado pela fumaça na queima do cigarro (BAIRD; CANN, 2011). Estima-se que os fumantes se expõem a uma quantidade de 1,7 µg de cádmio por cigarro e cerca de 10% é inalado quando se fuma (CETESB, 2018). Pela similaridade com o metal zinco, as plantas absorvem cádmio pela água de irrigação e pelo solo, nesse último, quando há a aplicação de fertilizantes fosfáticos e lodo de esgotos contaminados nos campos agrícolas (BAIRD; CANN, 2011). De acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS, 1992), essa absorção é maior quando os valores de pH do solo estão baixos, dessa forma, processos que acidificam o solo, como a chuva ácida, podem aumentar as concentrações de cádmio nos alimentos.

Mesmo que o consumo direto da água contaminada não seja a principal forma de exposição ao cádmio pelo ser humano, observa-se que os corpos hídricos são o destino de grandes quantidades de contaminantes, como os metais pesados, advindos de várias fontes poluentes. Consequentemente, pela essencialidade que a água representa para a produção de alimentos bem como o ecossistema em sua totalidade, a água torna-se uma perigosa via de exposição ao cádmio pelo ser humano. Esse contexto corrobora a importância da remoção desses poluentes das águas residuárias para amenizar a contaminação dos corpos hídricos.

Historicamente, o maior problema ambiental envolvendo a contaminação por cádmio foi um evento que resultou na contração de uma doença degenerativa dos ossos (*itai-itai*) por centenas de pessoas no Japão, na região de Jintsu River Valley, no ano de 1950, que ocorreu devido à alta concentração de cádmio no arroz cultivado, que fora irrigado com água de um rio contaminado com cádmio dissolvido por sedimentos de uma mineração e fundição de zinco. Nessa doença, íons de Ca (II) presentes nos ossos são substituídos por Cd (II), por obterem a mesma carga e tamanho, tornando os ossos porosos e susceptíveis às fraturas ou colapsos (BAIRD; CANN, 2011).

A contaminação humana pelo metal pesado cádmio causa diversos efeitos graves, tais como pressão arterial alta, problemas renais, destruição do tecido testicular e dos glóbulos vermelhos (MANAHAN, 2001).

A exposição aos níveis altos de cádmio por meio da inalação de vapores de óxido de cádmio resulta em pneumonite aguda com edema pulmonar, o que pode ser letal. Já a exposição à ingestão de sais de cádmio solúveis pode causar gastroenterite. Quando a exposição ocorre por longos períodos, podem ocorrer efeitos crônicos nos pulmões e nos rins, como por exemplo, a ocorrência de doença obstrutiva das vias aéreas, podendo levar à insuficiência respiratória. O acúmulo de cádmio no córtex renal resulta em disfunção tubular renal com comprometimento de reabsorção de, por exemplo, proteínas, glicose e aminoácidos pelo corpo humano (OMS, 1992).

Outros efeitos da contaminação por cádmio são os distúrbios no metabolismo de cálcio, hipercalcúria e formação de cálculos renais. A alta exposição a esse metal combinada com outros fatores, como deficiências nutricionais, pode ocasionar o desenvolvimento de

osteoporose e osteomalácia. Considerando todos os efeitos da exposição humana ao cádmio, o rim é considerado o órgão-alvo crítico desse metal (OMS, 1992).

Também foram reportados efeitos pela ingestão humana de bebidas contaminadas com quantidades elevadas de cádmio, sendo que uma concentração de aproximadamente 16 mg mL^{-1} resultou em sintomas como náuseas, vômitos, diarreias e dores abdominais (CETESB, 2018). O cádmio e os compostos de cádmio foram classificados como cancerígenos para os humanos pela *International Agency for Research on Cancer* (IARC, 1993).

Grande parte da ação fisiológica do cádmio ocorre devido à sua similaridade química com o zinco, o que pode substituir o zinco em algumas enzimas, com consequente prejuízo em sua atividade catalítica (MANAHAN, 2001). A proteína metalotioneína, rica em enxofre, é capaz de proteger o ser humano contra a exposição crônica em baixos níveis de cádmio. Sua principal função é regular o metabolismo do zinco. Por possuir grupos sulfidrílicos, a metalotioneína consegue complexar quase todo o Cd (II) ingerido, posteriormente, o complexo formado é eliminado na urina. Porém, caso a quantidade de cádmio absorvida pelo corpo exceder a capacidade da metalotioneína de complexá-lo, o metal passa a ser estocado no fígado e nos rins. O cádmio é um contaminante cumulativo e, se não for eliminado rapidamente do sistema biológico do ser humano, seu tempo de vida no corpo é extenso (BAIRD; CANN, 2011). Quando concentrado no rim, sua meia-vida pode variar entre 10 e 20 anos (INDIA, 2019).

2.2 MÉTODOS DE REMOÇÃO DE METAIS PESADOS

Os metais pesados não são removidos pela maioria dos tratamentos biológicos de efluentes empregados. Por conseguinte, efluentes contendo esses elementos não devem ser descartados na rede pública para tratamento em conjunto com as águas residuárias domésticas (AGUIAR; NOVAES; GUARINO, 2002). Os métodos convencionais empregados para remoção de metais pesados de águas residuárias incluem precipitação química, flotação, filtração por membranas, adsorção, troca iônica, coagulação – floculação e tratamento eletroquímico (SHRESTHA et al., 2021).

A precipitação química é um processo simples e econômico, em que os produtos químicos reagem com os íons metálicos formando compostos insolúveis na forma de hidróxidos ou

sulfetos, podendo ser separados da massa líquida por sedimentação ou filtração. Porém, esse tratamento apresenta baixa eficiência quando se trata da remoção de baixas concentrações de íons metálicos, além de produzir um volume elevado de lodo químico que necessita de tratamento posterior (FU; WANG, 2011). Não é seletiva e exige a aplicação de grande quantidade de produtos químicos, além de que o processo ocorre de forma lenta e o lodo gerado possui baixa velocidade de sedimentação.

A troca iônica é amplamente aplicada na remoção de metais pesados de efluentes (FU; WANG, 2011) e possui vantagem por minimizar a geração de lodo (YUN et al., 2001). A regeneração das resinas de troca iônica com reagentes químicos se torna um custo no processo, podendo gerar poluição secundária grave. A filtração por membranas apresenta relevante eficiência na remoção de íons de metais pesados, mas apresenta algumas limitações de complexidade de processo, incrustação das membranas, além do baixo fluxo de permeado limitar sua aplicação (FU; WANG, 2011).

O lodo produzido nos processos de coagulação-floculação possui boas características de sedimentação e de desidratação. Nesse método há o consumo de produtos químicos e maior geração de volume de lodo. Os processos eletroquímicos são rápidos, eficientes, consomem menos produtos químicos e há menor produção de lodo, mas exigem altos investimentos em tecnologias eletroquímicas e o processo também tem elevado consumo de energia elétrica (FU; WANG, 2011).

A flotação também tem sido aplicada na remoção de metais pesados de águas residuárias (FU; WANG, 2011). Esse processo minimiza a geração de lodo, apresenta alta eficiência e seletividade na remoção de contaminantes e carece de baixos tempos de detenção hidráulica (RUBIO; SOUZA; SMITH, 2002).

A adsorção é um método eficaz e econômico na remoção de metais pesados em águas residuárias, além de permitir a flexibilidade no projeto e na operação (FU; WANG, 2011). Atualmente, esse método é o mais eficiente na remoção de concentrações traço de metais pesados em água (VUNAIN; MISHRA; MAMBA, 2016). Uma grande vantagem da adsorção é a possibilidade de os adsorventes serem recuperados e regenerados por meio do processo de dessorção. Porém, uma grande limitação desse tratamento é justamente o custo relacionado à dessorção e regeneração do adsorvente (LUZ, 2012). Para que a adsorção seja adotada pelas

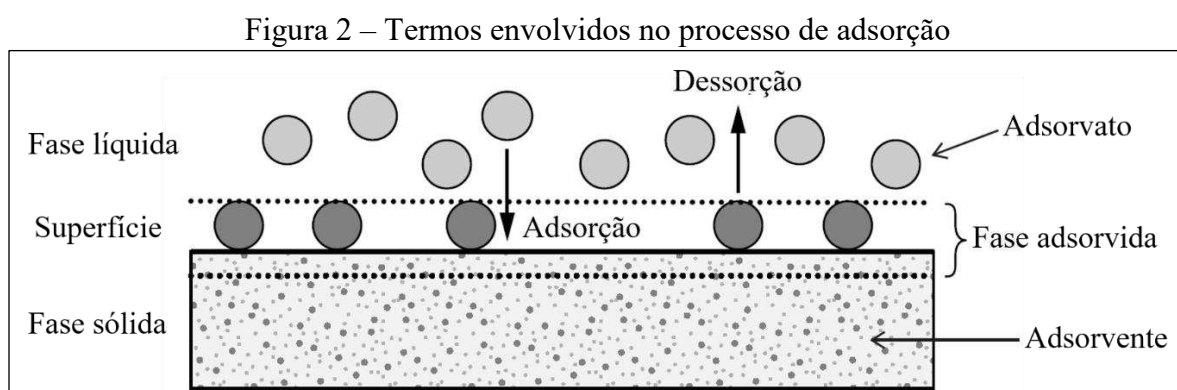
indústrias, alguns obstáculos como difícil segregação do adsorvente da solução e a síntese de adsorvente, precisam ser resolvidos. Assim, estudos têm sido realizados visando a incorporação de magnetismo aos adsorventes, buscando-se auxiliar a sua remoção das águas residuárias (MEHTA; MAZUMDAR; SINGH, 2015).

A sequência traz um item específico para a adsorção (item 2.3), incluindo a descrição do processo, os fatores que influenciam no processo e os diferentes tipos de adsorventes.

2.3 ADSORÇÃO

A adsorção tem apresentado resultados eficazes e muito promissores como uma tecnologia no tratamento de água de abastecimento público e de efluentes industriais (MEHTA; MAZUMDAR; SINGH, 2015). É amplamente aplicada para remoção de constituintes orgânicos refratários, inorgânicos residuais (nitrogênio, sulfetos e metais pesados) e compostos de odor (ASANO et al., 2007).

Na recuperação de água, a adsorção é utilizada para remoção de substâncias presentes em solução, acumulando-as em uma fase sólida. É considerada uma operação de transferência de massa, pois uma substância é transferida de uma fase líquida para uma fase sólida (ASANO et al., 2007). O material que fornece a superfície para a adsorção é chamado de adsorvente, enquanto que o retido recebe o nome de adsorvato. Caso as propriedades da fase aquosa sejam alteradas (pH, temperatura, concentração, dentre outras), o adsorvato retido na superfície do adsorvente pode ser liberado novamente para a fase aquosa ocorrendo um processo de dessorção (WORCH, 2012). Os termos básicos envolvidos no processo de adsorção são mostrados na Figura 2.



Fonte: Adaptado de Worch (2012).

As substâncias são adsorvidas por adsorção química (quimissorção) ou por adsorção física (fisissorção). Algumas comparações entre a adsorção física e química são apresentadas no Quadro 2.

Quadro 2 – Comparações entre os processos de adsorção física e química

Adsorção física	Adsorção química
Baixo calor de adsorção	Alto calor de adsorção
Não específica	Altamente específica
Monocamadas ou multicamadas	Somente monocamadas
Rápida, reversível	Pode ser lenta e irreversível
Não há transferência de elétrons, embora possa ocorrer polarização	Há transferência de elétrons para a ligação química entre adsorvato e adsorvente

Fonte: Adaptado de Ruthven (1984).

Na adsorção química, a atração entre o adsorvente e o adsorvato se aproxima de uma ligação química covalente ou eletrostática entre átomos, os adsorvatos ligados por adsorção química normalmente não podem se acumular em mais de uma camada devido à especificidade da ligação, os grupos de superfície carregados do adsorvente atraem cargas opostas e repelem as cargas semelhantes (CRITTENDEN et al., 2012). Quando a superfície do adsorvente é coberta por uma monocamada, a sua capacidade de adsorção é esgotada. Em muitos casos a adsorção química é raramente reversível, em que o adsorvente geralmente deve ser submetido a altas temperaturas para remover a fração adsorvida (SAWYER; McCARTY; PARKIN, 2003). A adsorção química é considerada altamente específica, pois somente as moléculas de adsorvato capazes de se ligar ao sítio ativo são adsorvidas quimicamente (VIDAL et al., 2014a). As interações eletrostáticas são significantes quando o adsorvente possui uma estrutura iônica (RUTHVEN, 1984). Ocorrem quando o adsorvente eletrólito é dissociado ou protonado em soluções aquosas (MORENO-CASTILLA, 2004).

Na adsorção física, o processo ocorre de forma rápida por meio de mecanismos de ligação não específicos, como as forças de Van der Waals. A adsorção física ocorre se as forças de atração entre o adsorvente e o adsorvato incluem apenas forças físicas, excluindo ligações covalentes e iônicas de cargas opostas. As forças e energias de ligação são mais fracas, podendo ser reversível e ocorrer a formação de multicamadas (CRITTENDEN et al., 2012). As forças de Van der Waals incluem as interações dipolo-dipolo, forças de dispersão e forças de indução (WORCH, 2012). Assim, quando as forças intermoleculares de atração das moléculas presentes na fase fluída e da superfície sólida forem suficientemente significativas, as moléculas

aderem-se à superfície do adsorvente (FOUST et al., 1982). Nesse tipo de adsorção, as moléculas não se ligam a um sítio específico, permanecendo livres sobre a superfície do adsorvente (SAWYER; McCARTY; PARKIN, 2003).

A adsorção física é considerada não localizada pois ocorre em toda a superfície do adsorvente, enquanto a química ocorre somente nos sítios ativos sendo, portanto, localizada (VIDAL et al., 2014a). Normalmente, na adsorção física o valor da entalpia envolvida no processo é menor que 50 kJ mol^{-1} , enquanto na adsorção química é maior que 50 kJ mol^{-1} (WORCH, 2012). Em alguns casos, a diferença entre adsorção química e adsorção física pode não ser tão evidente, considerando que a maioria dos processos adsorptivos é resultante da combinação entre os tipos de forças envolvidas em ambos os tipos de adsorção (DOMINGUES, 2005).

2.3.1 Fatores que influenciam o processo de adsorção

O mecanismo e a cinética de adsorção de íons metálicos dependem de uma série de fatores, como a natureza química dos adsorventes e de várias propriedades físico-químicas, como o pH da solução, a dosagem de adsorvente e a concentração inicial de metal no sistema (VUNAIN; MISHRA; MAMBA, 2016).

As características do adsorvente que influenciam a adsorção incluem a área superficial específica, o tamanho dos poros, os grupos funcionais presentes na superfície e a hidrofobicidade do material (COONEY, 1999 apud VIDAL et al., 2014a). A área superficial específica e o tamanho dos poros do adsorvente são fatores essenciais que determinam a quantidade de sítios ativos de adsorção e a acessibilidade dos sítios para o adsorvato. Geralmente a relação entre o tamanho dos poros e a área superficial é inversa. Além disso, o tamanho do poro limita o tamanho do adsorvato que poderá ser adsorvido (CRITTENDEN et al., 2012). Os poros podem ser classificados, baseando-se no seu diâmetro, em três categorias: microporos (poros com diâmetros inferiores a 2 nm), mesoporos (poros com diâmetros entre 2 e 50 nm) e macroporos (poros com diâmetros maiores que 50 nm) (SING et al., 1985).

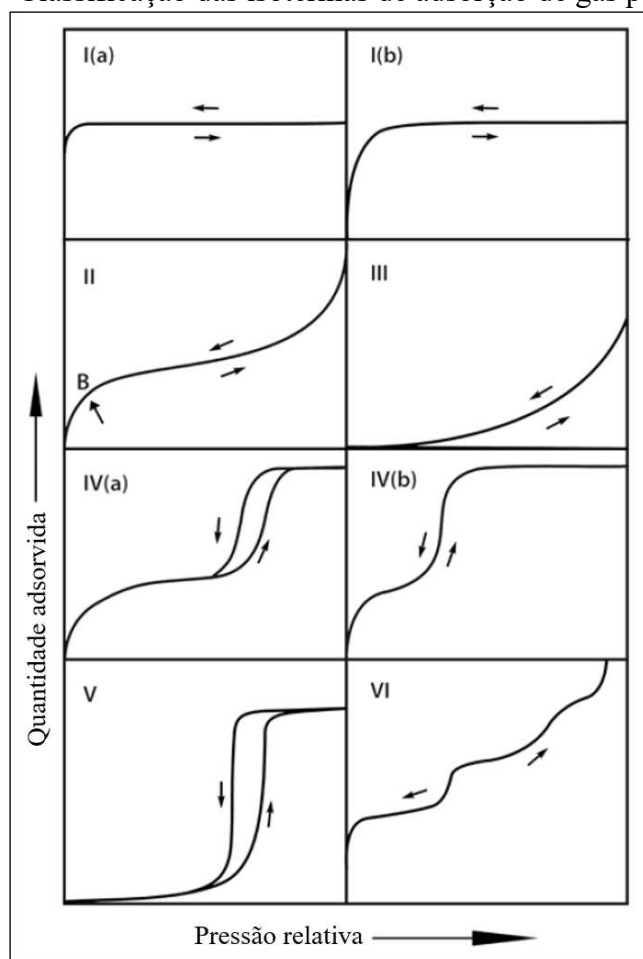
Devido a adsorção ser um fenômeno de superfície, a capacidade de adsorção do adsorvente é proporcional à sua área superficial específica (BALDISSARELLI, 2006; DOMINGUES, 2005). Essa propriedade é definida como a área de superfície total de um material sólido por unidade de massa e é dependente do tamanho das partículas, da estrutura e da porosidade do

material (ŠLJIVIĆ-IVANOVIĆ; SMİČIKLAS, 2020). Portanto, a área superficial específica é um parâmetro decisivo na eficiência do adsorvente, que são materiais tipicamente de alta porosidade (WORCH, 2012).

As medições de adsorção de gás são amplamente aplicadas para determinar a área de superfície e a distribuição do tamanho dos poros de diversos materiais sólidos, como adsorventes industriais, catalisadores, pigmentos, cerâmicas e materiais de construção. Constitui-se de uma parte essencial para compreensão do comportamento de superfícies sólidas (SING et al., 1985).

Nas recomendações da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) de 1985, as isotermas de fisissorção de gás foram agrupadas em seis tipos. Porém, nos últimos 30 anos, vários novos tipos de isotermas foram identificados e mostraram estar intimamente relacionados com as estruturas de poros dos materiais. A classificação atualizada de isotermas de fisissorção é apresentada na Figura 3 (THOMMES et al., 2015).

Figura 3 – Classificação das isotermas de adsorção de gás pela IUPAC



Fonte: Adaptado de Thommes et al. (2015).

Como mencionado, muitos adsorventes de alta área superficial são porosos e torna-se útil a distinção entre superfície externa e a interna de um material. Uma superfície externa inclui todas as proeminências e também a superfície das fissuras que são mais largas do que profundas. A superfície interna compreende as paredes de todas as fissuras, poros e cavidades que são mais profundas do que largas e que são acessíveis no adsorvente. Essa demarcação provavelmente dependerá do método de avaliação, considerando que a acessibilidade à superfície interna pode depender do tamanho e da forma das moléculas de adsorvato (SING et al., 1985).

A natureza do adsorvato quanto à sua polaridade, o tamanho da molécula e à solubilidade também exerce influência no processo adsorptivo. A polaridade exerce sua influência, considerando que um adsorvato com polaridade terá maior afinidade pela solução ou pelo adsorvente (DOMINGUES, 2005). No caso da adsorção de íons metálicos, por exemplo, dependendo da estrutura do adsorvente, quanto maior a solubilidade do adsorvato na solução aquosa menor resistência à sua adsorção.

O pH da solução determina a carga superficial do material adsorvente, controlando as interações eletrostáticas entre o adsorvato e o adsorvente, sendo um parâmetro essencial no processo de adsorção (TOLEDO et al., 2005 apud VIDAL et al., 2014a). A protonação e a desprotonação dos grupos funcionais de superfície do adsorvente influenciadas pelo pH da solução exercem grande influência na adsorção de íons metálicos (EL-DIB et al., 2020). Assim, valores de pH maiores que o pH_{PCZ} (pH do Ponto de Carga Zero) do material será favorecida a presença de cargas negativas na superfície do adsorvente, o que contribuirá para o aumento da atração eletrostática entre o adsorvente e os íons carregados positivamente de metais pesados (JUNG; LEE; LEE, 2018).

No caso em que o contaminante a ser removido é um metal, o pH da solução também determina a distribuição das espécies metálicas (VIDAL et al., 2014a). Portanto, o pH ideal para a adsorção de íons metálicos depende das propriedades de superfície do adsorvente e da distribuição das espécies do íon metálico (KUMAR et al., 2010).

Um outro fator importante é a presença de diferentes adsorvatos na solução, podendo resultar no aumento mútuo de adsorção, agir de forma independente ou ocorrer interferências de remoção entre os adsorvatos (LUZ, 2012). Segundo Park et al. (2016), a remoção de íons de

cádmio no adsorvente biochar de palha de gergelim foi altamente prejudicada na presença de outros íons metálicos como o chumbo, cobre, cromo e zinco.

2.3.2 Adsorventes

A aplicabilidade e a relação custo-benefício são fatores essenciais na seleção do adsorvente mais adequado para tratamento de poluentes inorgânicos (BARAKAT, 2011). A adsorção apresenta boa seletividade e remoção rápida de metais pesados, sendo que o adsorvente ideal deve apresentar as seguintes características: forte afinidade com os íons metálicos, elevado número de sítios ativos, permitir uma fácil recuperação, custo de reciclagem reduzido (JI; CHEN; ZHAO, 2019), alta capacidade de adsorção, contaminação mínima da água, economia de operação (VUNAIN; MISHRA; MAMBA, 2016), baixo custo, cinética de adsorção rápida e regeneração simples (GONG et al., 2017).

Os adsorventes aplicados no tratamento de águas residuárias podem ser de origem natural ou resultado de um processo industrial de produção ou de ativação. Exemplos de adsorventes naturais são os minerais de argila e os biopolímeros. Enquanto que os adsorventes carbonáceos e os poliméricos são exemplos de adsorventes resultantes de um processamento industrial. Os adsorventes poliméricos produzidos pela copolimerização de monômeros apolares ou fracamente polares apresentam propriedades de adsorção comparáveis aos carvões ativados, em contrapartida os altos custos do material e da regeneração impediram uma ampla aplicação até o momento (WORCH, 2012).

Ainda, os adsorventes podem ser classificados em duas classes: higroscópicos e hidrofóbicos. Os adsorventes higroscópicos possuem superfície polar, por isso apresentam grande afinidade com substâncias polares como a água, por exemplo, os aluminossilicatos, as aluminas e a sílica-alumina. Enquanto que os adsorventes hidrofóbicos são não-polares, não possuindo afinidade pela água, como exemplo os carbonáceos e poliméricos (LUZ, 2012). Dentre os adsorventes mais utilizados, destacam-se o carvão ativado, a alumina ativada, a sílica ativada, as zeólitas e os adsorventes poliméricos. Além desses, vários novos tipos de adsorventes estão sendo ou foram desenvolvidos recentemente (TIEN, 2019).

Os adsorventes baseados em carbono possuem alta área superficial específica e são amplamente aplicados na adsorção de metais pesados. As membranas nanofibras também têm atraído

atenção devido às suas propriedades físicas e químicas; esses materiais possuem área superficial e porosidade superiores às membranas convencionais. Os biopolímeros, como a quitosana, possuem ótimas propriedades quelantes devido aos grupos amina presentes. Adsorventes compostos por materiais de biomassa, como a cana-de-açúcar e a casca de arroz, também vêm sendo bastante aplicados nos processos adsorptivos por obterem grupos funcionais como álcool, aldeído e cetonas, que aumentam a interação com íons metálicos e melhoram a capacidade de adsorção (MAIA, 2019). Alguns adsorventes de baixo custo, como derivados de resíduos agrícolas, subprodutos industriais, materiais naturais ou biopolímeros modificados, também são utilizados no tratamento de águas residuárias contaminadas com metais pesados (BARAKAT, 2011).

Os nanomateriais possuem algumas propriedades físico-químicas que permitem a sua ampla aplicação no tratamento de águas residuárias para remoção de metais pesados. Essas propriedades incluem a elevada relação de área superficial e volume em comparação com partículas maiores, a capacidade de fácil funcionalização com frações orgânicas para aumentar a afinidade por determinado composto e a alta seletividade para elementos tóxicos alvos em soluções aquosas (VUNAIN; MISHRA; MAMBA, 2016). Uma avaliação crítica dos nanomateriais como adsorventes indica o sucesso das nanopartículas na remoção de íons metálicos, ânions e espécies orgânicas e biológicas da água. Os nanoadsorventes conseguem remover poluentes mesmo em baixas concentrações e em condições variadas de pH e temperatura, além disso, a quantidade necessária desse tipo de adsorvente é baixa, tornando o tratamento mais econômico (ALI, 2012).

O Quadro 3 traz diversos estudos de adsorção de cádmio, incluindo os adsorventes aplicados e suas propriedades como área superficial específica, capacidade máxima de adsorção e as isotermas de adsorção correspondentes. Conforme pode ser observado, alguns adsorventes apresentaram elevada capacidade de adsorção mesmo com uma reduzida área superficial específica. Como exemplo, as nanopartículas magnéticas revestidas com goma laca apresentaram uma área superficial específica de $57 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e capacidade de adsorção de cádmio de 19 mg g^{-1} , enquanto que o adsorvente de casca de ovo apresentou uma área superficial de $22 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e capacidade de adsorção de cádmio de 329 mg g^{-1} . Essa comparação indica que os grupos de sítios ativos do adsorvente são essenciais na afinidade do adsorvente pelo adsorvato e que somente a área superficial específica não é decisiva na eficiência de remoção de uma substância no processo de adsorção.

Quadro 3 – Estudos de adsorção de Cd (II), incluindo os adsorventes aplicados e suas propriedades como área superficial específica, capacidade máxima de adsorção e as isotermas de adsorção correspondentes

Adsorvente	Área superficial específica do adsorvente ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg g^{-1})	Isoterma de adsorção	Referência bibliográfica
Nanopartículas de níquel em nanotubos de carbono de paredes múltiplas ativadas	1242	415,83	Langmuir	Egbosiuba et al. (2022)
Lodo ativado do tratamento de águas residuárias da indústria de tetraciclina	11,92	9,12	Langmuir	Qin et al. (2019)
Nanocompósito de nanopartículas de quitosana - carvão ativado - ferro	419,20	344	Langmuir	Sharififard et al. (2018)
Nanopartículas de dióxido de estanho	24,48	1275,50	Langmuir	Kumar et al. (2016)
Nanopartículas de TiO_2 (dióxido de titânio) modificada com dendrímero poli (amido aminas)	345	288	Langmuir	Maleki et al. (2016)
Casca de amendoim em pó	-	11,36	Langmuir	Abdelfattah et al. (2016)
Casca de ovo	21,70	328,95	Langmuir	Baláz et al. (2015)
Óxido de grafite	-	204,08	Langmuir	Sheet, Kabbani e Holail (2014)
Óxido de grafeno magnético	180	127,13	Langmuir	Nandi et al. (2013)
Nanotubos de carbono funcionalizados com nanopartículas de prata	101,47	54,92	Langmuir	Ramana, Yu e Sessaiah (2013)
Nanopartículas magnéticas revestidas com goma-laca	56,95	18,80	Langmuir e Freundlich	Gong et al. (2012)
Casca de arroz	320,90	-	Freundlich	Kumar et al. (2010)
Carvão ativado	171,05	-	-	Srivastava, Mall e Mishra (2008)

Como no presente estudo o núcleo adsorvente é a nanopartícula magnética de ferrita de manganês modificada com poliestireno sulfonado, a sequência traz uma revisão sobre: nanopartículas magnéticas, que inclui a contextualização e importância – item 2.3.2.1; ferrita de manganês, que inclui as características e a síntese - item 2.3.2.2; modificação da nanopartícula magnética, que inclui uma descrição sobre a importância da sua modificação e a utilização do polímero poliestireno - item 2.3.2.3; sulfonação do poliestireno - item 2.3.2.4.

2.3.2.1 Nanopartículas magnéticas

A definição de nanotecnologia apareceu quando o físico norte-americano Richard Philips Feynman, em uma conferência no Instituto de Tecnologia da Califórnia no ano de 1959, propôs que materiais em escala atômica poderiam ser obtidos. Desde então, a nanotecnologia vem sendo aplicada em diversas áreas, como em eletrônica, informática, fármacos, cosméticos, agroquímica, remediação ambiental, dentre outras (SARGENTELLI, 2012).

As nanopartículas são materiais ultrafinos do tamanho da ordem nanométrica, geralmente entre 1 e 100 nm, que possuem uma elevada área superficial de contato devido ao seu tamanho reduzido. Como são partículas em escala nanométrica, tendem a ser afetadas pelo comportamento dos átomos ou da sua molécula, mostrando propriedades diferentes das partículas a granel do mesmo material (YOKOYAMA et al., 2018). As propriedades elétricas, ópticas e magnéticas mudam drasticamente com a redução das dimensões das partículas de macro para nanoescala (BEVERIDGE; STEPHENS; WILLIAMS, 2011).

Em escala nanométrica, à medida que o tamanho das partículas diminui, a proporção da área superficial em relação ao volume é aumentada, predominando a influência das propriedades da superfície do material. Como exemplo, materiais como polímeros, cerâmicos, metais, óxidos metálicos e derivados de carbono, como os nanotubos de carbono, em escala nanométrica, apresentam uma alta proporção de área superficial e tamanho de partícula, o que proporciona propriedades que permitem diversas aplicações (VUNAIN; MISHRA; MAMBA, 2016).

As nanopartículas magnéticas constituem um grupo importante de nanopartículas e podem ser compostas por vários materiais, como os metais cobalto e níquel, ligas metálicas como ferro-platina e por óxidos metálicos (GOVAN; GUN'KO, 2014), como a ferrita de manganês (que é

o foco deste estudo). As nanopartículas de óxidos magnéticos são compostas principalmente por magnetita (Fe_3O_4) e por hematita (Fe_2O_3) (FONTANIVE et al., 2014).

As partículas ferromagnéticas ou ferrimagnéticas se tornam superparamagnéticas com a redução das dimensões. Tais nanopartículas apresentam momentos magnéticos altos, raramente mantidos após a remoção do campo magnético externo (BRANCO, 2013; MRÓWCZYŃSKI, 2014; YANG et al., 2004) e também respondem rapidamente a esses campos aplicados sobre elas com remanência (magnetismo residual) e coercividade (campo necessário para trazer a magnetização a zero) desprezíveis (LU; SALABAS; SCHÜTH, 2007).

A magnetização das nanopartículas é dependente do tamanho desses materiais (MARTINEZ-BOUBETA; SIMEONIDIZ, 2019). Assim, de acordo com Mrówczyński (2014), o fenômeno de superparamagnetismo está estritamente relacionado com materiais nanométricos compostos por domínios magnéticos únicos, sendo esses domínios regiões onde os momentos magnéticos se encontram orientados para a mesma direção (SANTOS, 2011). Lu, Salabas e Schüth (2007) explicam que, usualmente, o superparamagnetismo ocorre quando as dimensões das partículas estão em torno de 10 a 20 nm. Já Beveridge, Stephens e Williams (2011) consideram que nanopartículas com diâmetro inferior a aproximadamente 30 nm geralmente são superparamagnéticas.

A utilização dos nanoadsorventes magnéticos compostos por óxido de ferro apresenta vantagens pela síntese desses materiais ser simples, envolvendo basicamente a utilização de sais baratos em soluções aquosas. No entanto, ainda existem alguns obstáculos para a ampla utilização de nanoadsorventes magnéticos na remoção de poluentes de águas residuárias. No campo de aplicação, o projeto das unidades de tratamento é uma questão que ainda necessita de estudos. A dispersão dos nanoadsorventes magnéticos na massa líquida aumenta a eficiência do tratamento e essa configuração requer um tanque simples, mas com grande volume além de um separador magnético eficiente para recuperação dos adsorventes. Essa etapa de recuperação é essencial para permitir a reciclagem dos nanoadsorventes magnéticos, reduzindo custos e a ausência de material liberado para o meio ambiente. Portanto, os nanoadsorventes magnéticos exibem grande potencialidade para aplicação na remoção de poluentes em escala real em um futuro próximo (BORUAH; BORTHAKUR; DAS, 2019).

2.3.2.2 Ferrita de manganês

As nanopartículas magnéticas de óxido de ferro têm apresentado grande potencial para diversas aplicações tecnológicas, como o armazenamento de informações, uso em dispositivos eletrônicos, diagnósticos médicos, transporte de medicamentos (WANG; SUN, 2007), aprimoramento de contraste por ressonância magnética, reparo de tecidos e separação celular (GUPTA, A. K.; GUPTA, M., 2005).

As nanopartículas magnéticas compostas por ferrita de manganês vêm sendo amplamente aplicadas como adsorvente nos estudos de remoção de íons metálicos em soluções aquosas, como exemplo: nanopartículas de ferrita de manganês modificada com polivinilpirrolidona para remoção de chumbo, cádmio e níquel (NAZ et al., 2020), compósitos de nanopartículas de ferrita de manganês e biochar para atuar na remoção de cádmio (JUNG; LEE; LEE, 2018), nanopartículas de ferrita de manganês combinadas com óxido de grafeno para remoção de chumbo (KUMAR et al., 2014; VERMA et al., 2020) e arsênio (KUMAR et al., 2014; HUONG et al., 2018), nanopartículas de ferrita de manganês modificada com biopolímeros carboximetilados para remoção de chumbo (PEREZ et al., 2019), nanopartículas de ferrita de manganês para remoção de arsênio (MARTINEZ-VARGAS et al., 2018) e nanopartículas de ferrita de manganês com cobalto para remoção de cromo e arsênio (AHALYA; SURIYANARAYANAN; RANJITHKUMAR, 2014; MARTINEZ-VARGAS et al., 2017).

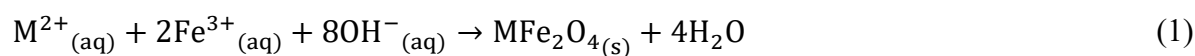
As ferritas são óxidos duplos compostos de ferro e por algum outro metal (CULLITY; GRAHAM, 2009). Esses materiais são derivados do óxido de Fe (III) e formados pela substituição do átomo de Fe (II) no cristal da magnetita por outro metal bivalente (MARTINEZ-BOUBETA; SIMEONIDIZ, 2019). As ferritas apresentam um comportamento ferrimagnético, em que os momentos magnéticos não se anulam, ocorrendo uma magnetização espontânea líquida à temperatura ambiente. Podem ser divididas em dois grupos, de acordo com sua estrutura cristalina: as ferritas magnéticas cúbicas são as que possuem como fórmula geral $MO.Fe_2O_3$ ou MFe_2O_4 , em que M é um íon metálico divalente como Mn, Ni, Fe, Co ou Mg; e as ferritas magnéticas hexagonais, em que as mais importantes são as ferritas de bário ($BaO.6Fe_2O_3$) e as de estrôncio ($SrO.6Fe_2O_3$). A estrutura cristalina das ferritas cúbicas, como a ferrita de manganês, é do tipo espinélio, recebe esse nome por sua estrutura ser baseada na do mineral espinélio aluminato de magnésio ($MgAl_2O_4$). Essa estrutura é complexa, os grandes íons de oxigênio são compactados bem próximos em um arranjo cúbico de face centrada,

enquanto que os íons de metal muito menores ocupam os espaços entre eles (CULLITY; GRAHAM, 2009).

Com exceção das ferritas cúbicas de cobalto, que são magneticamente duras, as demais se classificam como magneticamente macias (CULLITY; GRAHAM, 2009). As ferritas duras são dificilmente desmagnetizadas, enquanto que as macias são facilmente magnetizadas e desmagnetizadas (SORRENTINO NETO, 2016).

São diversas as rotas aplicadas para a síntese de nanopartículas magnéticas, dentre elas a coprecipitação, microemulsão, decomposição térmica, solvotérmica, sonoquímica, combustão, assistida por micro-ondas e a deposição de vapor químico (FARAJI; YAMINI; REZAEI, 2010). As propriedades da ferrita de manganês são dependentes da composição, morfologia e do tamanho que estão intimamente ligadas às condições de preparação (YANG et al., 2013). No presente estudo, as nanopartículas de ferrita de manganês foram sintetizadas pelo método de coprecipitação.

O método de coprecipitação é uma rota simples e conveniente para sintetizar nanopartículas magnéticas (óxidos e ferritas) em soluções salinas aquosas. A precipitação das nanopartículas ocorre pela adição de uma base sob atmosfera inerte à temperatura ambiente ou elevada. A reação química da síntese de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro e ferritas, usualmente preparadas em meio aquoso, pode ser expressa pela Equação 1 (FARAJI; YAMINI; REZAEI, 2010).



Na qual: M pode ser Fe, Mn, Co, Mg, Zn e Ni.

O tamanho, a forma e a composição das nanopartículas magnéticas dependem de várias condições operacionais aplicadas na síntese, como exemplo, a razão molar $M^{2+}:Fe^{3+}$, temperatura de reação, tipo de base, o pH, tipos de sais utilizados (cloretos, sulfatos, nitratos), a força iônica, velocidade de mistura e eventual borbulhamento de gás nitrogênio (FARAJI; YAMINI; REZAEI, 2010).

Perez et al. (2019) prepararam nanopartículas magnéticas de ferrita de manganês pelo método de coprecipitação para adsorção de chumbo. Na síntese, uma solução contendo ácido clorídrico (HCl), manganês e ferro numa razão molar de 1:2 ($\text{Mn}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$) foi titulada com hidróxido de sódio (NaOH) (2 mol L^{-1}) (aproximadamente 220 mL de NaOH) sob agitação vigorosa a 25°C até atingir pH igual a 11. Após, a mistura foi aquecida a aproximadamente 100°C sob agitação magnética durante 60 min, sendo a fração precipitada lavada com água até atingir pH neutro. Por fim, as nanopartículas magnéticas foram tratadas com HCl ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) por 30 min, sendo o precipitado centrifugado e disperso em água. Por meio das análises de DRX (Difração de Raios-X) e aplicando a equação de Scherrer, foram obtidas nanopartículas magnéticas de ferrita de manganês com um diâmetro médio do cristalito de $33,5 \pm 2,4 \text{ nm}$; enquanto que na análise AFM (Microscopia de Força Atômica) o diâmetro da partícula era igual a $170 \pm 35 \text{ nm}$. A área superficial específica determinada pelo método BET (Brunauer, Emmett, Teller) foi de $5,28 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. As medições de AFM consideram o tamanho real e não apenas o tamanho cristalino das partículas analisadas, como é realizado no DRX, devido a isso os tamanhos das partículas se diferem entre as duas técnicas de caracterizações.

Martinez-Vargas et al. (2018) produziram nanopartículas de ferrita de manganês pelo método de coprecipitação para aplicação na adsorção de arsênio. Para a síntese utilizaram $2,0 \text{ mmol}$ de sulfato de manganês dissolvidos em uma solução composta por água deionizada e HCl ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$), sendo então agitada a 400 rpm . Posteriormente, $0,5 \text{ mmol}$ de sulfato de ferro e $4,0 \text{ mmol}$ de nitrato de ferro, também dissolvidos, foram adicionados à solução. A mistura permaneceu em agitação vigorosa por 5 min; ao final desse tempo prosseguiu-se a adição gota a gota de um volume de 100 mL de NaOH ($1,5 \text{ mol L}^{-1}$) sob agitação máxima para a formação do precipitado. Após, a mistura permaneceu a 80°C ainda sob agitação vigorosa por 90 min. A fração precipitada de coloração preta foi lavada três vezes com água deionizada com a assistência da separação magnética e seca à temperatura de 45°C . As dimensões das nanopartículas magnéticas obtidas por meio de análise das imagens por MET foram de aproximadamente 50 nm e aglomerados de partículas com diâmetros menores que 20 nm foram identificados. A área superficial obtida foi de $81,09 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Em um outro exemplo, Diegues et al. (2006) produziram as nanopartículas magnéticas de ferrita de manganês também pelo método de coprecipitação. Para a síntese utilizaram uma solução composta por sais de cloreto de manganês e cloreto de ferro numa razão molar de 1:2 ($\text{Mn}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$). Na solução contendo os metais adicionou-se NaOH (5 mol L^{-1}), mantendo sob

agitação para a precipitação da ferrita de manganês. Posteriormente, para se obter a magnetização das partículas, aqueceram a solução com o precipitado a 98 °C durante um intervalo de 1 h sob agitação constante. Ao final desse tempo, separaram as partículas do líquido com o auxílio de um ímã, sendo lavadas com água destilada até atingir pH neutro, para eliminar os reagentes não processados. Por fim, as partículas foram secas e armazenadas no dessecador para protegê-las da umidade. Assim, aplicando a equação de Scherrer, foram obtidas nanopartículas magnéticas de ferrita de manganês com diâmetro médio de cristalito de 31 nm.

2.3.2.3 Nanopartículas magnéticas modificadas

As nanopartículas magnéticas são muito susceptíveis à oxidação e aglomeração por apresentarem uma elevada área superficial específica, alta reatividade química e interação dipolo magnética. Em condições ambientais, a oxidação da superfície da nanopartícula magnética pode resultar na formação de uma fina camada de óxido (FARAJI; YAMINI; REZAEE, 2010). Esses fenômenos podem causar perda de magnetismo e de dispersibilidade. Portanto, é essencial desenvolver soluções eficientes de proteção para estabilizar quimicamente as nanopartículas magnéticas contra a degradação. Essas soluções compreendem enxerto ou revestimento das nanopartículas magnéticas com espécies orgânicas, incluindo surfactantes e polímeros, ou inorgânicas, como sílica e carbono, podendo além de estabilizá-las, serem utilizadas para posterior funcionalidade (LU; SALABAS; SCHÜTH, 2007). A estabilidade das nanopartículas magnéticas pode ser atingida por meio da repulsão eletrostática ou repulsão estérica fornecidas pelos grupos inseridos em sua superfície (FARAJI; YAMINI; REZAEE, 2010). Nesse caso, além da modificação superficial ou revestimento das nanopartículas magnéticas serem eficazes para diminuir sua aglomeração em águas residuárias, podem ser aplicadas para aumentar a afinidade de adsorção por metais pesados (JI; CHEN; ZHAO, 2019). A introdução de grupos funcionais aliada com uma estrutura porosa pode melhorar significativamente a eficiência de adsorção de um adsorvente (LI et al., 2015).

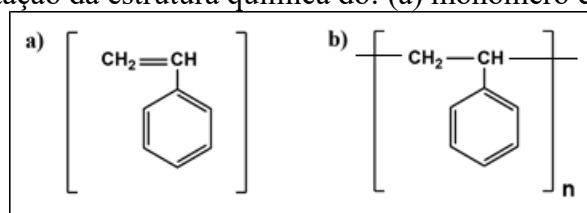
Essas nanopartículas magnéticas revestidas com espécies orgânicas foram denominadas aqui como nanopartículas magnéticas modificadas. Esses materiais possuem elevada proporção de área superficial e volume, alto número de sítios ativos de superfície, não geram poluentes secundários e altas propriedades magnéticas. Devido às suas características físico-químicas, as nanopartículas magnéticas com superfície modificada exibem alta eficiência de adsorção, alta taxa de remoção de contaminantes e separação fácil e rápida do adsorvente do meio aquoso por

meio da aplicação de campo magnético externo. Essa fácil separação é essencial para melhorar a eficiência de operação do processo de adsorção. Além disso, a possibilidade de reutilização das nanopartículas pode colaborar substancialmente na redução do custo do tratamento (KAUR et al., 2014).

De uma forma geral, devido às suas características de baixa densidade e propriedades físicas e químicas versáteis, os polímeros estão substituindo gradativamente outros materiais como vidros e metais, contribuindo de forma significativa na poluição ambiental. Um exemplo desses polímeros é o poliestireno (PS) (RODRIGUES FILHO et al., 2008).

O PS é um homopolímero componente de um grupo de resinas termoplásticas, que inclui também o polietileno (PE), polipropileno (PP), policloreto de vinila (PVC) e o polietileno tereftalato (PET) (MONTENEGRO; SERFATY, 2002). Homopolímeros são formados por monômeros de uma única espécie e termoplásticos são materiais que podem ser amolecidos por aquecimento e endurecidos por resfriamento sem perder suas propriedades (SILVA, 2006). O PS é obtido pela polimerização do estireno (vinil benzeno) que, por sua vez, é obtido a partir do etilbenzeno (derivado do benzeno e eteno) (MONTENEGRO; SERFATY, 2002). A molécula de poliestireno é composta por grupos metileno e metino alternados e, em cada unidade de repetição, contém um anel pendente de benzeno (SMITH, 1998). A representação da estrutura química do estireno (monômero do poliestireno) e do poliestireno são mostradas na Figura 4.

Figura 4 – Representação da estrutura química do: (a) monômero estireno; (b) poliestireno



Fonte: Adaptado de Andrade (2017).

De acordo com Montenegro e Serfaty (2002), o PS é o pioneiro dentre os termoplásticos, sua produção comercial iniciou em 1930 na Alemanha e é vendido comercialmente em três formas ou tipos:

- Resina cristal ou standard, que apresenta como características transparência, brilho e possui fácil coloração, é aplicada principalmente em embalagens da indústria alimentícia e copos descartáveis;

- Poliestireno Expandido (EPS), conhecido no Brasil pela marca Basf-Isopor[®], sendo uma espuma rígida produzida pela expansão da resina PS durante sua polimerização, é um material muito aplicado na proteção de embalagens e em isolamento térmico;
- Poliestireno de Alto Impacto (HIPS), que é um poliestireno modificado com elastômeros de polibutadieno, possui alta resistência ao impacto e é aplicado na fabricação de computadores e eletrodomésticos.

Com o elevado consumo do poliestireno pela sociedade, o destino principal para esse material são aterros e lixões devido ao seu processo de reciclagem não compensar economicamente pelo baixo valor da resina virgem (RODRIGUES FILHO et al., 2008). Uma alternativa em relação à poluição ambiental resultante de resíduos de polímeros plásticos tem sido sua reciclagem química ou física, transformando-os em produtos com novas aplicações (LANDIM, 2005).

O poliestireno é um polímero que permite uma fácil sulfonação pela sua capacidade em sofrer substituições eletrofílicas nos anéis benzênicos da sua cadeia polimérica (CORRENTE; RODRIGUES FILHO; ASSUNÇÃO, 2005), tornando-se uma técnica economicamente interessante para reciclar resíduos de poliestireno (KUCERA; JANCAR, 1998). Neste estudo, o poliestireno sulfonado foi empregado na modificação da superfície das nanopartículas magnéticas de ferrita de manganês.

2.3.2.4 Sulfonação do poliestireno

As primeiras informações sobre sulfonação de polímeros, como o poliestireno, foram publicadas antes da II Guerra Mundial; a partir desse momento a utilização de polímeros sulfonados expandiu-se em diversos setores, como industriais, domésticos e médicos. Ionômeros sulfonados são compostos macromoleculares com grupos sulfônicos ($-\text{SO}_3\text{H}$) inseridos, possuem propriedades químicas e físicas que permitem sua ampla aplicação industrial, como a produção de misturas compatíveis de polímeros não miscíveis, materiais de troca iônica, membranas de osmose inversa, plastificantes, concretos e compostos condutores (KUCERA; JANCAR, 1998).

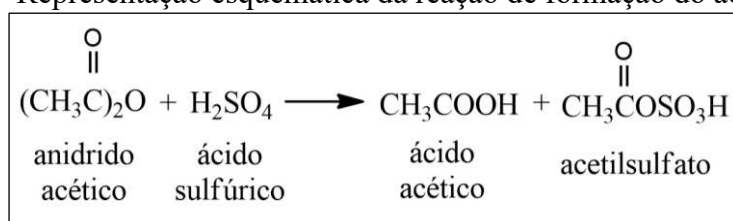
A sulfonação é uma reação de substituição utilizada para adicionar o grupo $-\text{SO}_3\text{H}$ em uma molécula de um composto orgânico por meio de ligações químicas ao carbono ou ao nitrogênio, o que é menos frequente. A reação de sulfonação é uma substituição eletrofílica em que átomos

de oxigênio mais eletronegativos atraem a densidade eletrônica do átomo do enxofre que, por sua vez, se torna um centro eletrofílico. Esse centro eletrofílico reage com os elétrons π deslocalizados do anel aromático na posição com maior densidade eletrônica, determinada pela posição e pelo tipo de outros grupos localizados ao redor do anel aromático (KUCERA; JANCAR, 1998). Essa reação resulta em carbocátions intermediários que, por meio da transferência de prótons, conseguem recuperar a aromaticidade do anel (CÁNOVAS et al., 2006); sendo provável que no poliestireno essa substituição ocorra na posição *para*, devido aos efeitos estéricos da cadeia polimérica e a repulsão dos grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ (KUCERA; JANCAR, 1998).

A sulfonação de um polímero pode ser realizada por meio de uma reação homogênea, utilizando hidrocarbonetos ou solventes clorados (KUCERA; JANCAR, 1998), ou heterogênea, com o polímero e o agente de sulfonação apresentando-se em fases diferentes (MARTINS, 2002). Compostos como, por exemplo, o ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido clorossulfônico (ClSO_3H), SO_3 e seus complexos como o acil ou alquil sulfatos são bastantes utilizados como agentes sulfonantes (KUCERA; JANCAR, 1998).

De acordo com Kucera e Jancar (1998), a reação de sulfonação mais utilizada na preparação de poliestireno sulfonado é a sulfonação homogênea com o agente sulfonante acetilsulfato em uma solução de dicloroetano, cujo método é patenteado por Makowski, Lundberg e Singhal (1975), os quais reportaram que nesta reação não há degradação significativa do produto de reação. O acetilsulfato é um agente sulfonante obtido a partir da reação química do anidrido acético com o ácido sulfúrico (ANDRADE, 2017; CÁNOVAS et al., 2006). A representação esquemática da reação de formação do acetilsulfato é apresentada na Figura 5.

Figura 5 – Representação esquemática da reação de formação do acetilsulfato



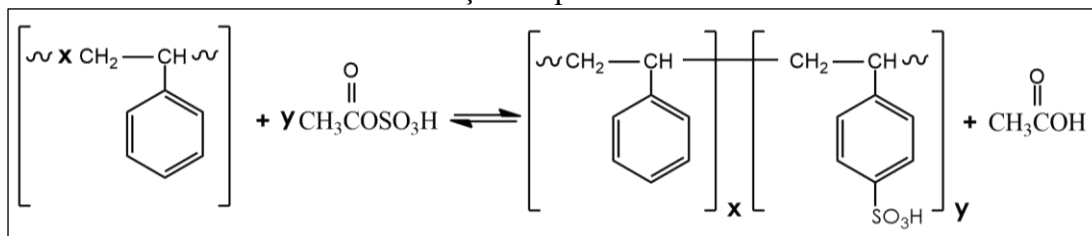
Fonte: Adaptado de Kucera e Jancar (1996).

A utilização do acetilsulfato como agente sulfonante permite o uso de baixas concentrações de ácido sulfúrico comparado com a aplicação direta do ácido sulfúrico como agente sulfonante.

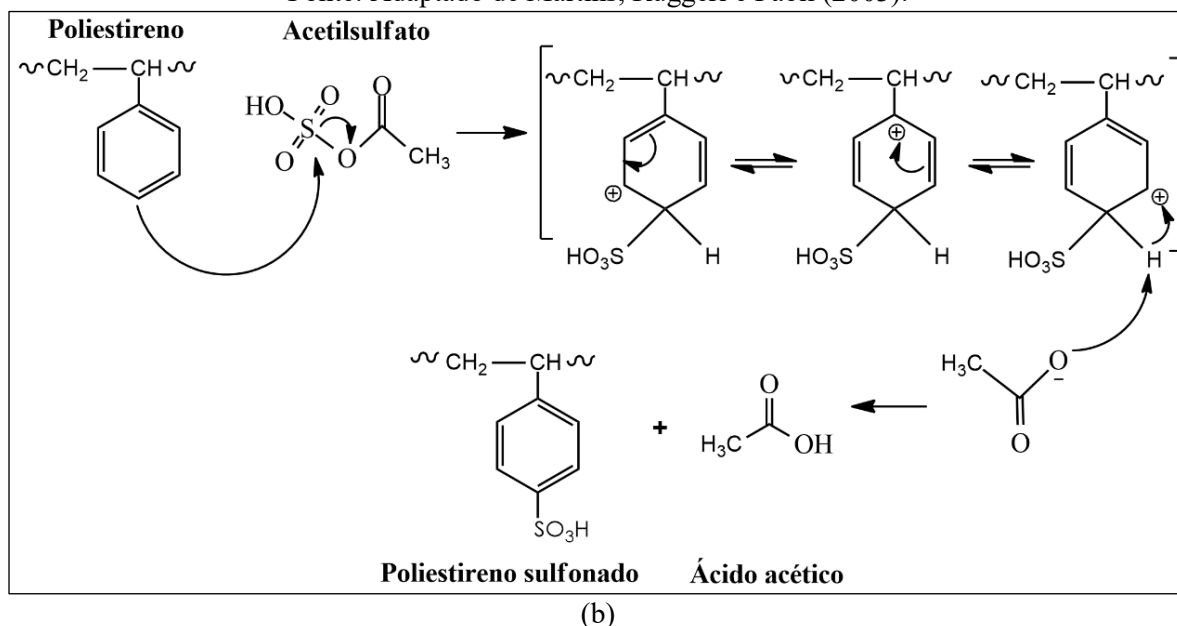
No entanto, a síntese realizada em meio heterogêneo tem como vantagem o não emprego de solventes durante o processo, facilitando a separação dos produtos finais (RODRIGUES FILHO et al., 2008). O acetilsulfato também se apresenta como um agente sulfonante mais brando por ser menos oxidante em comparação com os tradicionais, como o ácido clorossulfônico e o ácido sulfúrico concentrado e fumegante, permitindo preservar a estrutura do sólido durante a reação (SOLDI, 2006).

A pré-sulfonação ocorre quando a sulfonação é realizada diretamente no monômero antes da polimerização, enquanto que a pós-sulfonação ocorre quando a sulfonação é realizada diretamente no polímero (ANDRADE, 2017). O resultado da sulfonação do poliestireno (pós-sulfonação) com o acetilsulfato é um produto parcialmente sulfonado, com grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ distribuídos de forma aleatória ao longo da estrutura do poliestireno (CÁNOVAS et al., 2006). O esquema da reação e o mecanismo de sulfonação do poliestireno utilizando como agente sulfonante o acetilsulfato são apresentados na Figura 6.

Figura 6 – (a) Esquema da reação de sulfonação do poliestireno com acetilsulfato; (b) mecanismo de sulfonação do poliestireno com acetilsulfato



Fonte: Adaptado de Martins, Ruggeri e Paoli (2003).



Fonte: Adaptado de Sobreira (2016).

O poliestireno sulfonado (PSS) tem sido aplicado em diversos trabalhos, como exemplo na constituição de membranas para atuar como catalisador na reação de produção de biodiesel (LIMA, A. P. et al., 2018), como plastificante ou mistura para reduzir o teor de água no concreto (ASSUNÇÃO et al., 2005; ANDRADE, 2017), em coagulação nos tratamentos de água (LANDIM et al., 2003; RODRIGUES FILHO et al., 2008), na adsorção de corantes orgânicos (AL-SABAGH et al., 2018) e na adsorção de fármacos (LIMA, C. R. M. et al., 2018). Por ser um polímero aniônico, o PSS também recebeu ampla aplicação na adsorção de íons metálicos na forma de nanoesferas (GONG et al., 2017; PENG et al., 2019) e também combinado com nanopartículas magnéticas compostas de zircônio e magnésio (SUN et al., 2018).

2.4 MECANISMOS DE ADSORÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS MODIFICADAS COM POLIESTIRENO SULFONADO

Quando o adsorvente é um óxido de ferro, como a ferrita de manganês, os grupos funcionais presentes podem ser as hidroxilas de superfície, que são espécies quimicamente reativas em um ambiente aquoso, podendo ser provenientes da interação com moléculas de água ou do -OH estrutural do material. Assim, a carga na superfície do óxido se estabelece por meio da ionização dos grupos hidroxila superficiais, ao qual corresponde à adsorção ou dessorção de prótons dependendo do pH da solução (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003). Diante disso, se o valor do pH da solução for menor que pH_{PCZ} do adsorvente, a sua superfície será enriquecida com uma carga superficial positiva, conforme apresentado na Equação 2 (McCAFFERTY, 2015).



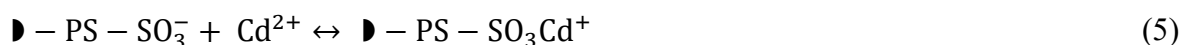
Na qual: D = superfície dos adsorventes.

Quando o valor do pH da solução aquosa for maior que o pH_{PCZ} dos adsorventes, a superfície do material será enriquecida com uma carga superficial negativa, conforme apresentado na Equação 3 (McCAFFERTY, 2015). Nesse caso, a adsorção de íons de Cd (II) poderá ser favorecida, como apresentado na Equação 4.



Portanto, quando em solução aquosa acima do pH_{PCZ} dos adsorventes, é provável que ocorra uma atração eletrostática considerável entre a superfície carregada negativamente do adsorvente e os cátions metálicos. Em contrapartida, à medida que os valores de pH diminuem, a quantidade de locais carregados positivamente aumenta, desfavorecendo a adsorção dos cátions metálicos devido à repulsão eletrostática (NASSAR, 2010).

Além dos possíveis grupos hidroxila na superfície das NPM_{PSS} , a adsorção de íons metálicos pelo poliestireno sulfonado ocorre pela interação eletrostática dos grupos sulfônicos carregados negativamente ($-SO_3^-$) com os íons metálicos carregados positivamente na solução aquosa (PENG et al., 2019), como apresentado pela Equação 5.



2.5 MODELOS CINÉTICOS E ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Um adsorvente com alta capacidade de adsorção, mas com uma cinética lenta, não é uma boa alternativa no tratamento de efluentes. Isso significa que as moléculas de adsorvato chegam lentamente ao interior do adsorvente, sendo necessário um maior tempo de operação. Por outro lado, um adsorvente que apresenta uma cinética rápida, mas com baixa capacidade de adsorção, não é vantajoso, pois isso demandaria uma maior quantidade de adsorvente (DO, 1998). Portanto, a isoterma e a cinética de adsorção são os parâmetros mais importantes para determinar se o processo de adsorção é aplicável ou não (RAMANA; YU; SESHIAH, 2013). Além disso, os estudos das isotermas e cinéticas de adsorção fornecem informações essenciais para o entendimento do mecanismo de adsorção (CRINI, 2005). A sequência traz os modelos cinéticos (item 2.5.1) e os modelos de isotermas (item 2.5.2) aplicados neste estudo.

2.5.1 Modelos cinéticos

A cinética de adsorção descreve a taxa de captação do adsorvato na fase fluída em relação ao tempo de contato, processo ao qual envolve a transferência de massa de componentes contidos em uma massa líquida externa para o adsorvente (VIDAL et al., 2014b). Os parâmetros cinéticos são importantes para a previsão da taxa de adsorção, fornecendo informações vitais para o projeto e modelagem do processo adsorativo (YOUSEF; EL-ESWED; AL-MUHTASEB,

2011). O tempo de contato indica o comportamento cinético da adsorção para um adsorvente numa determinada concentração inicial de adsorvato (VIDAL et al., 2014b). A taxa de adsorção é influenciada pelas características físico-químicas do adsorvato (como a solubilidade e a natureza do adsorvato), do adsorvente (como o tamanho dos poros e a natureza do adsorvente) e da solução (como o pH, a concentração e a temperatura) (GOMES, 2011).

Elkady, Mahmoud e Abd-El-Rahman (2011) observaram que a cinética da adsorção de cádmio pelo adsorvente nanohidroxiapatita consistia em duas fases, uma fase inicial rápida relacionada à adsorção na superfície do adsorvente e a segunda fase relacionada à adsorção gradual antes do sistema atingir o equilíbrio. Desse modo, o estudo cinético é essencial para quantificar alterações no processo de adsorção em relação ao tempo.

Normalmente, o equilíbrio de adsorção não é estabelecido instantaneamente, principalmente, para adsorventes porosos. A transferência de massa da solução para os locais de adsorção dentro das partículas é restringida por resistências que determinam o tempo necessário para atingir o estado de equilíbrio. O mecanismo da transferência de massa em um processo de adsorção pode ser caracterizado por diferentes etapas, como (i) transporte do adsorvato da fase líquida para a camada limite hidrodinâmica localizada em torno da partícula adsorvente, (ii) transporte através da camada limite para a superfície externa do adsorvente (difusão externa), (iii) transporte para o interior da partícula adsorvente (difusão intrapartícula) por difusão no líquido dos poros e/ou por difusão ao longo da superfície interna e (iv) interação energética entre as moléculas de adsorvato e os locais finais de adsorção (WORCH, 2012).

Vários modelos cinéticos podem ser aplicados para descrever os mecanismos que controlam o processo de adsorção, dentre eles estão os modelos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e difusão intrapartícula (GOMES, 2011). Os parâmetros tempo de contato e a quantidade adsorvida pelo adsorvente até o momento que o sistema leva para atingir o tempo de equilíbrio, determinados experimentalmente, são utilizados para a modelagem da cinética de adsorção.

2.5.1.1 Modelo cinético de pseudo primeira ordem

A equação empírica de Lagergren, denominada de modelo cinético de pseudo primeira ordem, foi proposta no final do século XIX (RUDZINSKI; PLAZINSKI, 2006) e assume que a taxa de ocupação dos sítios no adsorvente é proporcional à quantidade de sítios livres (ELKADY;

MAHMOUD; ABD-EL-RAHMAN, 2011). O modelo cinético de pseudo primeira ordem é descrito pela Equação 6 (LAGERGREN, 1898 apud HO; McKAY, 1998).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (6)$$

Na qual: k_1 = constante da velocidade da adsorção de pseudo primeira ordem (min^{-1}); t = tempo (min); q_e e q_t = capacidade de adsorção do adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg g^{-1}).

A forma não linear do modelo cinético de pseudo primeira ordem é expressa pela Equação 7 (JUNG; LEE; LEE, 2018).

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (7)$$

2.5.1.2 Modelo cinético de pseudo segunda ordem

O modelo cinético de pseudo segunda ordem surgiu a partir do modelo cinético de pseudo primeira ordem (RUDZINSKI; PLAZINSKI, 2006) e é descrito pela Equação 8 (HO; McKAY, 1998).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (8)$$

Na qual: k_2 = constante da velocidade da adsorção de pseudo segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$).

Os parâmetros cinéticos fornecem informações muito relevantes sobre o processo de adsorção, como exemplo, maiores valores da constante k_2 podem ser associados a uma maior afinidade entre um determinado adsorvato e um adsorvente. Perez et al. (2019), no estudo da adsorção de íons de chumbo utilizando nanoadsorventes magnéticos com superfície modificada com biopolímeros, observaram um valor maior de k_2 em relação ao k_2 do adsorvente sem modificação, corroborando a hipótese de que a afinidade do adsorvente pelo adsorvato foi aprimorada com a funcionalização de superfície.

O modelo cinético de pseudo primeira ordem se ajusta bem aos dados experimentais para um período inicial da reação apenas. No entanto, durante um longo período, o modelo cinético de pseudo segunda ordem fornece a melhor correlação para os sistemas de adsorção (HO; McKAY, 1999).

A forma não linear do modelo cinético de pseudo segunda ordem é expressa pela Equação 9 (JUNG; LEE; LEE, 2018).

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (9)$$

A constante k_2 pode ser utilizada no cálculo da velocidade de adsorção inicial, conforme a Equação 10 (HO; McKAY, 1998).

$$h_0 = k_2 q_e^2 \quad (10)$$

Na qual: h_0 = velocidade de adsorção inicial ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$).

2.5.1.3 Modelo cinético de difusão intrapartícula

Quando o adsorvente é um material poroso, espera-se que ocorra o mecanismo de difusão intrapartícula no processo de adsorção (AL-GHOUTI et al., 2009). Entretanto, nesse caso o mecanismo de adsorção não consegue ser bem representado pelos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem, assim a adsorção pode ser melhor avaliada pelo modelo cinético de difusão intrapartícula (JUNG; LEE; LEE, 2018). O modelo cinético de difusão intrapartícula de Weber e Morris é descrito pela Equação 11 (WEBER; MORRIS, 1963 apud HO; McKAY, 1998).

$$q_t = k_i t^{0,5} + C \quad (11)$$

Na qual: k_i = coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$) e C = constante relacionada com a resistência à difusão (mg g^{-1}).

Os valores de k_i e C podem ser determinados graficamente plotando q_t versus $t^{0,5}$ (JUNG; LEE; LEE, 2018). A constante C está associada à espessura da camada limite (YOUSEF; EL-ESWED; AL-MUHTASEB, 2011).

Caso o processo de adsorção se adeque ao modelo cinético de difusão intrapartícula, esse modelo pressupõe que, se o gráfico passar pela origem, a difusão intrapartícula será o único processo limitante da taxa de adsorção. Se ocorrer o contrário, em que algum outro mecanismo também está envolvido no processo juntamente com a difusão intrapartícula (YOUSEF; EL-ESWED; AL-MUHTASEB, 2011), os dados exibem gráficos multilíneares considerando que duas ou mais etapas estão influenciando o processo de adsorção (BILGILI, 2006).

Ofomaja (2010) obteve um gráfico de difusão intrapartícula com multilinearidades no estudo de bioadsorção de Pb (II), indicando estágios diferentes de adsorção. O primeiro estágio é atribuído à difusão do adsorvato por meio da solução para a superfície externa do adsorvente ou à difusão na camada limite. O segundo estágio descreve a bioadsorção gradual, em que a difusão intrapartícula é a etapa limitante da taxa de adsorção. E, o terceiro estágio é atribuído ao equilíbrio final, onde a difusão intrapartícula começa a desacelerar devido à saturação dos sítios ativos. Sendo assim, os três estágios consideram que o processo de adsorção ocorreu por adsorção superficial e por difusão intrapartícula.

2.5.2 *Isotermas de adsorção*

Uma isoterma de adsorção é uma relação quantitativa que descreve o equilíbrio entre a concentração de adsorvato em solução (massa/volume) e a concentração adsorvida (massa de adsorvato/massa de adsorvente), sob temperatura constante (SAWYER; McCARTY; PARKIN, 2003).

A obtenção da isoterma de adsorção é um processo simples. Uma determinada massa de adsorvente é adicionada em um volume de variadas soluções com concentrações iniciais de adsorvato diferentes e conhecidas. No equilíbrio de adsorção, é obtida a concentração final de adsorvato na fase líquida e a capacidade de adsorção do adsorvente. Os valores de concentração final de adsorvato podem ser determinados separando-se o adsorvente da solução por meio de um filtro ou centrifugação, analisando-se a concentração de adsorvato no sobrenadante e obtendo-se então a concentração final ou residual de adsorvato (MELO et al., 2014).

As isotermas de adsorção podem ser estudadas variando-se a concentração de adsorvente para uma concentração fixa de adsorvato ou pela variação da concentração de adsorvato para uma concentração fixa de adsorvente (GHEBREMICHAEL; GEBREMEDHIN; AMY, 2010). A

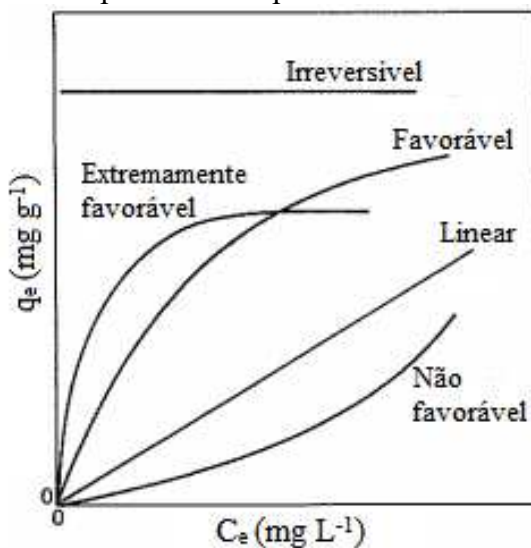
capacidade de adsorção do adsorvente, correspondente a massa de adsorvato adsorvido por massa de adsorvente no equilíbrio de adsorção, é calculada pela Equação 12 (ASANO et al., 2007).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \quad (12)$$

Na qual: q_e = capacidade de adsorção do adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}); C_0 = concentração inicial de adsorvato na fase líquida (mg L^{-1}); C_e = concentração de adsorvato na fase líquida no equilíbrio (mg L^{-1}); V = volume da solução (L) e m = massa de adsorvente (g).

Algumas formas de isotermas típicas são mostradas na Figura 7 (McCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993). Os gráficos das isotermas de adsorção podem se comportar de diversas formas, permitindo o conhecimento de informações essenciais sobre o mecanismo de adsorção (GOMES, 2011).

Figura 7 – Comportamento típico de isotermas de adsorção



Fonte: Adaptado de McCabe, Smith e Harriott (1993).

A isoterma linear passa pela origem e a quantidade adsorvida é proporcional à concentração de adsorvato na solução. A isoterma favorável descreve que é possível obter uma alta capacidade de remoção mesmo para uma condição de baixa concentração de adsorvato na fase líquida. A isoterma de Langmuir é do tipo favorável. Para isotermas extremamente favoráveis, o modelo empírico de Freundlich costuma obter melhor ajuste aos dados. O caso limite de uma isoterma extremamente favorável é a adsorção irreversível, em que a capacidade de adsorção do adsorvente é independente da concentração de adsorvato na fase líquida. No caso das isotermas

não favoráveis, é observado que a capacidade de remoção é relativamente baixa (McCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

Normalmente, os sistemas mostram uma diminuição na remoção de adsorvato com o aumento da temperatura. Dessa forma, a dessorção pode ocorrer elevando-se a temperatura, mesmo para os casos rotulados como irreversíveis. No entanto, a dessorção requer uma temperatura muito mais alta quando a adsorção é fortemente favorável ou irreversível do que quando as isothermas são lineares (McCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

Diversas equações de isothermas foram propostas com dois ou mais parâmetros para ajustar os dados experimentais de q_e versus C_e (MELO et al., 2014). A análise dos dados por diferentes modelos de isothermas é essencial para determinar o que melhor descreve o processo adsorptivo (KUL; KOYUNCU, 2010). Neste trabalho, a análise dos dados experimentais do processo de adsorção foi realizada pelas isothermas de Langmuir, Freundlich e Sips.

2.5.2.1 Isotherma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é muito utilizada para adsorção em fase líquida (ERDOĞAN et al., 2005). Esse modelo assume que as moléculas são adsorvidas em um número fixo bem definido de sítios localizados, cada sítio ativo pode conter apenas uma molécula de adsorvato, os sítios são energeticamente equivalentes e não há interação entre moléculas adsorvidas em sítios vizinhos (RUTHVEN, 1984). A isoterma de Langmuir supõe que as forças intermoleculares diminuem rapidamente com a distância, como resultado há a formação de apenas uma camada de adsorvato na superfície do adsorvente (ÖZCAN, A. S.; ÖZCAN, A., 2004). O modelo de Langmuir é expresso conforme a Equação 13 (ASANO et al., 2007).

$$q_e = \frac{q_L b_L C_e}{1 + b_L C_e} \quad (13)$$

Na qual: q_L = capacidade máxima de adsorção do adsorvente de Langmuir (mg g^{-1}) e b_L = constante de Langmuir (L mg^{-1}).

A constante b_L está relacionada com a afinidade entre o adsorvato e a superfície do adsorvente (MELO et al., 2014). Assim, as constantes b_L e q_L representam de forma conveniente a natureza do material adsorvente e podem ser utilizados para comparar a eficiência de adsorção

(BRANDÃO, 2006). As características da isoterma de Langmuir podem ser expressas pelo parâmetro de equilíbrio (R_L), conforme a Equação 14 (ERDOĞAN et al., 2005).

$$R_L = \frac{1}{1 + b_L C_0} \quad (14)$$

O parâmetro R_L mostra o formato da isoterma de Langmuir, em que valores de $R_L > 1$ há o indicativo de que a isoterma é não favorável; para valores de $R_L = 1$ a isoterma é dita linear; quando $0 < R_L < 1$ a isoterma se aproxima do tipo favorável; e quando $R_L = 0$ a isoterma se aproxima do tipo irreversível (ERDOĞAN et al., 2005).

Existem algumas limitações no modelo de Langmuir, como a ocorrência de heterogeneidade na superfície do adsorvente. Na adsorção química pode haver sítios ativos com capacidades de adsorção diferentes para um certo composto, além disso, a adsorção pode ocorrer apenas em sítios específicos e há a possibilidade de que a energia de superfície seja diferente em determinados pontos. Mesmo diante de suas limitações, o modelo de Langmuir consegue ajustar satisfatoriamente aos dados experimentais de muitos sistemas de adsorção (GOMES, 2011).

2.5.2.2 Isotherma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é usada para descrever sistemas heterogêneos e uma adsorção reversível que não se restringe à formação de monocamada (PEREZ et al., 2019). É assumido que os sítios de ligação mais fortes sejam ocupados primeiros e que a força de ligação decaia com o aumento do grau de ocupação do sítio devido a formação de multicamadas (FREUNDLICH, 1906 apud YOUSEF; EL-ESWED; AL-MUHTASEB, 2011). A isoterma de Freundlich aplica uma distribuição exponencial para caracterizar o calor de adsorção diferente entre os sítios (GOMES, 2011). Esse modelo é empírico e expresso pela Equação 15 (ASANO et al., 2007).

$$q_e = k_F C_e^{1/n_F} \quad (15)$$

Na qual: k_F = coeficiente de adsorção ou fator de capacidade de Freundlich $[(\text{mg g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^{1/n}]$ e n_F = parâmetro de intensidade de Freundlich.

O coeficiente de adsorção k_F caracteriza a força de adsorção, quanto maior for o valor de k_F maior será a capacidade de adsorção do adsorvente que pode ser alcançada. O expoente n_F está relacionado com a heterogeneidade energética da superfície do adsorvente e determina a curvatura da isoterma (WORCH, 2012). As isotermas de Freundlich com $n_F = 1$ apresentam formato linear e indica que todos os locais no adsorvente têm afinidade igual para o adsorvato. Enquanto que as isotermas com $n_F > 1$ mostram que as afinidades diminuem com o aumento da densidade de adsorção, sendo chamadas de isotermas favoráveis. As isotermas com $n_F < 1$ são caracterizadas como desfavoráveis (SAWYER; McCARTY; PARKIN, 2003).

A forma da equação de Freundlich permite que o valor de q_e aumente à medida que C_e aumenta, o que não é fisicamente possível. Pode-se considerar então que os dados experimentais com valores elevados de C_e não são bem ajustados ao modelo de isoterma de Freundlich (COONEY, 1999 apud MELO et al., 2014).

2.5.2.3 Isotherma de Sips

A isoterma de Sips é a combinação dos modelos de isotermas de Langmuir e de Freundlich e é representado pela Equação 16 (PEREZ et al., 2019).

$$q_e = \frac{q_s b_s C_e^{1/n_s}}{1 + b_s C_e^{1/n_s}} \quad (16)$$

Na qual: q_s = capacidade de adsorção do adsorvente de Sips (mg g^{-1}); b_s = constante de equilíbrio de adsorção de Sips (L mg^{-1}) e n_s = constante de Sips.

A equação dessa isoterma se assemelha à de Langmuir. A diferença é o parâmetro adicional n_s na equação de Sips. Se esse parâmetro for unitário, tem-se a equação de Langmuir. Portanto, esse parâmetro caracteriza a heterogeneidade do sistema em que quanto maior o seu valor mais heterogêneo é o sistema. Caso n_s seja um parâmetro variável, o comportamento da equação de Sips é o mesmo que a de Freundlich. Diferentemente de Freundlich, Sips possui um limite de saturação de sítios ativos (DO, 1998).

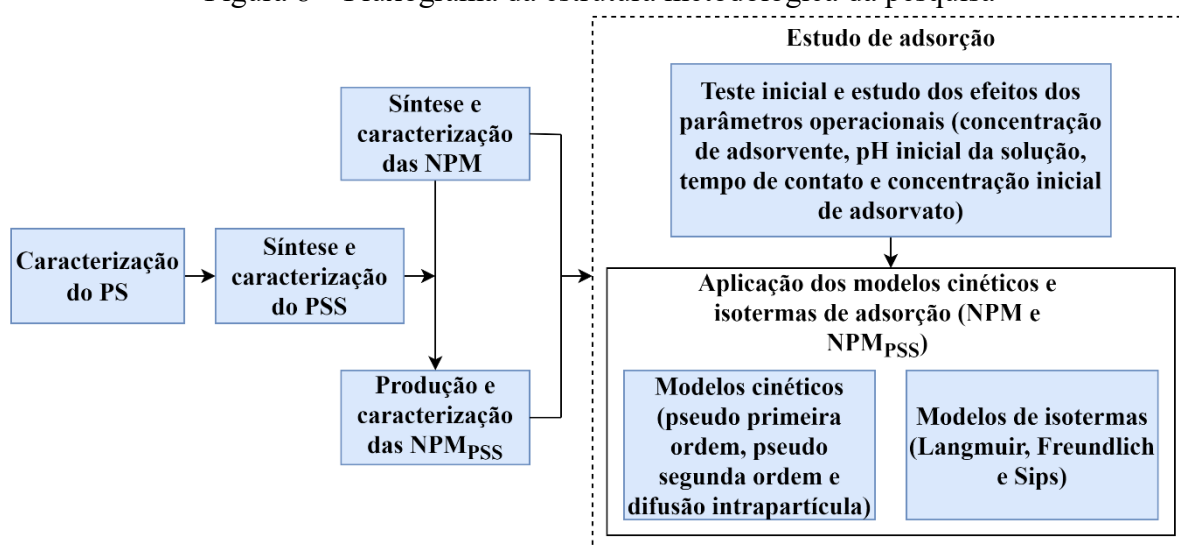
Em baixas concentrações de adsorvato, esse modelo se aproxima da isoterma de Freundlich, enquanto que para altas concentrações de adsorvato, se aproxima da isoterma de Langmuir que

prevê uma capacidade de adsorção em monocamadas. Uma grande vantagem desse modelo é que evita as limitações do modelo de superfície homogênea de Langmuir e o aumento da concentração de adsorvato normalmente associado ao modelo de Freundlich (PEREZ et al., 2019). Além disso, mesmo que o processo de adsorção se aproxime de uma isoterma de Freundlich, pelo modelo de isoterma de Sips é possível determinar a capacidade máxima de adsorção do adsorvente, o que não seria possível por meio do modelo de isoterma de Freundlich.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O fluxograma da estrutura metodológica aplicada no desenvolvimento da pesquisa é apresentado na Figura 8. A síntese dos adsorventes e os estudos de adsorção foram executados no Laboratório de Reciclagem de Polímeros (Instituto de Química) e no Laboratório de Saneamento (Faculdade de Engenharia Civil) da Universidade Federal de Uberlândia (UFU) – Campus Santa Mônica.

Figura 8 – Fluxograma da estrutura metodológica da pesquisa



Fonte: A autora (2021).

3.1 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE FERRITA DE MANGANÊS PURAS

As nanopartículas magnéticas de ferrita de manganês (MnFe_2O_4) foram sintetizadas para constituir o núcleo do adsorvente, sendo denominadas de nanopartículas magnéticas de ferrita de manganês puras (NPM). Na síntese das NPM, os seguintes reagentes foram utilizados: cloreto de ferro III (ICO) hexahidratado, P.A. ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$); cloreto de manganês, P.A., tetrahidratado, reagente analítico, A.C.S. ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$); solução de ácido clorídrico 37% (HCl); solução de ácido nítrico 65% (HNO_3) e solução de hidróxido de sódio (NaOH).

As NPM foram sintetizadas por meio da coprecipitação dos sais cloreto de ferro (III) e cloreto de manganês (II), utilizando o hidróxido de sódio como agente de precipitação. A metodologia aplicada foi adaptada de Tourinho, Franck e Massart (1990). Para a síntese, calculou-se as

proporções dos sais obedecendo uma razão molar de 1:2 ($\text{Mn}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$). A quantidade de materiais necessária para a reação de síntese das NPM está descrita na Tabela 2.

Tabela 2 – Quantidade de materiais para a reação de síntese das NPM

Volume de água deionizada (mL)	Massa de cloreto de manganês (g)	Massa de cloreto de ferro (g)	Volume de solução de ácido clorídrico (mL)	Volume de solução de hidróxido de sódio (mL)	Volume de solução de ácido nítrico (mL)
700	15,63	42,71	200	≈300	300

Fonte: A autora (2021).

Dessa maneira, em um volume de 700 mL de água deionizada previamente aquecida a 65 °C em um bquer de 2 L, foram adicionadas soluções contendo 15,63 g de cloreto de manganês e 42,71 g de cloreto de ferro homogeneizados, separadamente, em 100 mL de solução de ácido clorídrico (2 mol L⁻¹). Essa mistura permaneceu a 65 °C sob agitação mecânica vigorosa (agitador mecânico da marca Fisatom, modelo 713) em uma rotação de 400 rpm durante 10 min para homogeneização. Sem cessar a agitação e o aquecimento, gotas de solução de hidróxido de sódio (4 mol L⁻¹) foram adicionadas rapidamente até a mistura atingir pH igual a 13 (aproximadamente 300 mL de solução de hidróxido de sódio) para precipitação das NPM. Posteriormente, a temperatura da mistura foi elevada para aproximadamente 100 °C, permanecendo sob agitação mecânica durante 60 min.

Inicialmente, os sais de cloreto de ferro (III) e cloreto de manganês (II) foram homogeneizados em solução de ácido clorídrico a fim de evitar a hidrólise de FeCl_3 (TOURINHO; FRANCK; MASSART, 1990). Ou seja, com o meio ácido é favorecida a permanência do ferro no seu estado de oxidação 3+, que é a forma desejável para a formação da nanopartícula magnética de ferrita de manganês.

Após o resfriamento, a fração precipitada foi separada magneticamente com o auxílio do ímã de neodímio e lavada até pH neutro, removendo a solução sobrenadante por sucção com uma bomba a vácuo (marca Prismatec, modelo 131). Em seguida, adicionou-se 300 mL de solução de ácido nítrico (0,5 mol L⁻¹), permanecendo sob agitação magnética (agitador magnético da marca IKA RCT, modelo basic) suave numa rotação de 300 rpm durante 10 min. Para amenizar os riscos de oxidação, lavou-se o precipitado novamente até atingir pH neutro e o armazenou disperso em água deionizada em recipiente vedado. Ao final das sínteses, uniu-se todo o material obtido, retirou-se o excesso de água do precipitado com o auxílio de um ímã de

neodímio e efetuou-se a dispersão das NPM em N, N – dimetilformamida (C_3H_7NO). O volume de N, N – dimetilformamida não foi controlado. Posteriormente, realizou-se a secagem do material em estufa à temperatura de 150 °C por um período de 24 h.

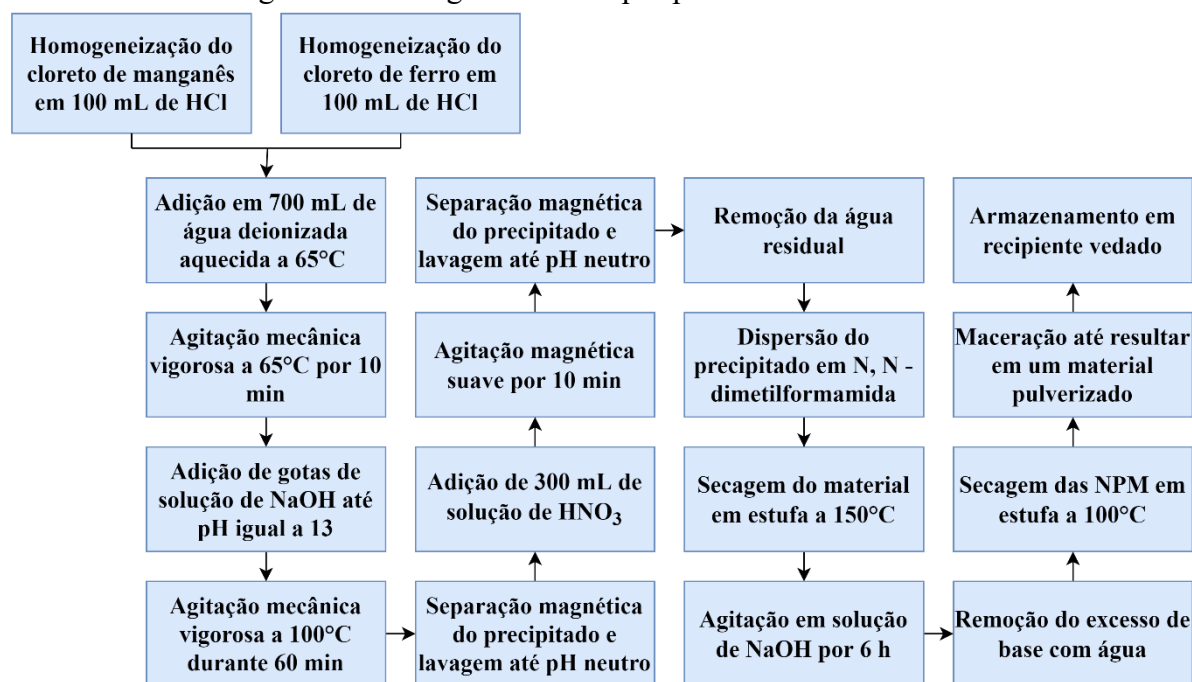
Uma massa de 144,80 g de material sintetizado foi adicionada em um béquer de 2 L que estava preenchido com 1 L de solução de hidróxido de sódio ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). A mistura permaneceu sob agitação em rotação de 200 rpm no equipamento Jarteste (Marca Ethik) durante 6 h. Posteriormente, realizou-se a lavagem do material com água deionizada com o auxílio de um ímã de neodímio para remoção do excesso de base. Por fim, as NPM foram secas em estufa a 105 °C por 36 h, maceradas até resultar em um material pulverizado e armazenadas em recipiente vedado.

Com a adição da solução de ácido nítrico é realizada a decapagem da superfície das nanopartículas e ocorre a presença de cargas positivas, minimizando a aglomeração do material (TOURINHO; FRANCK; MASSART, 1990).

Portanto, com a adição do ácido nítrico e posteriormente lavagem até pH neutro, possibilita-se a remoção dos óxidos e hidróxidos que podem ser formados indesejavelmente durante a síntese, que não fazem parte da estrutura magnética da nanopartícula, removendo assim as impurezas. De certa forma, esses óxidos e hidróxidos formados durante a síntese poderiam contribuir na adsorção dos íons de cádmio da solução aquosa, entretanto, expor o núcleo magnético da nanopartícula por meio da adição do ácido nítrico é essencial para que o adsorvente responda ao campo magnético externo de forma mais intensa.

Nesse processo de adição do ácido nítrico, o tamanho das partículas é reduzido e uma pequena carga superficial positiva é formada, fornecendo uma maior estabilização por repulsão de cargas. Acrescenta-se que, após a adição do ácido nítrico, a lavagem até a neutralidade evita que as nanopartículas se dissolvam em meio ácido. As etapas para a síntese da NPM estão descritas no fluxograma apresentado na Figura 9.

Figura 9 – Fluxograma das etapas para a síntese das NPM



Fonte: A autora (2021).

3.2 SÍNTESE DO POLIESTIRENO SULFONADO

A sulfonação do poliestireno foi realizada para modificar a superfície das NPM e constituir as nanopartículas magnéticas de ferrita de manganês modificadas com poliestireno sulfonado (NPM_{PSS}). Com isso, busca-se inserir sítios ativos carregados negativamente à superfície das NPM com o objetivo de aumentar a eficiência de adsorção de íons de Cd (II) em solução aquosa. O uso do poliestireno sulfonado também contribui na proteção do adsorvente em relação à sua deterioração e à aglomeração na massa líquida pela repulsão de cargas. Além disso, devido à propriedade magnética das NPM_{PSS}, o processo de separação desse adsorvente do meio aquoso pode ser realizado de forma rápida, simples e eficiente.

Os materiais e reagentes necessários para a reação de sulfonação do poliestireno foram: pratos plásticos comerciais virgens constituídos de poliestireno (marca Prafesta); anidrido acético, P.A. (C₄H₆O₃); ácido sulfúrico, P.A., A.C.S. (H₂SO₄) e diclorometano, P.A. (cloreto de metileno), reagente analítico, A.C.S. (CH₂Cl₂).

Realizou-se a sulfonação homogênea do poliestireno (PS), sendo o polímero dissolvido em diclorometano. Como a sulfonação foi realizada no poliestireno, a rota da reação se caracteriza como uma pós-sulfonação. O agente sulfonante utilizado foi o acetilsulfato, formado pela

reação química entre o anidrido acético e o ácido sulfúrico. O agente sulfonante acetilsulfato é amplamente aplicado nas reações de sulfonação homogênea do poliestireno em estudos desenvolvidos no Laboratório de Reciclagem de Polímeros da Universidade Federal de Uberlândia (BRANDÃO et al., 2005; LIMA, A. P. et al., 2018; RODRIGUES FILHO et al., 2008; SOBREIRA, 2016), além da aplicação também na sulfonação de lignina (VARÃO, 2017).

Martins, Ruggeri e Paoli (2003) investigaram a sulfonação homogênea do PS com um grau de sulfonação entre 15% e 40%, utilizando o acetilsulfato como agente sulfonante, indicando que o polímero apresentou alta solubilidade em água acima de 30%, enquanto que entre 18% a 22% a reação resultou em uma dispersão fina e com dificuldades de ser separada da fração líquida. O grau de sulfonação (GS) do poliestireno é expresso como porcentagem (%) em mol de unidades monoméricas de estireno sulfonado (PROENÇA, 2009). Levando em consideração que o grau de sulfonação depende da concentração do agente sulfonante acetilsulfato (CÁNOVAS et al., 2006), as proporções de reagentes utilizadas objetivaram evitar que o poliestireno sulfonado presente na superfície do adsorvente se solubilize na solução aquosa durante a adsorção de Cd (II), evitando que a eficiência de remoção seja prejudicada.

Baseando-se nisso, o grau de sulfonação pretendido foi definido em 5%, sendo as proporções de reagentes necessárias descritas na Tabela 3.

Tabela 3 - Proporções de reagentes para sulfonação do PS

Grau de sulfonação teórico (%)	Massa de PS (g)	Volume de anidrido acético (mL)	Volume de ácido sulfúrico (mL)	Volume de diclorometano (mL)
5	1	0,8	0,3	10

Fonte: Sobreira (2016).

Primeiramente, os pratos plásticos comerciais virgens constituídos de material PS foram fragmentados em pequenos pedaços para facilitar a sua dissolução no diclorometano, permanecendo armazenados até o momento dos experimentos de sulfonação do PS. A metodologia empregada para sulfonação do poliestireno está de acordo com a descrita por Brandão et al. (2005) e também foi aplicada por Sobreira (2016). Seguindo as proporções de reagentes descritas na Tabela 3, uma massa de 20 g de PS anteriormente fragmentado foi dissolvida em 200 mL de diclorometano em um frasco Erlenmeyer vedado, permanecendo sob

agitação magnética (agitador magnético da marca IKA RCT, modelo basic) numa rotação de 400 rpm até completa homogeneização.

Logo após, adicionou-se cuidadosamente 16 mL de anidrido acético e 6 mL de ácido sulfúrico, respectivamente, para formação do agente sulfonante acetilsulfato, permanecendo sob agitação magnética por 90 min à temperatura controlada de 25 °C. Ao finalizar o tempo de reação, para formação do precipitado, o material foi adicionado em um béquer de 500 mL que estava preenchido com água deionizada gelada. O volume de água deionizada gelada não foi controlado. Posteriormente, o precipitado foi triturado no liquidificador e distribuído em membranas de celulose regenerada para diálise (76 mm), sendo colocadas em água corrente para lavagem, além da realização de seguidas lavagens em um filtro de pano para retirar o ácido em excesso; ambos os processos foram intercalados até o material atingir pH igual a 5.

Após isso, o PSS foi retirado das membranas e separado da fração líquida com auxílio de centrifugação (centrífuga da marca Hettichlab, modelo Universal 320 R), operando com rotação de 8000 rpm durante 20 min, sendo então levado para a estufa a 60 °C até secagem completa; por fim, o PSS foi novamente triturado no liquidificador até resultar em um material pulverizado.

3.2.1 Estudo da solubilidade do poliestireno sulfonado

A solubilidade do poliestireno sulfonado foi avaliada para verificar em quais tipos de solventes o polímero era solúvel. O poliestireno se apresenta como um polímero apolar, porém, quando são inseridos grupos sulfônicos em sua cadeia, a sua polaridade é aumentada; como consequência, a solubilidade é alterada e esse passa a ser mais solúvel em solventes com características mais polares (ANDRADE; BEZERRA; CALADO, 2019).

A metodologia do experimento de solubilidade do poliestireno sulfonado foi baseada em Andrade, Bezerra e Calado (2019). Dessa forma, aproximadamente 100 mg do polímero PSS foi adicionado em 10 mL de solvente puro, permanecendo sob agitação magnética (agitador magnético da marca Fisatom, modelo 752A) por 1 h. Os seguintes solventes com diferentes polaridades foram testados: diclorometano P.A. (cloro de metileno) A.C.S. (CH_2Cl_2); álcool etílico absoluto P.A. A.C.S. ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$); acetona P.A. A.C.S. ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$); água deionizada; hexano (C_6H_{14}); clorofórmio P.A. A.C.S. (CHCl_3); N, N – dimetilformamida ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$), 1-metil-2-pirrolidona A.C.S. ($\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$), ciclohexano P.A. A.C.S. (C_6H_{12}), tetrahydrofurano

P.A. (C_4H_8O), álcool isopropílico P.A. A.C.S. (C_3H_8O) e a combinação de tetrahidrofurano com diclorometano obedecendo uma proporção volumétrica de 1:1. Os resultados dessa caracterização foram qualitativos, sendo o PSS solúvel ou não solúvel em determinado solvente.

3.3 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE FERRITA DE MANGANÊS MODIFICADAS COM POLIESTIRENO SULFONADO

Para a síntese das NPM_{PSS} , definiu-se uma proporção de massa de polímero de 20% em relação à massa de NPM, o que representou uma proporção de 16,7% de PSS em relação à massa final de NPM_{PSS} . Dessa forma, a metodologia de síntese das NPM_{PSS} consistiu na solubilização de 2,85 g de PSS em 100 mL de solvente N, N – dimetilformamida, permanecendo sob agitação magnética (agitador magnético da marca Fisatom, modelo 752A) constante por 20 min e à temperatura ambiente.

O solvente N, N – dimetilformamida foi utilizado na síntese das NPM_{PSS} baseando-se nas observações obtidas no estudo da solubilidade do poliestireno sulfonado (item 3.2.1). Transcorrido esse tempo, a solução resultante de PSS dissolvido em N, N – dimetilformamida foi adicionada sob uma camada fina composta por 14,24 g de NPM disposta em uma placa de Petri de vidro e realizada a secagem do material em estufa a 150 °C por 6 h. As NPM_{PSS} produzidas foram maceradas, resultando em um material pulverizado.

Assim como realizado na metodologia de síntese das NPM (item 3.1), uma massa de 144,80 g de NPM_{PSS} sintetizadas foi adicionada em um béquer de 2 L que estava preenchido com 1 L de solução de hidróxido de sódio ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). A mistura permaneceu sob agitação em rotação de 200 rpm no equipamento Jarteste (Marca Ethik) durante 6 h. Após, o excesso de base foi removido pela lavagem do material com água deionizada e com auxílio de um ímã de neodímio. Por fim, as NPM_{PSS} foram secas em estufa a 105 °C por 36 h, maceradas até resultar em um material pulverizado e armazenadas em recipiente vedado.

3.4 CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS

As técnicas necessárias e aplicadas neste estudo para as caracterizações do poliestireno (PS), do poliestireno sulfonado (PSS), das nanopartículas magnéticas de ferrita de manganês puras

(NPM) e das nanopartículas magnéticas de ferrita de manganês modificadas com poliestireno sulfonado (NPM_{PSS}) estão descritas no Quadro 4.

Quadro 4 – Técnicas de caracterizações dos materiais

Técnicas de caracterizações	PS	PSS	NPM	NPM _{PSS}
Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier	x	x	x	x
pH do Ponto de Carga Zero		x	x	x
Microscopia Eletrônica de Varredura			x	x
Microscopia de Força Atômica			x	x
Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X			x	x
Análise Termogravimétrica	x	x	x	x
Difração de Raios-X		x	x	x
Análise Elementar	x	x		x
Grau de Sulfonação		x		
Adsorção e dessorção de nitrogênio			x	x

Fonte: A autora (2021).

3.4.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

Analisou-se a estrutura molecular das amostras de PS, PSS, NPM e NPM_{PSS} pela técnica de espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), tradução do termo *Fourier Transform Infrared spectroscopy*, com o intuito de identificar ligações químicas e grupos químicos funcionais de interesse presentes nesses compostos.

A região do infravermelho vibracional, correspondente ao intervalo de número de onda entre 4000 cm⁻¹ e 400 cm⁻¹, apresenta grande importância na análise de estruturas moleculares. A radiação na região do infravermelho do espectro eletromagnético corresponde à faixa de energia que engloba frequências vibracionais de estiramento e dobramento nas ligações químicas da maioria das moléculas covalentes. Assim, a técnica baseia-se no fato de que a molécula absorve apenas as frequências de radiação no infravermelho, que equivalem às frequências vibracionais específicas de suas ligações químicas, sendo essa absorção quantificada (PAVIA et al., 2015).

Na análise, o espectrofotômetro registra graficamente as posições e as intensidades relativas às absorções na região do infravermelho pelo composto estudado, esse gráfico de intensidade de absorção *versus* número de onda recebe o nome de espectro de infravermelho. Dessa forma, a utilização do espectro de infravermelho se torna essencial para o conhecimento de informações estruturais sobre determinada molécula (PAVIA et al., 2015).

O espectro de infravermelho de materiais sólidos pode ser obtido por meio de uma pastilha composta pela amostra a ser analisada e pelo pó de brometo de potássio (KBr) prensados sob alta pressão. A pastilha resultante é inserida no instrumento para leitura e não há ocorrência de bandas interferentes, uma vez que o brometo de potássio é transparente até 400 cm^{-1} (PAVIA, et al. 2015).

Preparou-se pastilhas prensadas compostas por 1 mg de amostra e 100 mg de KBr previamente macerados. A pastilha correspondente à “amostra branco” foi preparada com 100 mg de KBr. A leitura das pastilhas para a obtenção do espectro de infravermelho das amostras foi realizada no equipamento Espectrofotômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier (marca Shimadzu, modelo IR PRESTIGE-21) nas seguintes configurações: 32 varreduras, resolução de 4 cm^{-1} e intervalo de número de onda entre 4000 cm^{-1} e 500 cm^{-1} . Essa caracterização foi realizada no Laboratório Multiusuário (Instituto de Química) da UFU – Campus Santa Mônica.

3.4.2 Determinação do pH do Ponto de Carga Zero

A carga da superfície das partículas em um meio aquoso dependerá do pH da solução e das propriedades da partícula em que os seus grupos superficiais podem dissociar ou associar prótons da solução. Assim, a superfície ficará carregada positivamente quando reagir com os prótons presentes na solução aquosa ácida ou carregada negativamente pela perda de prótons quando a solução aquosa estiver em condições alcalinas (ČEROVIĆ et al., 2007).

O valor do pH do meio aquoso em que a carga superficial total da partícula é zero corresponde ao pH do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}). Para valores de pH da solução menores que o pH_{PCZ} , a carga superficial total da partícula será predominantemente positiva, já para valores de pH da solução maiores que o pH_{PCZ} , a carga superficial total será predominantemente negativa. A importância da determinação desse parâmetro na adsorção se deve à condição de que as cargas superficiais do adsorvente determinam a ocorrência de interações eletrostáticas atrativas ou repulsivas entre sua superfície e o adsorvato. Assim, adsorventes que tenham a carga superficial negativa terão uma maior afinidade por adsorvatos que sejam positivos (MORENO-CASTILLA; RIVERA-UTRILLA, 2001). Caso as cargas sejam iguais, ocorrem interações eletrostáticas de repulsão que prejudicam o processo adsorptivo (BAUTISTA-TOLEDO et al., 2005).

A metodologia empregada para a determinação do pH_{PCZ} das amostras de PSS, NPM e NPM_{PSS} foi baseada no método do “experimento dos 11 pontos” proposto por Robles e Regalbuto (2004), sendo adotada a metodologia adaptada por Pacheco, Amaral e Canobre (2019). Para o experimento, foi adicionado 20 mg de amostra seca em alíquotas de 50 mL de água deionizada sob diferentes pH iniciais (de 2 a 12) ajustados por meio da adição de soluções de HCl ou NaOH. Os béqueres que continham as soluções permaneceram sob agitação no equipamento Jarteste (Marca Ethik) durante 24 h e à temperatura de 25 °C. Ao final desse tempo, os nanoadsorventes foram separados magneticamente, com exceção do PSS, e os valores de pHs finais das soluções aquosas foram aferidos com o auxílio de um pHmetro de bancada (marca Hanna instruments, modelo HI 8314 membrane pHmeter).

De acordo com Freitas, Câmara e Martins (2015), o pH_{PCZ} é correspondente ao intervalo em que se observa o efeito tampão, ou seja, os pHs finais se mantêm constantes, independentemente dos pHs iniciais. Assim, determinou-se o pH_{PCZ} de cada experimento pela média aritmética dos valores de pHs finais que se mantiveram constantes. Por fim, plotou-se um gráfico de pH final *versus* pH inicial para cada amostra.

3.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia de Força Atômica

O tamanho médio das partículas e a morfologia das amostras (NPM e NPM_{PSS}) foram analisados por meio de micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), tradução do termo *Scanning Electron Microscopy*.

Essa técnica captura imagens superficiais da amostra por meio de varredura com um feixe de elétrons primários de alta energia produzido sob alto vácuo. Quando os elétrons atingem a substância, a variação do sinal gera uma imagem de superfície. Na análise, amostras que não sejam condutoras, como fibras, madeira e polímero, necessitam ser revestidas com uma camada de carbono ou metálica (YAN, 2019). O revestimento de uma amostra não condutora com materiais condutores a torna condutiva o suficiente para amenizar os efeitos de carga, produzindo uma imagem nítida e clara (HEU et al., 2019).

Para essa análise, as amostras foram inicialmente alocadas no suporte metálico, nomeado de *stub*, por meio da fixação do pó sobre a fita adesiva dupla face condutora. Além disso, foram metalizadas com uma camada de 56 nm de ouro no dispositivo para recobrimento de amostras

(marca LEICA, modelo EM SCD050). Posteriormente, as micrografias das amostras foram adquiridas em ampliações de 25.000 e 50.000 vezes no equipamento Microscópio Eletrônico de Varredura (marca Carl Zeiss, modelo EVO MA10) que operou na faixa de tensão de 20 kV. Essa caracterização foi realizada pelo Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica de Varredura (Faculdade de Engenharia Química) da UFU – Campus Santa Mônica.

A análise por Microscopia de Força Atômica (AFM) fornece informações como tamanho, distribuição de tamanho, forma, estrutura, sorção, dispersão, agregação, propriedades de superfície e mapeamento tridimensional de superfície da amostra (ABRAHAM et al., 2020).

As medidas de AFM foram realizadas em um equipamento SPM (marca Shimadzu, modelo 9600) com o intuito de complementar a análise por MEV. Para isso, uma gota da suspensão diluída das amostras (NPM e NPM_{PSS}) foi depositada sobre uma superfície de mica recém clivada e seca com nitrogênio. As micrografias por AFM foram obtidas à temperatura ambiente no modo dinâmico com uma velocidade de varredura de 1Hz, utilizando ponteiros de Si com um raio de curvatura inferior a 10 nm e uma constante elástica de 42 N m⁻¹.

3.4.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva por raio-X

A composição elementar das amostras (NPM e NPM_{PSS}) foi analisada por meio de espectroscopia de Energia Dispersiva por raio-X (EDX), tradução do termo *Energy Dispersive X-ray spectroscopy*.

A espectroscopia de Energia Dispersiva por raio-X é empregada para a análise elementar ou caracterização química de uma amostra. Essa técnica se baseia na análise da interação de uma fonte de excitação de raio-X e uma substância; dessa maneira considera-se que cada elemento possui uma estrutura atômica singular permitindo conjuntos únicos de picos em seu espectro de raio-X (ABRAHAM et al., 2020).

Para estimular a emissão de raios-X característicos de uma substância, um feixe de elétrons de alta energia é direcionado na amostra a ser analisada. O feixe incidente pode excitar um elétron em uma camada interna do átomo componente da amostra expelindo-o para fora da camada, dessa forma, um elétron de uma camada externa preenche o local. Com isso, a diferença de energia entre ambas as camadas pode ser liberada na forma de raios-X, que são medidos por

um espectrômetro de dispersão de energia. Como a energia dos raios-X é característica da estrutura atômica da substância que os emitiram, torna-se possível que a composição elementar da amostra seja determinada (ABRAHAM et al., 2020).

Para a análise, as amostras foram inicialmente alocadas em *stubs* por meio da fixação do pó sobre a fita adesiva dupla face condutora. Posteriormente, a composição elementar das amostras foi analisada por meio do detector de espectroscopia de Energia Dispersiva por raio-X (marca Oxford, modelo 51-ADD0048) acoplado ao Microscópio Eletrônico de Varredura. Operou-se a uma distância de trabalho de 8,5 mm e voltagem de aceleração de 20 kV. Essa caracterização também foi realizada pelo Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica de Varredura (Faculdade de Engenharia Química) da UFU – Campus Santa Mônica.

3.4.5 *Análise Termogravimétrica*

Avaliou-se a estabilidade térmica das amostras (PS, PSS, NPM e NPM_{PSS}) por meio da Análise Termogravimétrica (TGA), tradução do termo *Thermogravimetric Analysis*. Com isso, foi possível analisar a temperatura de degradação das amostras e identificar se houve alteração da estabilidade térmica do polímero diante dos processos os quais foi submetido, como a sulfonação e a aplicação do PSS na modificação da superfície da NPM. Essa caracterização também possibilitou estimar o quanto de polímero está disponível na superfície das NPM após a modificação.

Essa análise é um processo contínuo que envolve a medida da variação de massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo a uma temperatura constante. A amostra pode ser aquecida, resfriada ou pode ser mantida a uma temperatura fixa. O resultado obtido se apresenta na forma de um gráfico conhecido como curva de TGA, em que a abscissa contém os registros de temperatura ou do tempo e a ordenada, a porcentagem de massa perdida ou ganha. A forma mais comum de operação na análise de sistemas poliméricos é o programa de aquecimento em que ao sofrer degradação, um sensor registra a perda de massa da amostra sob a forma de produtos voláteis. A derivada da curva, nomeada de Termogravimetria Derivativa (DTG), também pode ser obtida. A curva de DTG expressa a velocidade da variação da massa em função da temperatura ou do tempo (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001).

As curvas de TGA e de DTG foram obtidas no equipamento Analisador Termogravimétrico (marca Perkin-Elmer, modelo Pyris 1 TGA) utilizando-se aproximadamente 2 mg de amostra, intervalo de aquecimento de 30 °C a 900 °C, taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e sob atmosfera inerte com fluxo de gás nitrogênio de 20 mL min⁻¹. Essa caracterização foi realizada pelo Departamento de Engenharia de Materiais (Escola de Engenharia de São Carlos) da Universidade de São Paulo (USP).

3.4.6 Difração de Raios-X

Na técnica de difração de pó, um feixe de raios-X monocromático (de uma só frequência) é direcionado para uma amostra pulverizada e espalhada em um suporte. Mede-se a intensidade da difração pelo movimento do detector em diferentes ângulos. O padrão resultante é característico da amostra do material e pode ser identificado por comparação com padrões de uma base de dados. Com efeito, a difração de raios-X tira uma “impressão digital” da amostra (ATKINS; JONES, 2010).

Os experimentos de Difração de Raios-X (DRX), tradução do termo *X-ray diffraction*, das amostras (PSS, NPM e NPM_{PSS}) foram realizados no equipamento Difractômetro de Raio-X (marca Shimadzu, modelo XRD-6000) a fim de identificar as estruturas de cristais e estimar o tamanho médio dos cristalitos das nanopartículas magnéticas sintetizadas e modificadas quimicamente.

Os difratogramas de raios-X das amostras foram obtidos com variação angular 2θ de 5° a 80°, com velocidade de varredura de 2° min⁻¹, potência de 40 kV, com uma corrente de 30 mA e radiação Cu-Kα (λ = 0,15406 nm). O tamanho médio dos cristalitos das nanopartículas magnéticas foi estimado pela equação de Scherrer (Equação 17) a partir da largura medida de suas curvas de difração (CULLITY, 1978).

$$t_{\text{DRX}} = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta_{\beta}} \quad (17)$$

Na qual: t_{DRX} = tamanho médio dos cristalitos (nm); β = largura a meia altura do pico de difração máximo (radianos); λ = comprimento de onda da radiação utilizada (nm); θ_{β} = ângulo de Bragg do pico de difração máximo (radianos).

As posições dos picos característicos do perfil difratométrico das ferritas de manganês (MnFe_2O_4) foram calculadas de acordo com a Equação 18 (CULLITY, 1978) utilizando os dados de distância interplanar (d) e do conjunto de planos cristalográficos (hkl) disponibilizados pela *International Centre for Diffraction Data* (ICDD).

$$\lambda = 2d \sin \theta_{\beta} \quad (18)$$

Na qual: d = distância interplanar (nm).

3.4.7 Análise elementar

Os conteúdos (%) de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e enxofre (S) presentes nas amostras de PS, PSS e NPM_{PSS} foram determinados por meio da análise elementar, buscando-se confirmar a sulfonação do poliestireno e também a presença do grupo sulfônico na estrutura das nanopartículas modificadas.

A determinação de C, H e N foi realizada no equipamento Analisador Elementar (marca Perkin Elmer, modelo series II 2400) no Laboratório Multiusuário (Instituto de Química) da UFU – Campus Santa Mônica, a precisão desse equipamento é de aproximadamente $\pm 0,5\%$ e o padrão utilizado para calibração foi a acetanilida (C = 71,11%; H = 6,61% e N = 10,42%).

A determinação de S foi realizada no equipamento Analisador Elementar de enxofre (marca LECO, modelo SC-632) no Laboratório de Análises Geoquímicas (Instituto do Petróleo e dos Recursos Naturais) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUC-RS), cuja precisão do equipamento é de aproximadamente $\pm 1\%$ e o padrão utilizado para calibração foi o carvão (S = 1,06%).

3.4.8 Grau de Sulfonação

Com a determinação do Grau de Sulfonação (GS) busca-se a quantificação dos grupos sulfônicos presentes nas amostras de PSS. A metodologia aplicada é baseada em Nascimento (2010), em que o GS é obtido por meio de um cálculo teórico a partir dos conteúdos (%) de C e S encontrados no experimento de análise elementar.

3.4.9 Adsorção e dessorção de nitrogênio

A caracterização morfológica de área superficial específica, volume total e diâmetro médio de poros das amostras de NPM e NPM_{PSS} foi realizada aplicando os métodos de Brunauer, Emmet e Teller (BET) e de Barret, Joyner e Halenda (BJH), respectivamente.

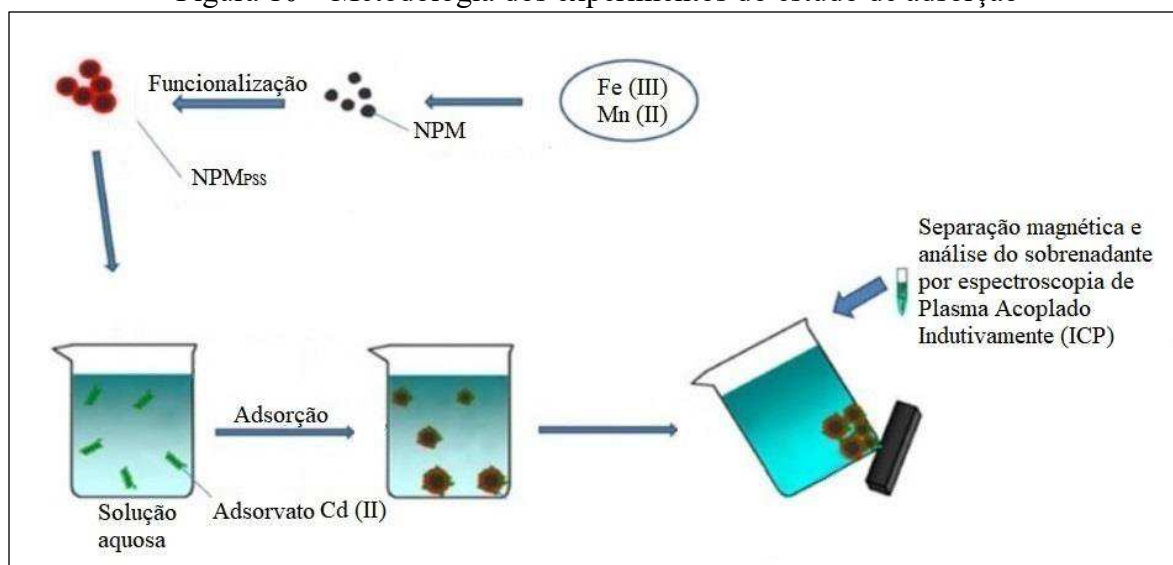
A teoria BET considera que não há limite no número de camadas que podem ser acomodadas na superfície do sólido e baseia-se nos mesmos pressupostos da teoria de Langmuir, que considera que a superfície do material é energeticamente homogênea, ou seja, a energia de adsorção não altera com o progresso da adsorção na mesma camada e não há interação entre as moléculas adsorvidas. A equação de BET é usada extensivamente para a determinação da área superficial de sólidos, uma vez que a cobertura da monocamada e a área ocupada por uma molécula são conhecidas (DO, 1998). O método de BJH é aplicado no cálculo da distribuição do tamanho dos poros e assume que todos os poros são cilíndricos e abertos. Esse método utiliza os dados da isoterma de adsorção ou de dessorção (VOORT; LEUS; CANCK, 2019).

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K foram obtidas em uma faixa de pressões relativas (P/P_0) de 0,01 a 0,99 por meio do equipamento ASAP (marca Micromeritics, modelo 2020 Plus), no Laboratório Multiusuários (Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal) da UFU – Campus Pontal.

3.5 ESTUDO DE ADSORÇÃO

A metodologia seguida nos experimentos de adsorção é apresentada na Figura 10. Observa-se que após a aplicação na adsorção, a propriedade magnética do nanoadsorvente permite sua separação da solução aquosa juntamente com os íons de Cd (II) adsorvidos. Dessa maneira, é possível determinar a concentração de adsorvato restante na fração sobrenadante, ou seja, o que não foi removido.

Figura 10 – Metodologia dos experimentos do estudo de adsorção



Fonte: Adaptado de Xie et al. (2014).

Todos os experimentos de adsorção de cádmio em solução aquosa foram realizados em triplicata no equipamento Jarrestes (Marca Ethik), disponibilizado no Laboratório de Saneamento da UFU – Campus Santa Mônica. As hastes ou hélices de mistura do Jarrestes foram substituídas por outras hélices menores com material de policloreto de vinila (PVC). Essa adaptação tornou-se necessária para evitar a ocorrência de interferências nos experimentos de adsorção, considerando que os adsorventes possuem propriedade magnética. O reduzido volume de amostragem de 25 mL ocasionou a necessidade de redução no diâmetro das hélices. Conduziu-se os experimentos em regime de batelada para permitir a avaliação dos parâmetros que influenciam o processo de adsorção.

3.5.1 Experimentos de adsorção

A solução-estoque de adsorvato foi preparada pela dissolução de quantidades específicas de nitrato de cádmio tetra hidratado P.A. $[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ (marca VETEC) em água deionizada. Esse sal possui uma solubilidade de aproximadamente $1.560 \text{ mg mL}^{-1} \text{H}_2\text{O}$ (LIDE, 2004).

Para os experimentos de adsorção em batelada, uma determinada massa de adsorvente foi adicionada em 25 mL de solução de Cd(II) por um tempo de contato determinado, à temperatura de 25°C e a velocidade de agitação do Jarrestes constante em 200 rpm. Os valores pré-definidos de pH inicial da solução de adsorvato foram ajustados com soluções de ácido clorídrico (HCl) ou de hidróxido de sódio (NaOH) em concentrações de 0,05 e

0,2 mol L⁻¹ para garantir aumentos mínimos no volume da solução. Ao final do tempo de contato, os adsorventes com os íons de metal adsorvidos foram separados da solução com auxílio de um bloco de ímã de neodímio. Amostras sem adsorvente foram utilizadas para controle. Posteriormente, a fração sobrenadante foi diluída, armazenada em tubos Falcon de 15 mL e acidificada com ácido nítrico (HNO₃) conforme o método 1060 B (preservação de amostras) descrito no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* da American Public Health Association (APHA, 2017). Por fim, a concentração residual de Cd(II) foi quantificada pela técnica de espectroscopia de Plasma Acoplado Indutivamente (ICP). Essa quantificação foi realizada no Laboratório de Qualidade Ambiental (Instituto de Agronomia) da UFU – Campus Umuarama.

O bloco de ímã de neodímio utilizado para separação magnética dos adsorventes da solução de adsorvato pertence à classe N52 e possui uma força de campo magnético de 14.800 Gauss. Esse ímã é composto por neodímio, cobre e níquel e possui uma camada de revestimento de níquel para proteção. Sua dimensão é de 50 x 50 x 25 mm (comprimento x largura x espessura).

O processo de adsorção foi analisado por meio da determinação da capacidade de adsorção do adsorvente no tempo adotado (Equação 19) e por meio da determinação da eficiência de remoção de cádmio da solução aquosa (Equação 20).

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) V}{m} \quad (19)$$

Na qual: q_t = capacidade de adsorção do adsorvente no tempo adotado (mg g⁻¹); C_0 = concentração inicial de adsorvato na fase líquida (mg L⁻¹); C_t = concentração de adsorvato na fase líquida no tempo t (mg L⁻¹); V = volume da solução (L) e m = massa de adsorvente (g).

$$R = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} 100 \quad (20)$$

Na qual: R = eficiência de remoção de cádmio (%).

O estudo dos efeitos dos parâmetros operacionais que influenciam no processo de adsorção foi dividido nas seguintes etapas: teste inicial, efeito da concentração de adsorvente, efeito do pH inicial da solução, efeito do tempo de contato e efeito da concentração inicial de adsorvato. Para

início dos estudos de adsorção, os parâmetros de concentração inicial de adsorvato, tempo de contato e pH inicial foram previamente fixados de acordo com alguns pressupostos.

- Concentração inicial de adsorvato

Em efluentes das indústrias de tapetes, papel e galvanoplastia foram reportadas concentrações de cádmio de 3,2; 0,06 e 3,52 mg L⁻¹, respectivamente (SINGH; KUMAR; GAUR, 2012). Enquanto que, em um efluente da indústria de metal na cidade de Sadat, no Egito, foi reportada uma concentração de cádmio de 46 mg L⁻¹ (ABDELFATTAH et al., 2016). Já em um efluente da indústria de baterias, em Coimbatore, na Índia, a concentração de cádmio encontrada foi de 135 mg L⁻¹ (M; M, 2017). Em um efluente oriundo de uma indústria metalúrgica localizada na região de São João Del Rei, no Brasil, foi determinada uma concentração de 11 mg L⁻¹ de cádmio (BARRETO, 2015). Uma concentração de $0,32 \pm 0,25$ mg L⁻¹ de cádmio foi encontrada no efluente de laboratório de análise química de solos em Ponta Grossa, também no Brasil (BILLERBECK, 2013). Baseando-se nisso, fixou-se a concentração inicial de cádmio em 50 mg L⁻¹, visto que em efluentes dificilmente são encontradas concentrações de cádmio superiores a esse limite.

- Tempo de contato

A concentração de adsorvato remanescente na fase líquida diminui com o tempo até atingir um valor constante, no qual não ocorre mais remoções de adsorvato. O tempo necessário para atingir esse equilíbrio é chamado de tempo de equilíbrio e a quantidade adsorvida nesse ponto corresponde à capacidade máxima de adsorção do adsorvente (RAMAKRISHNA; VIRARAGHAVAN, 1997). Assim, nas etapas do estudo de adsorção as amostras foram coletadas com tempo de contato mínimo de 12 h, considerando que em outros trabalhos esse intervalo foi suficiente para se atingir o equilíbrio de adsorção de Cd (II) (AL-SENANI; AL-FAWZAN, 2018; KUMAR et al., 2010).

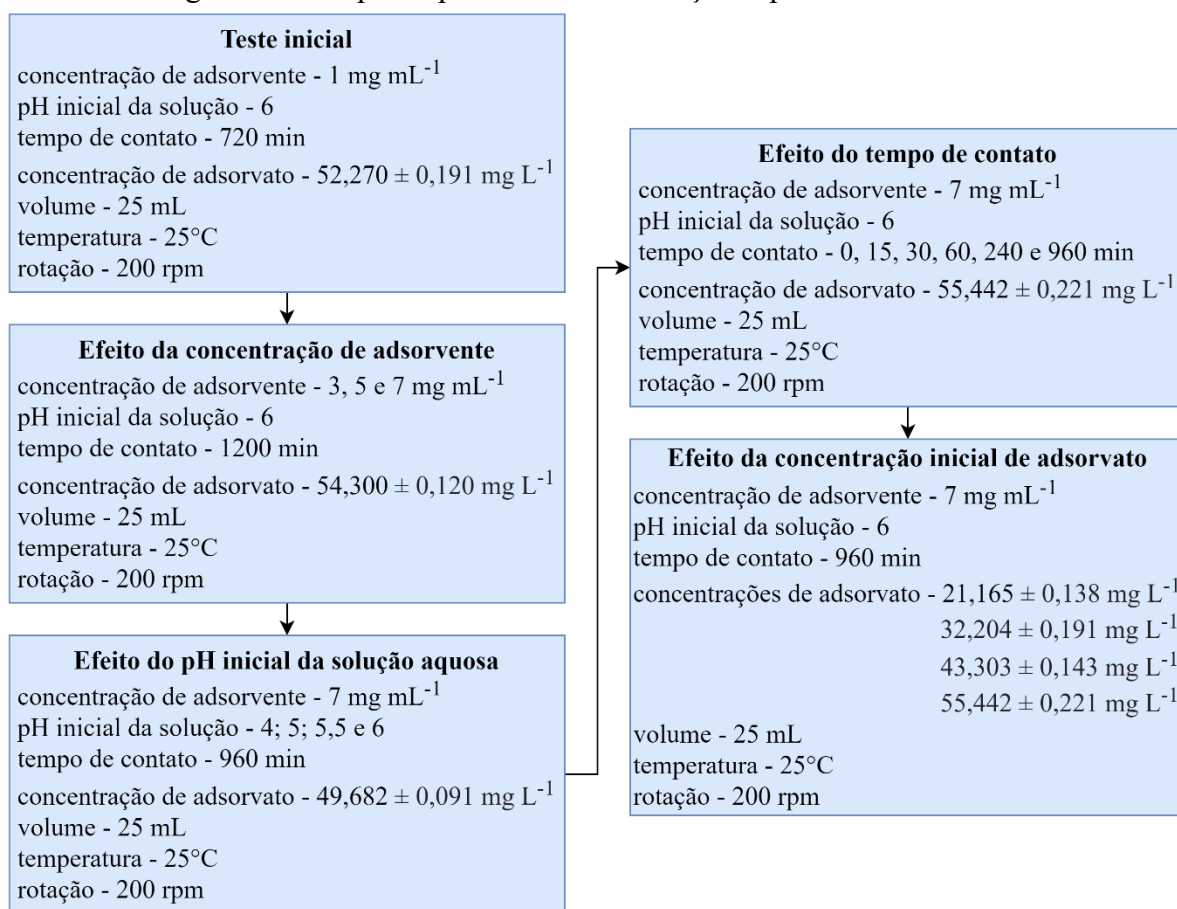
- pH inicial da solução

Para definição da faixa de pH que poderia ser aplicada nos estudos de adsorção, avaliou-se a formação de precipitados de cádmio na forma de hidróxido em um intervalo de pH de 1 a 14. De acordo com os cálculos realizados, uma concentração de no máximo 80 mg L⁻¹ de Cd (II)

até pH 8,5 poderia ser utilizada, considerando o K_{ps} do hidróxido de cádmio $[Cd(OH)_2]$ igual $7,2 \times 10^{-15}$ a $25^\circ C$ (LIDE, 2004). Apesar de se ter concentrações de cádmio inferior à 80 mg L^{-1} , experimentalmente não foi possível atingir valores de pH da solução acima de 6. Assim, para início dos estudos de adsorção de Cd (II) fixou-se o pH inicial da solução em 6.

As condições operacionais adotadas em cada etapa experimental estão descritas no fluxograma apresentado na Figura 11.

Figura 11 – Etapas experimentais e condições operacionais adotadas



Fonte: A autora (2021).

3.5.2 Quantificação de cádmio por espectroscopia de Plasma Acoplado Indutivamente

As concentrações iniciais e residuais de cádmio foram quantificadas pela técnica de espectroscopia de Plasma Acoplado Indutivamente (ICP). Cada elemento possui uma estrutura atômica única com os elétrons dispostos em níveis de energia bem definidos. O movimento dos elétrons entre esses níveis necessita de absorção ou emissão de energia. Caso os átomos de uma amostra sejam excitados por meio de uma fonte de energia potente, como uma chama ou

plasma, muitos dos elétrons dos átomos serão excitados para níveis de maior energia. Esses elétrons em estado excitado relaxarão para retornar ao estado fundamental, cujo retorno é acompanhado pela emissão de um fóton. Considerando que a energia do fóton está relacionada com seu comprimento de onda, uma forma de detecção do elemento pode ser baseada na detecção da luz emitida por uma amostra depois que os átomos são excitados (BAIRD; CANN, 2011).

No caso do ICP, a fonte de excitação é um plasma de temperatura muito alta. A luz emitida pelos átomos de uma amostra injetada no plasma é coletada por lentes e espelhos e focalizada para uma grade de difração. Essa grade separa os comprimentos de onda individuais e focaliza a luz sobre um tubo fotomultiplicador ou outro detector que converte a luz em sinal eletrônico. Os comprimentos de onda da luz identificam os elementos na amostra emissora dos fótons no plasma e a intensidade da luz reflete a concentração do elemento na amostra (BAIRD; CANN, 2011).

Nessa análise, a determinação de cádmio das amostras foi realizada no equipamento ICP-OES (marca Agilent Technologies, modelo 5100). A lixiviação dos íons metálicos que compõem a nanopartícula magnética é uma desvantagem desse tipo de adsorvente (MARTINEZ-BOUBETA; SIMEONIDIZ, 2019), portanto, para analisar se houve a geração de poluente secundário, também foram realizadas análises de ferro e manganês na fração sobrenadante da solução aquosa.

3.5.3 Análise estatística

A análise estatística foi desenvolvida para verificar se há efeito do adsorvente aplicado (NPM ou NPM_{PSS}) sobre a eficiência de remoção de cádmio nas etapas de adsorção. Para a análise, aplicou-se a ferramenta *Real Statistics* do *software* Excel. A distribuição dos dados e a homogeneidade de variâncias foram investigadas pelos testes de Shapiro-Wilk e de Levene's, respectivamente, a ausência de *outliers* também foi verificada. Considerou-se que os dois grupos (NPM ou NPM_{PSS}) analisados são independentes. Para os dados que apresentaram distribuição normal e ausência de *outliers* aplicou-se o *Teste t de Student*. Nesse caso, o teste apresenta resultados para amostras presumindo variâncias homogêneas ou não homogêneas. Ao mesmo tempo que, para os dados que não apresentaram distribuição normal, aplicou-se o Teste de Mann-Whitney. Definiu-se um nível de significância de 5%.

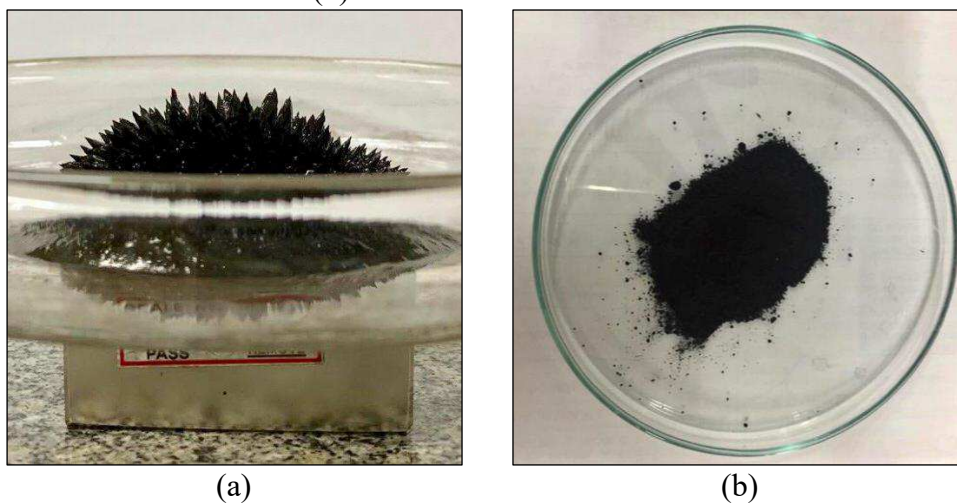
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados e discussões relacionados à síntese dos adsorventes, caracterizações dos materiais e aos experimentos de adsorção de íons de cádmio são apresentados neste capítulo.

4.1 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE FERRITA DE MANGANÊS PURAS

Os ferrofluidos são dispersões coloidais de nanopartículas magnéticas em um líquido carreador (SILVA, 2011). Quando os ferrofluidos são expostos a um campo magnético externo são formadas estruturas de picos organizados em uma matriz padronizada na superfície livre do volume de ferrofluido (ANDELMAN; ROSENSWEIG, 2009). As nanopartículas magnéticas de ferrita de manganês puras (NPM) sintetizadas e dispersas em N, N – dimetilformamida, exemplo de ferrofluido, responderam de forma intensa ao campo magnético externo aplicado e, sendo assim, formaram espécies de picos, conforme mostrado na Figura 12 (a). O material final obtido após secagem e maceração também é apresentado na Figura 12 (b).

Figura 12 – (a) NPM dispersas em N, N – dimetilformamida sob o campo magnético externo; (b) NPM secas e maceradas



Fonte: A autora (2021).

Cada reação de síntese rendeu em média 11,94 g (2,04%) de NPM e o rendimento total foi de 585,31 g. Desse total, a metade foi reservada para síntese das nanopartículas magnéticas de ferrita de manganês modificadas com poliestireno sulfonado (NPM_{PSS}). Apenas uma massa de 144,84 g da massa de NPM foi adicionada em solução de hidróxido de sódio (NaOH), conforme a metodologia descrita no item 3.1.

4.2 SÍNTESE DO POLIESTIRENO SULFONADO

O poliestireno sulfonado (PSS) apresentou um aspecto de cor esbranquiçada, conforme apresentado pela Figura 13. O rendimento médio obtido em cada reação de sulfonação, utilizando as proporções de reagentes para 20 g de poliestireno, foi de $20,15 \pm 0,63$ g (20%). O rendimento total das sínteses de PSS foi de 100,77 g. É importante ressaltar que as NPM e o PSS foram produzidos em excesso com intuito de evitar a falta de nanopartículas puras e modificadas nos experimentos de adsorção de cádmio.

Figura 13 – PSS



Fonte: A autora (2021).

4.2.1 Estudo de solubilidade do poliestireno sulfonado

A amostra de PSS apresentou maior solubilidade no solvente N, N – dimetilformamida. De acordo com os parâmetros de solubilidade de Hildebrand, o solvente N, N – dimetilformamida apresenta um parâmetro de solubilidade de $12,14 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$, enquanto que o da água é de $23,5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$. Para que ocorra solubilização de um polímero em um determinado solvente, a diferença dos parâmetros de solubilidade de ambos deve ser a menor possível (CANEVAROLO JUNIOR, 2006). Portanto, é esperado que o poliestireno sulfonado tenha maior solubilização em solventes que apresentam um parâmetro de solubilidade próximo ao do N, N – dimetilformamida. Uma observação importante é que, considerando as condições de sulfonação adotadas (grau de sulfonação teórico de 5%), mesmo com o aumento da polaridade do poliestireno não houve a solubilização do material em água deionizada. Assim, na adsorção é esperado que não ocorra a perda de poliestireno sulfonado durante a aplicação na remoção de íons de cádmio.

4.3 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE FERRITA DE MANGANÊS MODIFICADAS COM POLIESTIRENO SULFONADO

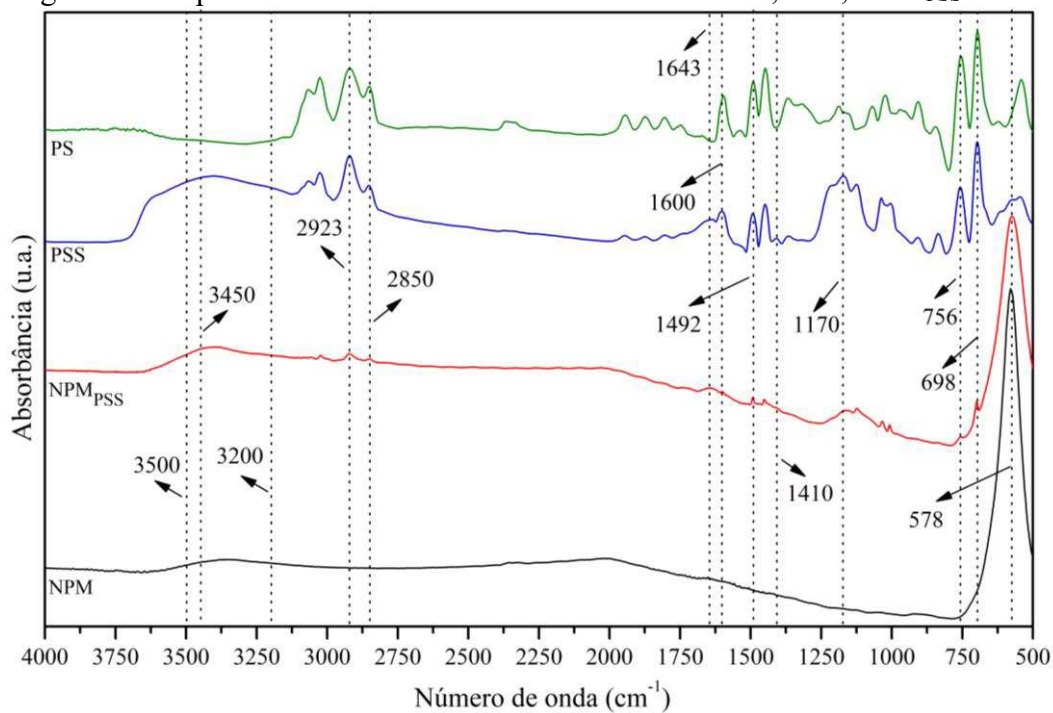
As nanopartículas magnéticas de ferrita de manganês modificadas com poliestireno sulfonado (NPM_{PSS}) apresentaram um aspecto semelhante ao das NPM. Além disso, mesmo com a adição do polímero na superfície das NPM, as NPM_{PSS} preservaram a resposta intensa ao campo magnético externo aplicado, possibilitando a separação magnética do material da solução aquosa. O rendimento total das sínteses de NPM_{PSS} foi de 250,72 g e apenas uma massa de 144,80 g desse material foi adicionada em solução de hidróxido de sódio (NaOH), conforme a metodologia descrita no item 3.3.

4.4 CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS

4.4.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

Os espectros de infravermelho obtidos pela técnica de espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier no intervalo de número de onda entre 4000 cm^{-1} e 500 cm^{-1} para as amostras de PS, PSS, NPM_{PSS} e NPM são mostrados na Figura 14.

Figura 14 - Espectros de infravermelho das amostras de PS, PSS, NPM_{PSS} e NPM



Fonte: A autora (2021).

Analisando-se os espectros de infravermelho do PS e do PSS, é possível observar que os estiramentos assimétricos e simétricos de metileno ocorrem em 2923 cm^{-1} e em 2850 cm^{-1} , respectivamente. As absorções em 1600 cm^{-1} e em 1492 cm^{-1} são atribuídas ao anel benzênico (SMITH, 1998). As bandas entre 900 cm^{-1} e 675 cm^{-1} ocorrem intensamente em compostos aromáticos e são provenientes da deformação angular fora do plano das ligações C–H do anel (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2015). Na análise, essas absorções foram identificadas em 756 cm^{-1} e em 698 cm^{-1} . As duas últimas bandas confirmam que o PS possui um anel benzênico monossubstituído (SMITH, 1998).

No espectro de infravermelho do PSS, é possível observar novas absorções em relação ao espectro de infravermelho do PS referentes à presença de grupos sulfônicos, que confirmam a ocorrência da sulfonação do PS. O estiramento assimétrico de SO_2 componente de grupos sulfonato ocorre entre 1430 cm^{-1} e 1330 cm^{-1} , enquanto que o estiramento simétrico ocorre entre 1200 cm^{-1} e 1150 cm^{-1} (SMITH, 1998). Baseando-se nisso, os estiramentos assimétricos e simétricos de SO_2 aparecem em 1410 cm^{-1} e em 1170 cm^{-1} , respectivamente.

A não identificação de absorção em 1720 cm^{-1} está atribuída à ausência de grupos carbonila ($\text{C}=\text{O}$), sendo um indício de que não ocorreu a degradação do poliestireno durante sua sulfonação (ASSUNÇÃO et al., 2005).

A banda intensa presente na região entre 3500 cm^{-1} e 3200 cm^{-1} está relacionada ao estiramento de O–H de moléculas de água e a absorção em 1630 cm^{-1} indica o dobramento angular dessas ligações (SMITH, 1998), sendo essa última identificada em 1643 cm^{-1} . As interações O–H provenientes da sorção de água atestam a hidrofiliabilidade do PSS e, assim, qualitativamente a sulfonação do poliestireno. Essas absorções também foram identificadas nas NPM e nas NPM_{PSS} . Similarmente, Huong et al. (2018) identificaram uma ampla banda em torno de 3450 cm^{-1} correspondente ao estiramento de O–H de moléculas de água no espectro de infravermelho de nanopartículas de ferrita de manganês.

A evidência de absorções características do PS e do PSS no espectro de infravermelho das NPM_{PSS} confirmam a modificação de superfície das nanopartículas puras, tais como: 2923 , 2850 , 1492 , 1170 , 756 e 698 cm^{-1} .

No espectro de infravermelho da ferrita de manganês apresentado por Waldron (1955), identificou-se uma banda larga entre 600 cm^{-1} e 500 cm^{-1} com um pico característico em 550 cm^{-1} associado às vibrações de ligações de cátions metálicos do sítio tetraédrico com oxigênio. Sahoo et al. (2012) atribuíram o pico em 584 cm^{-1} , presente no espectro de infravermelho de nanopartículas de ferrita de manganês, à vibração da ligação Fe – O. Neste estudo, a absorção correspondente às vibrações de cátions metálicos e oxigênio na ferrita de manganês foi identificada em 578 cm^{-1} .

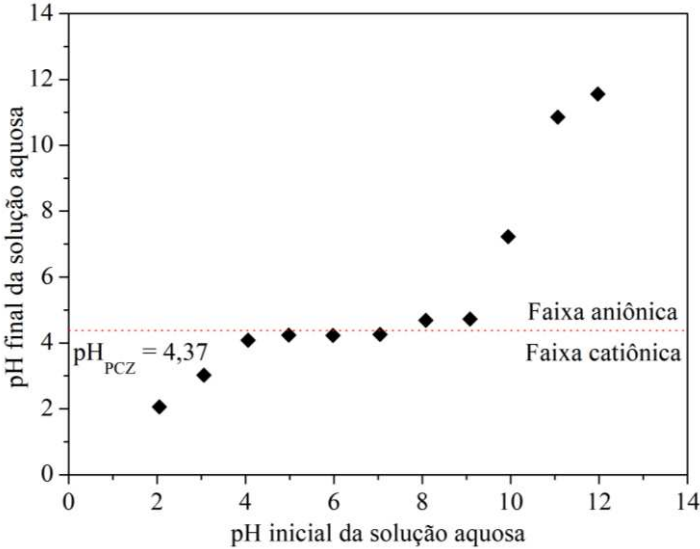
4.4.2 Determinação do pH do Ponto de Carga Zero

Os valores de pH do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}) obtidos para as amostras de PSS, NPM e NPM_{PSS} são apresentados na Figura 15. Conforme pode ser observado, as amostras apresentaram um intervalo em que os pHs finais não variaram, independentemente dos pHs iniciais. Assim, a média aritmética desses pontos, correspondente ao valor do pH_{PCZ} dos materiais, foi igual a 4,37 para o PSS, 7,06 para as NPM e 6,89 para as NPM_{PSS} .

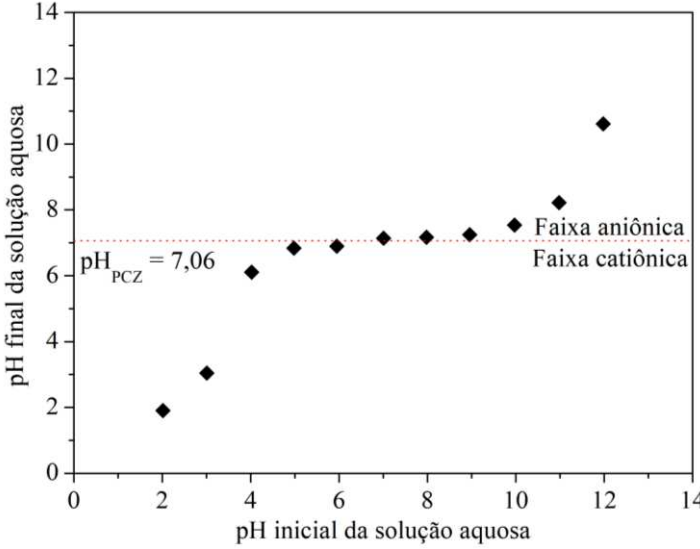
O PSS é um exemplo de polieletrólito, pois possui monômeros ionizáveis dispondo de cargas em sua superfície. Esses grupos ionizáveis no PSS são os grupos de ácidos sulfônicos ($-\text{SO}_3\text{H}$) que, por serem um ácido forte (SILVA, 2006), são completamente dissociados em solução aquosa (ATKINS; JONES, 2010) permanecendo na sua forma desprotonada ($-\text{SO}_3^-$). Diante disso, o PSS apresentou uma ampla faixa aniônica (valores de pH acima do pH_{PCZ}) por ser um ácido forte, o que significa que acima desse valor a densidade de cargas negativas em sua superfície é maior do que de cargas positivas.

O pH_{PCZ} das NPM foi reduzido após a modificação de sua superfície com PSS, o que confirma a presença do polímero na nanopartícula. Portanto, houve um aumento da faixa aniônica das NPM_{PSS} em relação às NPM, podendo favorecer a adsorção de cátions metálicos nessa região de pH. Porém, essa diferença pode não ter sido significativa devido à massa de polímero adicionada ser de apenas 20% em relação à massa de nanopartículas, conforme descrito na metodologia de síntese das NPM_{PSS} (item 3.3). Além disso, as NPM_{PSS} foram lavadas com hidróxido de sódio (NaOH) ao final do processo de síntese, o que pode provocar a redução do caráter ácido do polímero pela troca dos íons de hidrogênio pelo sódio nos grupos sulfônicos. Portanto, o processo de adsorção de cádmio pode ser favorecido em valores de pH inicial da solução acima do pH_{PCZ} das NPM e NPM_{PSS} .

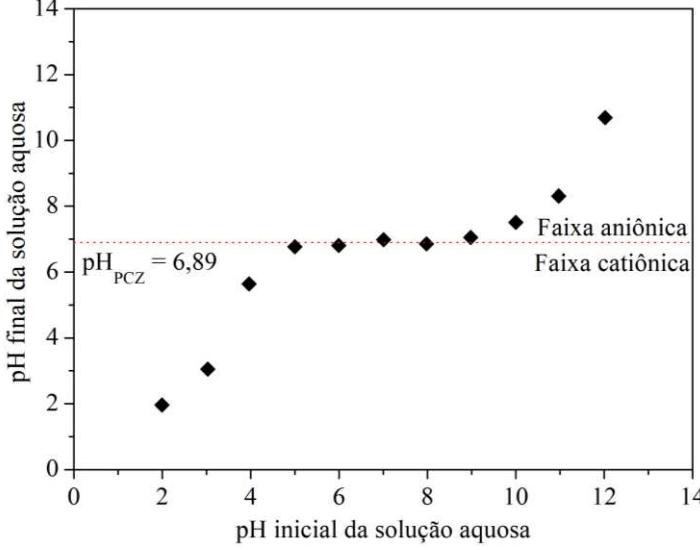
Figura 15 – (a) pH_{PCZ} do PSS, (b) pH_{PCZ} das NPM e (c) pH_{PCZ} das NPM_{PSS}



(a)



(b)



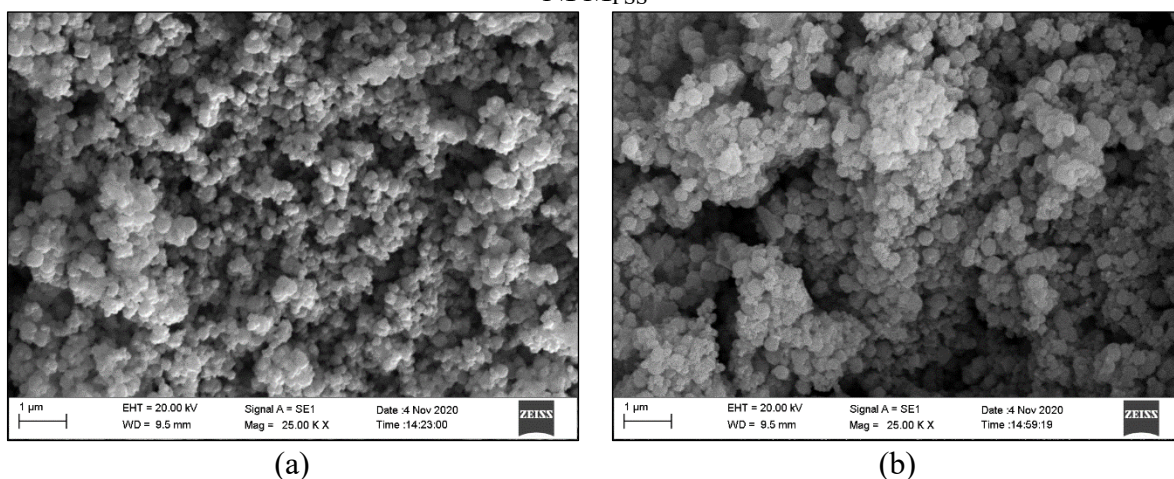
(c)

Fonte: A autora (2021).

4.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia de Força Atômica

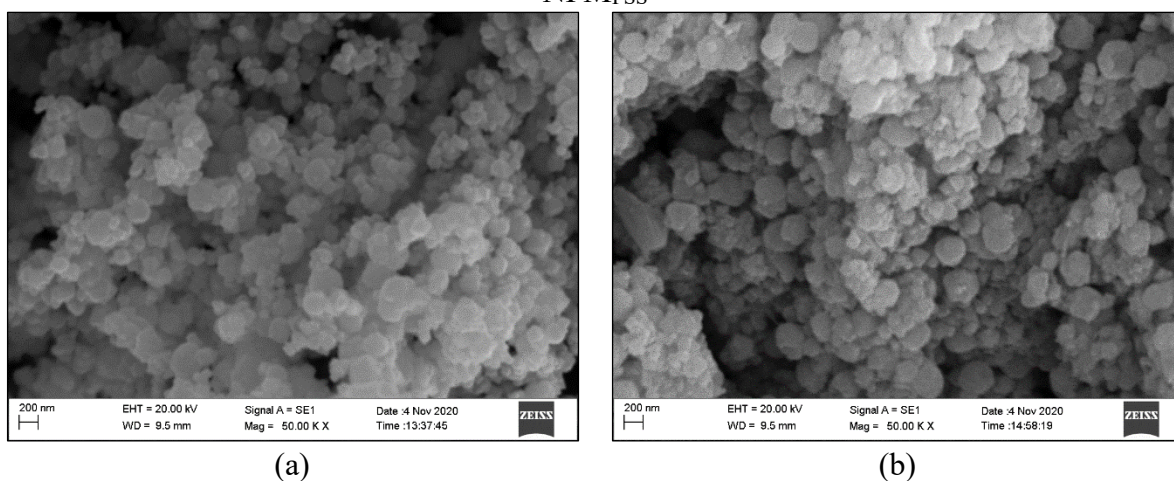
As micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para as NPM e NPM_{PSS}, antes de serem aplicadas no estudo de adsorção de íons de cádmio, são apresentadas nas Figuras 16 e 17.

Figura 16 – Micrografias por MEV com ampliação de 25.000 vezes das: (a) NPM; (b) NPM_{PSS}



Fonte: A autora (2021).

Figura 17 – Micrografias por MEV com ampliação de 50.000 vezes das: (a) NPM; (b) NPM_{PSS}

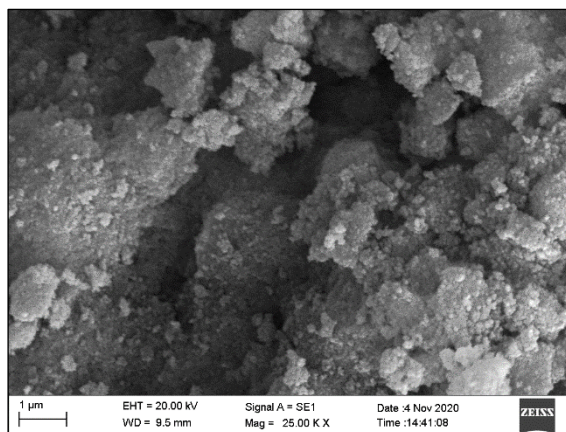


Fonte: A autora (2021).

Nenhuma diferença significativa pode ser observada antes e após a modificação de superfície das NPM com o PSS. Nota-se uma homogeneidade na morfologia dos materiais em que as partículas mantiveram um formato esférico uniforme, textura lisa e diâmetros variando de

86 nm a 328 nm. A secagem das nanopartículas puras em água deionizada resultou em um material intensamente aglomerado, conforme apresentado na Figura 18.

Figura 18 - Micrografia por MEV com ampliação de 25.000 vezes das NPM secas em água deionizada



Fonte: A autora (2021).

Para solucionar esse problema, retirou-se o excesso de água e realizou-se a secagem do material disperso em N, N – dimetilformamida, conforme mencionado na metodologia de síntese das NPM (item 3.1).

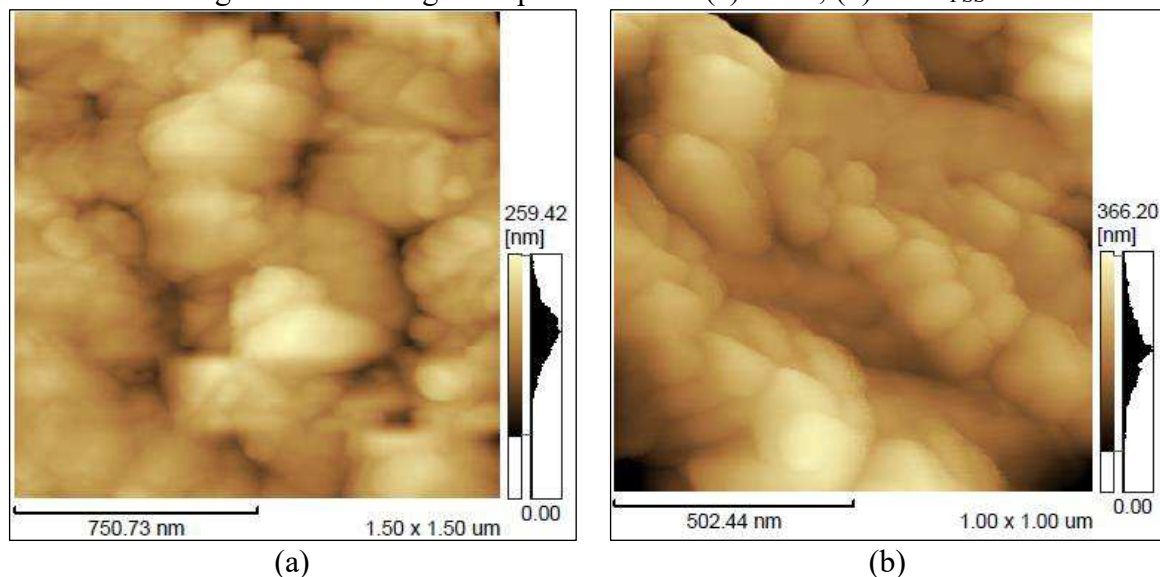
As micrografias obtidas por Microscopia de Força Atômica (AFM) para as amostras de NPM e NPM_{PSS} são apresentadas na Figura 19. Essa análise não possibilitou a determinação dos diâmetros das partículas visto que a delimitação de cada unidade de partícula foi imprecisa. Nas micrografias, é possível observar a presença de agregados constituídos pelas nanopartículas magnéticas. Constatou-se que as micrografias obtidas por MEV representou com melhor qualidade as amostras analisadas.

As NPM são muito susceptíveis à aglomeração (FARAJI; YAMINI; REZAEI, 2010), dificultando uma análise mais precisa dependendo da metodologia de preparação da amostra na análise microscópica aplicada. Perez et al. (2019) e Jardim et al. (2018) também relataram sobre a aglomeração de nanopartículas magnéticas de ferrita de manganês na análise por meio de microscopia.

No caso das NPM_{PSS} é possível observar mais claramente o formato esférico dos agregados. A inserção dos grupos sulfônicos em sua superfície aumenta a estabilidade das nanopartículas por meio da repulsão eletrostática fornecida por esses grupos (FARAJI; YAMINI; REZAEI, 2010).

Portanto, a modificação das nanopartículas com o polímero pode ter fornecido o aspecto menos aglomerado do que o apresentado pelas nanopartículas puras, melhorando a qualidade das micrografias obtidas desse material por meio da AFM.

Figura 19 – Micrografias por AFM das: (a) NPM; (b) NPM_{PSS}

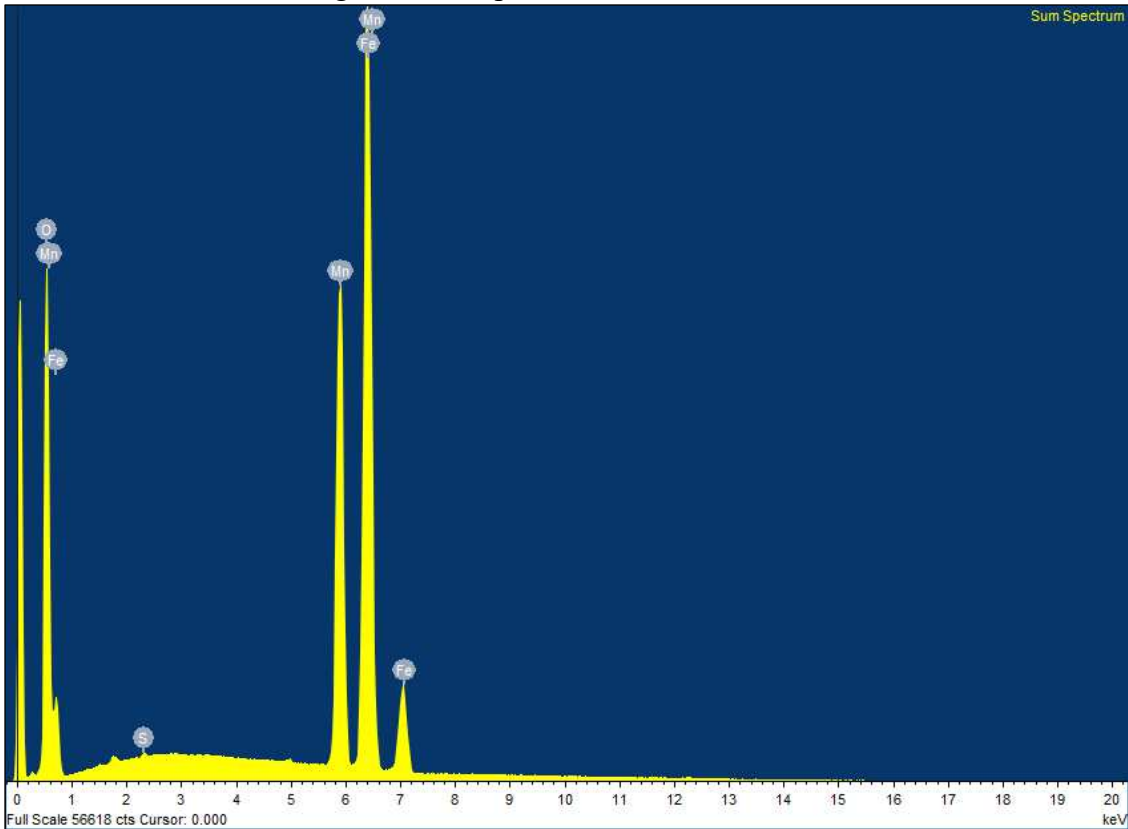


Fonte: A autora (2021).

4.4.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva por raio-X

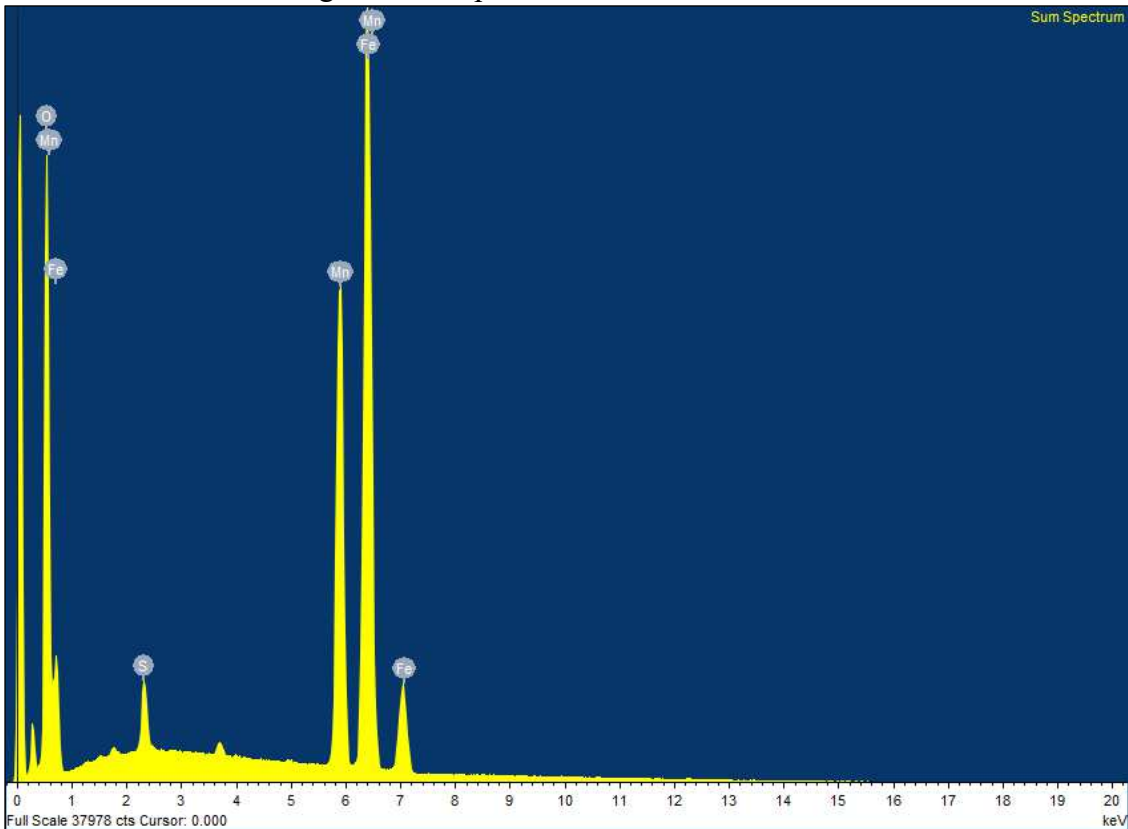
A composição elementar das amostras de NPM e NPM_{PSS} obtida por meio da Espectroscopia de Energia Dispersiva por raio-X (EDX) são apresentadas nas Figuras 20 e 21. Os espectros de EDX confirmam os elementos Fe, Mn, O e S nos materiais. A presença de Fe, Mn e O em ambos os espectros, estão de acordo com a presença do núcleo magnético dos adsorventes composto por MnFe₂O₄. O pico referente ao S e O no espectro das NPM_{PSS} pode ser atribuído aos grupos sulfônicos, sendo uma confirmação da presença do PSS em suas estruturas. Todavia, também é possível notar o elemento S no espectro das NPM, mesmo esse material não contendo grupos sulfônicos inseridos. Mesmo assim, considera-se a confirmação do PSS nas NPM_{PSS} pelo pico de S ser mais elevado do que o evidenciado nas NPM.

Figura 20 – Espectros de EDX das NPM



Fonte: A autora (2021).

Figura 21 - Espectros de EDX das NPM_{PSS}

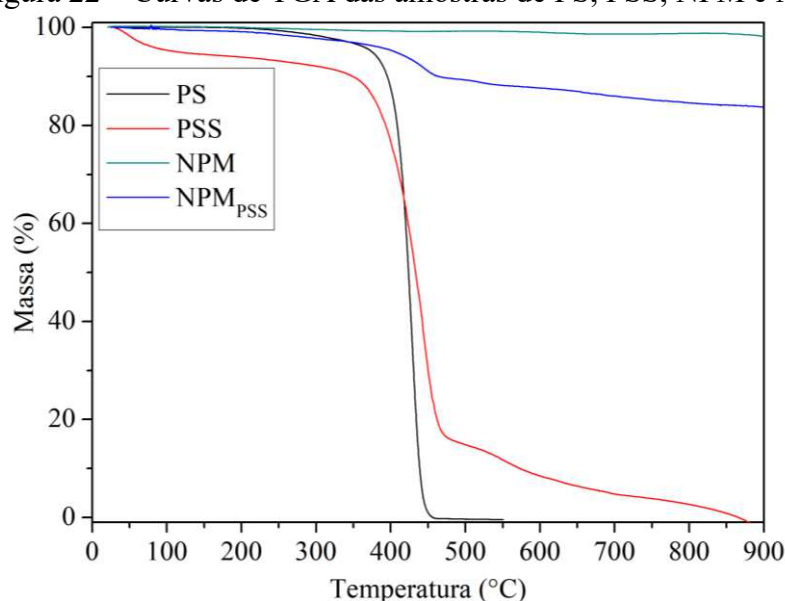


Fonte: A autora (2021).

4.4.5 Análise Termogravimétrica

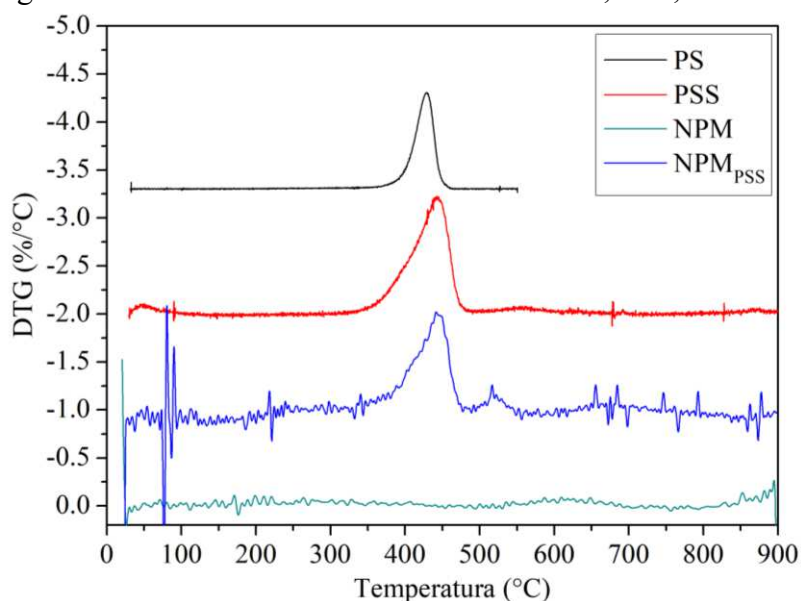
A estabilidade térmica das amostras de PS, PSS, NPM e NPM_{PSS} foi avaliada por meio de Análise Termogravimétrica (TGA). As curvas da TGA são apresentadas na Figura 22, em que é possível observar diferentes estágios de variação de massa das amostras com o aumento da temperatura. Cada evento é melhor evidenciado pelos picos presentes nas curvas de Termogravimetria Derivativa (DTG) apresentadas na Figura 23. A DTG apresenta a velocidade de decomposição dos materiais com o aumento da temperatura.

Figura 22 – Curvas de TGA das amostras de PS, PSS, NPM e NPM_{PSS}



Fonte: A autora (2021).

Figura 23 – Curvas de DTG das amostras de PS, PSS, NPM e NPM_{PSS}



Fonte: A autora (2021).

Os intervalos de temperatura dos principais eventos térmicos identificados nas curvas de TGA e DTG das amostras são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Faixas de temperatura dos principais eventos térmicos identificados

Amostras	Temperatura inicial e final do evento térmico (°C)
NPM	219 – 900
PS	188 – 456
PSS	30 – 200
	300 – 360
	360 – 475
NPM _{PSS}	39 – 200
	300 – 380
	380 – 475

Fonte: A autora (2021).

Para as NPM verificou-se uma perda de massa total de apenas 1,8% com o aumento da temperatura até 900 °C. Isso sugere que as nanopartículas de ferrita de manganês é constituída majoritariamente por compostos inorgânicos e possui uma boa estabilidade térmica (ROTJANASUWORAPONG; LERDWIJITJARUD; SIRIVAT, 2021). Wang et al. (2006) atribuíram a perda de massa de nanopartículas de óxido de zircônio (ZrO₂) no intervalo de temperatura de 30 °C a 900 °C às perdas de água e de impurezas voláteis. Não foi possível determinar a decomposição total das NPM dentro da faixa de temperatura estudada.

Hachani et al. (2018) mencionaram que uma degradação monofásica é observada para o PS, que atingiu 98% de perda de massa em 570 °C; essa fase foi atribuída à decomposição da matriz de poliestireno em monômeros de estireno voláteis. Observa-se que a degradação monofásica do PS em estudo atingiu uma perda de massa total em 456 °C e alcançou uma velocidade máxima de degradação em 429 °C.

Para o PSS e as NPM_{PSS} é possível observar três estágios principais de perda de massa. Uma perda de massa inicial na faixa de temperatura de 50 °C a 200 °C, normalmente é atribuída à liberação de umidade atmosférica que ocorre como resultado da natureza hidrofílica do polímero. A elevada carga iônica dos grupos sulfônicos faz com que uma forte interação ocorra com as moléculas de água absorvidas, resultando na liberação dessas moléculas em uma faixa de temperatura estendida (SULEIMAN et al., 2007). Esse primeiro estágio de perda de massa pode ser observado na faixa de 30 °C a 200 °C, em que houve uma perda de massa de

aproximadamente 6% e 0,8% para o PSS e para as NPM_{PSS} , respectivamente. Essa diferença pode ter ocorrido devido ao polímero constituir apenas uma parcela da massa total das NPM_{PSS} .

A metodologia de síntese de NPM_{PSS} fixou uma proporção de 16,7% de PSS em relação à massa final de NPM_{PSS} , por meio dos dados dessa análise estima-se que há a presença de aproximadamente 14% de polímero na superfície das NPM_{PSS} . Esse resultado está próximo ao valor teórico definido e indica o êxito no procedimento utilizado para preparação das nanopartículas modificadas.

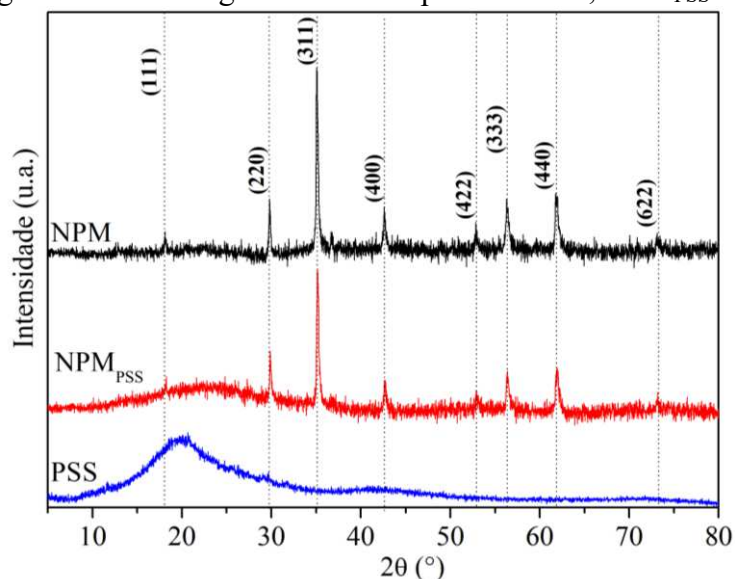
Para materiais sulfonados, a literatura relaciona o segundo estágio de perda de massa correspondente ao intervalo de temperatura de 250 °C a 400 °C à dessulfonação térmica, predominando a quebra do grupo sulfonato ligado aos anéis de estireno (SULEIMAN et al., 2007). Esse estágio foi observado entre 300 °C e 380 °C, comprovando a sulfonação do polímero.

A última região de perda de massa ocorre entre 360 °C e 475 °C e pode estar relacionada à degradação da cadeia polimérica (SULEIMAN et al., 2007). Nessa faixa de temperatura, o PSS e as NPM_{PSS} alcançaram uma velocidade máxima de degradação em 442 °C e 441 °C, respectivamente.

Martins, Ruggeri e Paoli (2003) relataram que essa análise demonstrou a diminuição na estabilidade térmica para o PSS em comparação com o PS, em função da presença de grupos sulfônicos em sua estrutura. O PS apresentou um processo de perda de massa com início em aproximadamente 350 °C, enquanto que para o PSS essa perda iniciou em aproximadamente 200 °C. No presente estudo, o PS iniciou o estágio de perda de massa em aproximadamente 188 °C, enquanto que para o PSS a perda de massa iniciou em 30 °C. A diminuição da estabilidade térmica do material não afetou o uso do PSS, uma vez que não foram utilizadas temperaturas maiores que 150 °C na síntese de PSS e NPM_{PSS} , podendo ter ocorrido no máximo a liberação de água pelos materiais nessa faixa de temperatura.

4.4.6 Difração de Raios-X

Os difratogramas obtidos para as amostras de NPM, NPM_{PSS} e PSS são apresentados na Figura 24.

Figura 24 – Difratomogramas obtidos para as NPM, NPM_{PSS} e PSS

Fonte: A autora (2021).

Os picos atribuídos aos planos cristalográficos (hkl) da MnFe_2O_4 foram identificados por meio de sua ficha cristalográfica disponibilizada pela ICDD (card n° 742403). As posições dos picos (2θ) encontrados nas amostras de NPM e NPM_{PSS} foram calculadas de acordo com a distância interplanar (d) e do conjunto de planos cristalográficos (hkl) (Equação 18) e são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 – Identificação dos picos referentes aos planos cristalográficos da MnFe_2O_4 nas amostras de NPM e NPM_{PSS}

(hkl)*	d (Å)*	θ (°)	2θ (°)	Posição dos picos identificados neste estudo	
				2θ (°) - NPM	2θ (°) - NPM _{PSS}
(111)	4,91	9,02	18,04	18,10	18,22
(220)	3,01	14,83	29,66	29,78	29,84
(311)	2,57	17,47	34,94	35,06	35,16
(400)	2,13	21,22	42,45	42,58	42,66
(422)	1,74	26,32	52,64	52,84	52,88
(333)	1,64	28,05	56,11	56,30	56,38
(440)	1,50	30,80	61,59	61,80	61,92
(622)	1,28	36,90	73,79	73,10	73,16

*dados obtidos pela ficha cristalográfica da MnFe_2O_4 disponibilizada pela ICDD (card n° 742403).

Fonte: A autora (2021).

Observa-se que os perfis difratométricos das NPM e das NPM_{PSS} exibem picos que são característicos da ferrita de manganês (MnFe_2O_4) e determinam a estrutura do tipo espinélio cúbica com grupos espaciais ($\text{Fd}\bar{3}\text{m}$), evidenciando o êxito na síntese das nanopartículas.

No perfil difratométrico do PSS nota-se que há a presença de um pico amplo em 2θ ($10^\circ - 30^\circ$) típicos de sólidos amorfos. Esse tipo de material é caracterizado por uma falta de periodicidade e uma tendência a ordenar apenas no sentido de que os átomos estão bastante compactados e mostram uma preferência estatística por uma distância interatômica específica; o resultado é uma curva de Difração de Raios-X (DRX) mostrando um ou dois picos máximos (CULLITY, 1978).

Os picos principais do perfil difratométrico das NPM_{PSS} são semelhantes aos das NPM, o que revela que a estrutura cristalina foi conservada após a modificação de superfície com o PSS, isso indica que ocorreu apenas a deposição do polímero na superfície das nanopartículas. A presença do PSS é confirmada a partir do pico de baixo ângulo em 2θ ($10^\circ - 30^\circ$) correspondente à estrutura amorfa do polímero.

Os tamanhos médios dos cristalitos das NPM e das NPM_{PSS} foram estimados utilizando a equação de Scherrer (Equação 17) e estão apresentados na Tabela 6. Os valores de β e 2θ utilizados são correspondentes ao pico de difração máximo obtido (311). Perez et al. (2019) também sintetizaram nanopartículas de ferrita de manganês por meio de coprecipitação e obtiveram um tamanho médio de cristalito próximo ao deste estudo ($33,5 \pm 2,4$ nm).

Tabela 6 – Tamanhos médios dos cristalitos das NPM e NPM_{PSS} calculados pela equação de Scherrer

Incógnitas da equação de Scherrer	NPM	NPM _{PSS}
β (rad)	0,0042	0,0045
2θ (rad)	0,6119	0,6137
θ (rad)	0,3060	0,3068
t_{DRX} (nm)	34,71	32,05

Fonte: A autora (2021).

4.4.7 Análise Elementar

Os conteúdos de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e enxofre (S), em porcentagens, determinados nas amostras de PS, PSS e NPM_{PSS} por meio da análise elementar são apresentados na Tabela 7.

A quantidade de 4,24% de enxofre determinada para a amostra de PSS indica a presença de grupos sulfônicos no material, confirmando a ocorrência da sulfonação do polímero. Conforme

o esperado, o elemento nitrogênio não compõe as amostras de PS e PSS, estando próximo de 0%. No caso das NPM_{PSS}, mesmo envolvendo a solubilização do PSS em N, N – dimetilformamida em seu processo de síntese, a análise elementar indicou proximidade da ausência de nitrogênio na estrutura do material (igual a 0,03%).

Tabela 7 – Conteúdos de C, H, N e S

Amostra	%C	%H	%N	%S
PS	92,01	8,09	0,02	0,37
PSS	73,95	7,30	0,02	4,24
NPM _{PSS}	10,10	0,77	0,03	0,40

Fonte: A autora (2021).

A faixa de erro do equipamento utilizado para análise de enxofre é de $\pm 1\%$, o que pode justificar a presença de 0,37% de enxofre nas amostras de PS, lembrando que os grupos sulfônicos não estão presentes em PS. As quantidades encontradas de carbono e hidrogênio na amostra de PS estão de acordo com a sua estrutura molecular.

Conforme mencionado anteriormente, esta metodologia confirmou a presença de grupos sulfônicos em PSS. Contudo, após a síntese de NPM_{PSS}, a quantidade de enxofre detectada pela análise elementar reduziu consideravelmente, alcançando uma quantidade igual a 0,40%. É importante considerar que, a amostra de NPM_{PSS} é composta por 14% de PSS, conforme o evidenciado pela análise de TGA (item 4.4.5). Mesmo que este percentual ainda esteja inserido dentro da faixa de erro do equipamento, os outros métodos de caracterização dos materiais evidenciam a presença de grupos sulfônicos em NPM_{PSS}.

4.4.8 Grau de Sulfonação

O Grau de Sulfonação (GS) da amostra de PSS foi calculado por meio dos valores de carbono (C) e enxofre (S) apresentados na Tabela 7. Com as porcentagens obtidas e considerando 100 g de PSS, obteve-se 73,95 g de C e 4,24 g de S. Dividindo esses valores pela massa molar do elemento, tem-se que há a presença de 6,16 mols de C e 0,13 mol de S. A menor proporção possível de número de mols é dada pela divisão dos valores de mols encontrados anteriormente pelo menor deles (0,13 mol de S), obtendo-se $C = 46,56$ e $S = 1$. Conhecendo-se a proporção de C/S e que cada unidade monomérica do poliestireno comporta 8 átomos de C (Figura 4b), tem-se 5,82 unidades monoméricas repetitivas no polímero. Portanto, há a presença de 1 grupo

sulfônico para cada 5,82 unidades repetitivas de monômeros no polímero, ou seja, o GS obtido para as amostras de PSS é de 17,18%.

O valor do grau de sulfonação obtido experimentalmente não indicou correlação com as proporções teóricas de reagentes propostas por Sobreira (2016), para obtenção de 5% de sulfonação do poliestireno. No entanto, a aplicação das NPM_{PSS} nos estudos de adsorção mostrou que, mesmo com um grau de sulfonação de 17,18%, não ocorreu a solubilização do polímero em água e, portanto, não houve o comprometimento da aplicação do material na adsorção de cádmio em solução aquosa. Esse resultado encontra-se em acordo com o observado no estudo da solubilidade do PSS apresentado no item 4.2.1.

4.4.9 Adsorção e dessorção de nitrogênio

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio obtidas para as amostras de NPM e NPM_{PSS} são apresentadas nas Figuras 25 e 26. Os resultados mostram a relação entre a quantidade de nitrogênio adsorvida em uma unidade de massa de sólido e a pressão de equilíbrio do gás à temperatura constante (SING et al., 1985). Os dados obtidos de área superficial específica (S_{BET}), volume total de poros (V_{p}) e diâmetro médio de poros (d_{p}) são apresentados na Tabela 8.

Figura 25 – Isoterma de adsorção e dessorção de gás nitrogênio das NPM

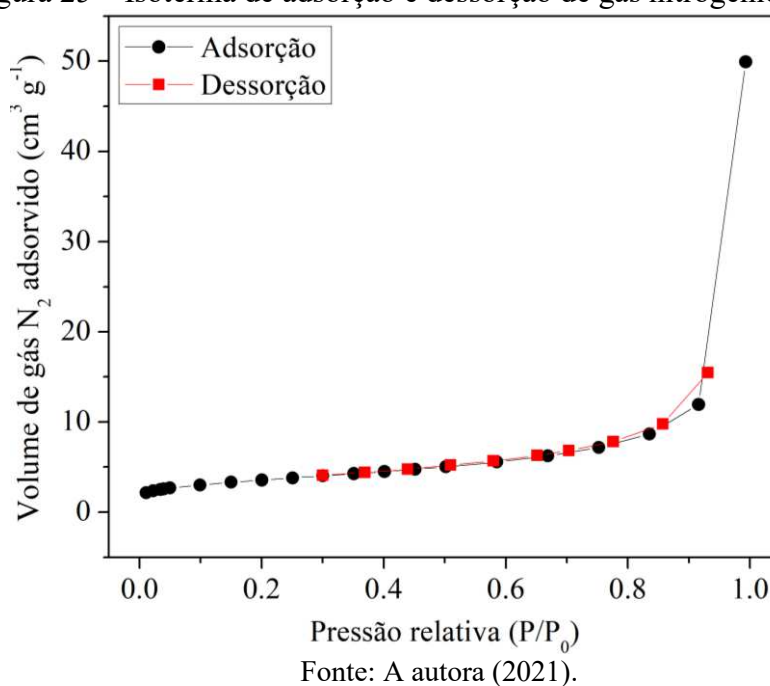
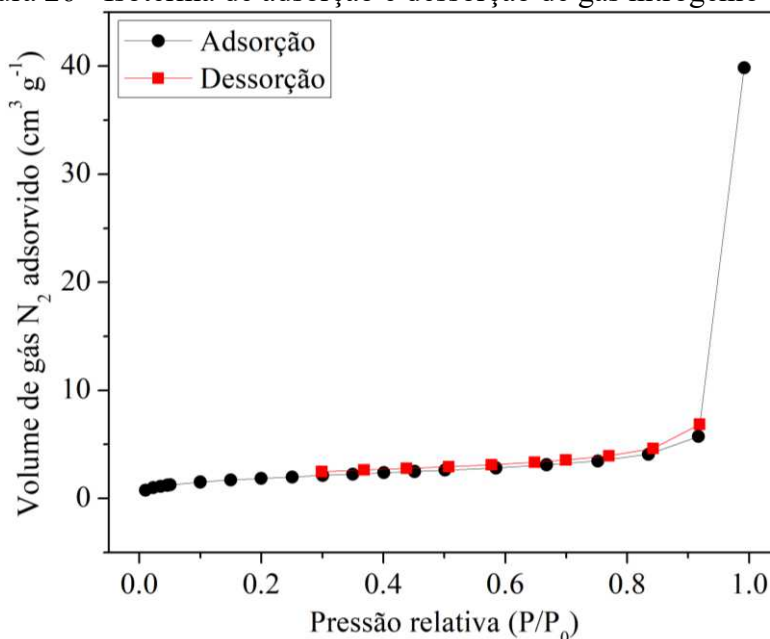


Figura 26 - Isoterma de adsorção e dessorção de gás nitrogênio das NPM_{PSS}

Fonte: A autora (2021).

Tabela 8 – Caracterização morfológica obtida por ASAP

Amostras	S_{BET} (m² g⁻¹)	V_p (cm³ g⁻¹)	d_p (nm)
NPM	12,18	0,0676	22,20
NPM _{PSS}	6,61	0,0547	33,08

Fonte: A autora (2021).

Observa-se que as NPM adsorveram 10,09 cm³ g⁻¹ de N₂ a mais que as NPM_{PSS} (à pressão relativa de 0,99), apresentando uma capacidade de adsorção de gás nitrogênio maior. Esse resultado está de acordo com a caracterização morfológica dos materiais, uma vez que as NPM apresentaram maior área superficial específica e maior volume de poros do que as NPM_{PSS}.

Houve uma redução de 5,57 m² g⁻¹ na área superficial específica das nanopartículas após a adição do PSS, em função da deposição do polímero na superfície do material aumentar o tamanho das nanopartículas. Também ocorreu uma redução de 0,0129 cm³ g⁻¹ no volume total dos poros das NPM_{PSS} em relação às NPM. Esse fato pode ser decorrente da incorporação do PSS no interior dos poros do material. Em contrapartida, houve um aumento no diâmetro médio de poros após a modificação de superfície das nanopartículas. Tal observação encontra-se de acordo com Crittenden et al. (2012), que mencionou que normalmente ocorre uma relação inversa entre tamanho dos poros e área superficial.

A área superficial específica de $12,18 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ determinada para as nanopartículas de ferrita de manganês encontra-se superior à obtida por Perez et al. (2019), que também sintetizaram esse material por meio de coprecipitação e obtiveram uma área superficial específica de $5,28 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. A área superficial específica para as NPM_{PSS} foi aproximadamente 1/3 do valor encontrado por Chen et al. (2017), lembrando que os métodos de sulfonação foram diferentes. Jung, Lee e Lee (2018), na produção de compósitos de nanopartículas magnéticas de ferrita de manganês e biochar, alcançaram uma área superficial específica igual a $180,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

De acordo com a classificação da IUPAC, as NPM e as NPM_{PSS} são constituídas por mesoporos, visto que os seus diâmetros médios de poros estão entre 2 nm e 50 nm (SING et al., 1985). Além disso, as isotermas de adsorção de N_2 obtidas são classificadas pela IUPAC como do tipo IVa, típica de materiais mesoporosos. No caso de mesoporos a adsorção ocorre em três estágios distintos. Na adsorção em monocamada, todas as moléculas adsorvidas estão em contato com a camada superficial do adsorvente. Na adsorção em multicamadas, o espaço de adsorção acomoda mais de uma camada de moléculas e nem todas estão em contato direto com a superfície do adsorvente. A adsorção em multicamadas é seguida pela condensação dos poros, em que o gás condensa em uma fase semelhante ao líquido em um poro a uma pressão menor que a pressão de saturação do líquido. Além disso, a condensação capilar é acompanhada por histerese. Isso ocorre quando a largura dos poros excede uma certa largura crítica, que é dependente do sistema de adsorção e da temperatura (THOMMES et al., 2015).

A estrutura de poros obtida pode favorecer a difusão dos íons de cádmio nos poros das nanopartículas durante o processo de adsorção, visto que o raio hidratado do íon de cádmio de 0,426 nm é bem menor em relação aos diâmetros médios de poros obtidos para NPM (22,20 nm) e NPM_{PSS} (33,08 nm) (CHEN et al., 2010).

A histerese de adsorção surge quando as curvas de adsorção e dessorção não coincidem (SING et al., 1985). O início do ciclo de histerese indica o início do mecanismo de condensação capilar. A curva de dessorção está sempre acima do ramo de adsorção. Isso significa que, para um determinado volume de adsorvato, a dessorção do sólido poroso ocorre a uma pressão mais baixa do que a necessária para a adsorção (DO, 1998). Para as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio obtidas, não foi possível observar a ocorrência de histerese.

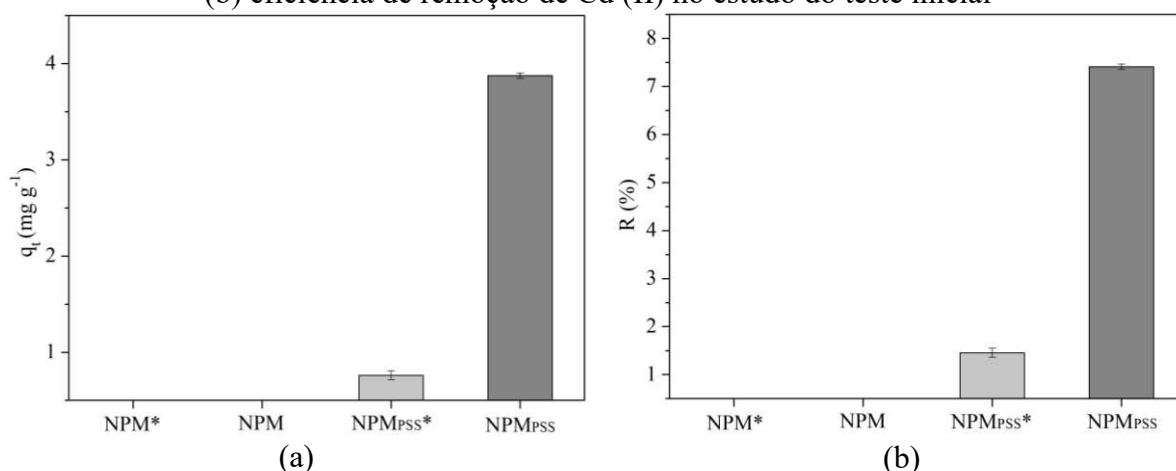
4.5 ESTUDO DE ADSORÇÃO

4.5.1 Experimentos de adsorção

4.5.1.1 Teste inicial

Experimentos iniciais foram conduzidos buscando-se avaliar os adsorventes, antes e após imersão em hidróxido de sódio (NaOH), na remoção dos cátions de cádmio como requisito para definir a metodologia completa de produção dos adsorventes. Para distinguir os materiais, as NPM e NPM_{PSS} sem NaOH foram nomeadas como NPM* e NPM_{PSS}*, respectivamente. A capacidade de adsorção do adsorvente no tempo t (q_t) e a eficiência de remoção de cádmio (R) obtidas pelas NPM*, NPM_{PSS}*, NPM e NPM_{PSS} são apresentadas na Figura 27. Os resultados obtidos nos experimentos do teste inicial de adsorção de Cd (II) são apresentados na Tabela 9.

Figura 27 – (a) capacidade de adsorção do adsorvente no tempo t no estudo do teste inicial; (b) eficiência de remoção de Cd (II) no estudo do teste inicial



Fonte: A autora (2021).

Tabela 9 – Resultados obtidos nos experimentos do teste inicial de adsorção de Cd (II)

Experimentos	C_t (mg L^{-1})	q_t (mg g^{-1})	R (%)
NPM*	-	-	-
NPM	-	-	-
NPM _{PSS} *	51,509 ± 0,049	0,762 ± 0,049	1,457 ± 0,093
NPM _{PSS}	48,395 ± 0,028	3,875 ± 0,028	7,413 ± 0,053

Fonte: A autora (2021).

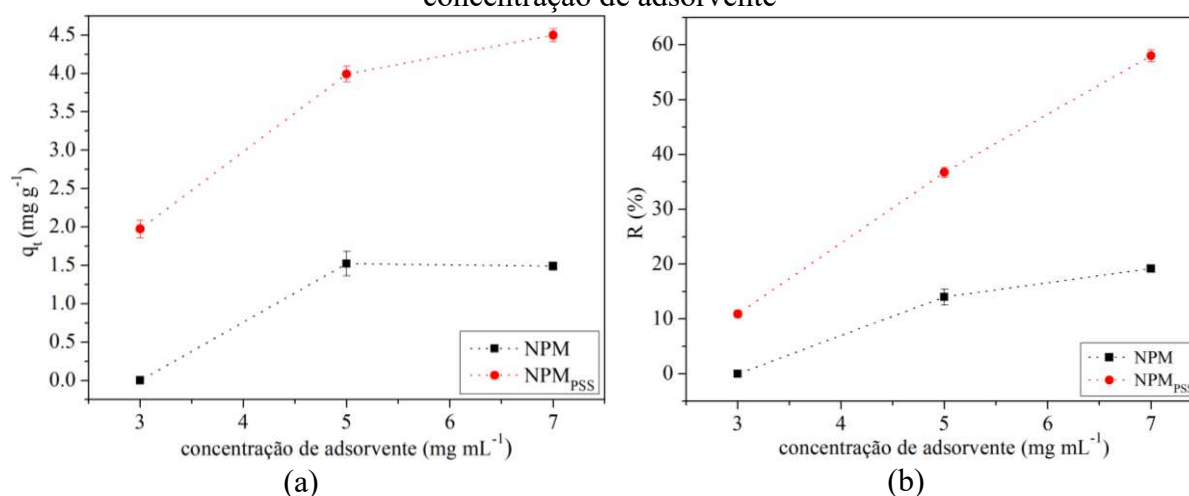
Nota-se que não houve remoção de cádmio pelas NPM e NPM*, indicando pouca seletividade desses adsorventes pelo cátion metálico nas condições avaliadas. Em contrapartida, para as

NPM_{PSS} em relação às NPM_{PSS}* ocorreu um aumento de 5,957% na eficiência de remoção de cádmio e de 3,114 mg g⁻¹ na capacidade de adsorção do adsorvente, evidenciando que o NaOH melhorou significativamente a afinidade dos adsorventes pelo cádmio. Por essa razão, definiu-se que a etapa de imersão em solução de NaOH seria implementada para todo o material na metodologia de produção das nanopartículas magnéticas puras e modificadas, conforme apresentado nos itens 3.1 e 3.3.

4.5.1.2 Efeito da concentração de adsorvente

Nessa etapa avaliou-se o efeito da concentração de adsorvente na adsorção de cádmio. Os resultados da capacidade de adsorção do adsorvente no tempo t (q_t) e de eficiência de remoção de cádmio (R) em relação à variação da concentração de adsorvente são apresentados na Figura 28. Os resultados obtidos nos experimentos deste estudo são apresentados na Tabela 10.

Figura 28 – (a) capacidade de adsorção do adsorvente no tempo t no estudo do efeito da concentração de adsorvente; (b) eficiência de remoção de Cd (II) no estudo do efeito da concentração de adsorvente



Fonte: A autora (2021).

Tabela 10 – Resultados obtidos nos experimentos do efeito da concentração de adsorvente na adsorção de Cd (II)

Experimentos	C_t (mg L ⁻¹)	q_t (mg g ⁻¹)	R (%)
NPM - 3 mg mL ⁻¹	-	-	-
NPM - 5 mg mL ⁻¹	46,689 ± 0,804	1,522 ± 0,161	14,017 ± 1,482
NPM - 7 mg mL ⁻¹	43,875 ± 0,375	1,489 ± 0,054	19,198 ± 0,691
NPM _{PSS} - 3 mg mL ⁻¹	48,379 ± 0,348	1,974 ± 0,116	10,904 ± 0,641
NPM _{PSS} - 5 mg mL ⁻¹	34,341 ± 0,502	3,992 ± 0,100	36,757 ± 0,925
NPM _{PSS} - 7 mg mL ⁻¹	22,812 ± 0,592	4,498 ± 0,085	57,990 ± 1,091

Fonte: A autora (2021).

Observa-se que a elevação da concentração de adsorvente resultou na maior adsorção de cádmio pelas nanopartículas. Isso pode ser explicado pelo aumento da concentração de adsorvente na solução proporcionar maior disponibilidade de sítios ativos para adsorver os íons metálicos (KUMAR et al., 2013).

Em todas concentrações de adsorvente testadas, as NPM_{PSS} apresentaram melhor desempenho na adsorção de Cd (II) do que as NPM. Em uma concentração de 7 mg mL⁻¹ de adsorvente, as NPM_{PSS} removeram 21,1 mg L⁻¹ a mais de cádmio do que as NPM. Isso representou um aumento de 3,0 mg g⁻¹ na capacidade de adsorção do adsorvente e de 38,8% na eficiência de remoção de cádmio após a modificação de superfície, indicando que os grupos sulfônicos colaboraram substancialmente na melhora da afinidade das nanopartículas magnéticas pelos íons de Cd (II).

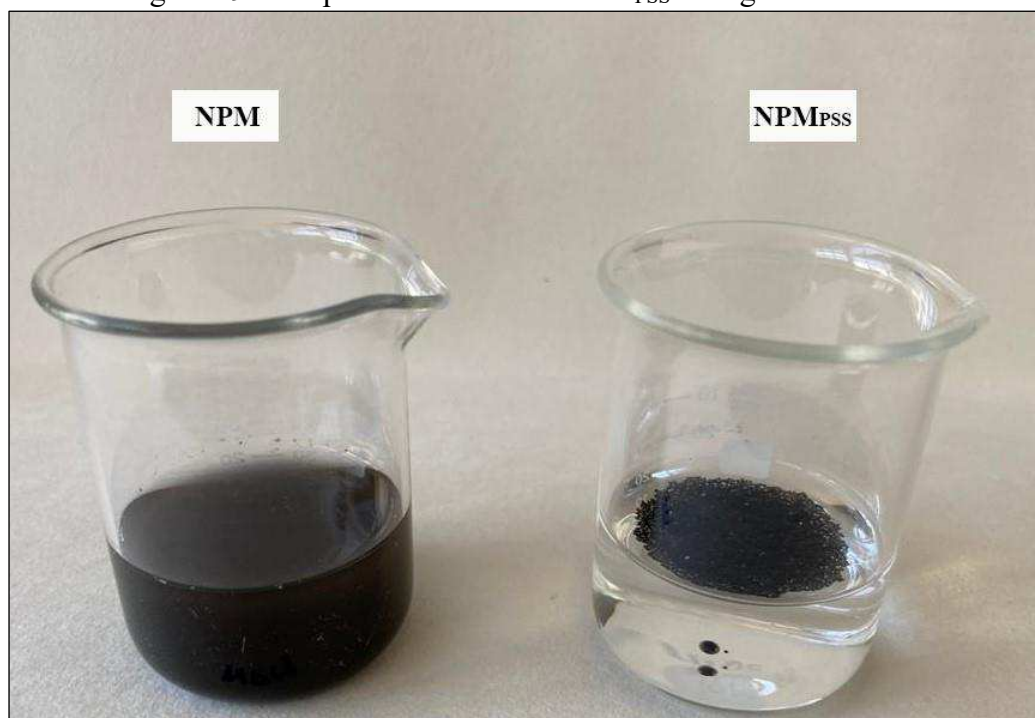
O aumento da concentração das NPM_{PSS} na solução de cádmio (aproximadamente 2,33 vezes, de 3 mg mL⁻¹ para 7 mg mL⁻¹) apresentou a mesma ordem de grandeza para o aumento da capacidade de adsorção (2,25 vezes, de 2,0 para 4,5 mg g⁻¹). Em outras palavras, houve uma tendência da capacidade de adsorção das NPM_{PSS} elevar-se com o aumento da sua concentração na massa líquida. Portanto, quanto maior a concentração de NPM_{PSS} na massa líquida maior a capacidade de adsorção obtida.

Tal ocorrido não está de acordo com o que outros estudos evidenciaram, apesar da utilização de substâncias adsorventes diferentes. Como exemplo, Vilela et al. (2019), no estudo da aplicação de hidrogel para remoção de cádmio em solução aquosa, mencionaram que aplicando maiores concentrações de adsorvente para uma concentração inicial de adsorvato fixa, a capacidade de adsorção do adsorvente é reduzida devido à menor ocupação dos sítios ativos, enquanto que para menores concentrações de adsorvente, o preenchimento dos sítios ativos é mais completa. Abdelfattah et al. (2016) constataram, de forma semelhante à Vilela et al. (2019), que a eficiência de remoção de metais pesados foi elevada com o aumento da concentração do adsorvente de casca de amendoim em pó enquanto que, paralelamente, a capacidade de adsorção do adsorvente foi reduzida.

Essas observações podem estar relacionadas com a falta de dispersibilidade apresentada pelas NPM_{PSS}. Como mencionado no item 4.4.8, o grau de sulfonação obtido não resultou em solubilização do PSS em água. Esse fato demonstra que o parâmetro de solubilidade do

polímero após sua sulfonação não está próximo ao da água. Isso implicou na hidrofobicidade das NPM_{PSS}, impedindo sua dispersão homogênea quando adicionadas na massa líquida no processo de adsorção, conforme observado na Figura 29. Nesse contexto, a reduzida dispersibilidade das NPM_{PSS} não permitiu que todos os sítios ativos fossem disponibilizados ao processo adsorção.

Figura 29 – Dispersão das NPM e NPM_{PSS} em água deionizada



Fonte: A autora (2021).

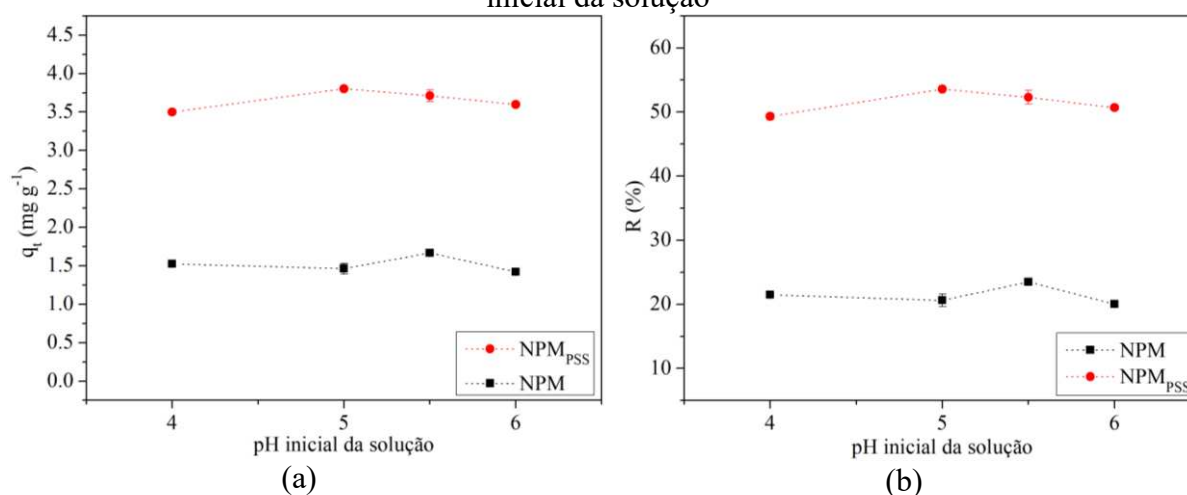
Em contrapartida, as NPM demonstraram uma capacidade de adsorção de cádmio praticamente constante quando sua concentração na massa líquida aumentou de 5 mg mL⁻¹ para 7 mg mL⁻¹ (ver Figura 28), possivelmente ocasionada pela baixa afinidade desse adsorvente pelos íons de cádmio.

Contudo, pode-se afirmar que as nanopartículas modificadas apresentam grande potencial de adsorção visto que, mesmo sem uma boa capacidade dispersiva, foram mais eficazes que as nanopartículas puras na remoção de cádmio. Por meio dessa etapa foi possível calibrar a relação adsorvente e adsorvato, assim adotou-se uma concentração de 7 mg mL⁻¹ de adsorvente para as próximas etapas do estudo de adsorção.

4.5.1.3 Efeito do pH inicial da solução

O efeito do pH inicial da solução foi avaliado com o objetivo de otimizar o pH para a adsorção de íons de cádmio. Os resultados de capacidade de adsorção do adsorvente no tempo t (q_t) e de eficiência de remoção de cádmio (R) em relação à variação do pH inicial da solução são apresentados na Figura 30. Os resultados obtidos nos experimentos dessa etapa são apresentados na Tabela 11.

Figura 30 – (a) capacidade de adsorção do adsorvente no tempo adotado no estudo do efeito do pH inicial da solução; (b) eficiência de remoção de Cd (II) no estudo do efeito do pH inicial da solução



Fonte: A autora (2021).

Tabela 11 – Resultados obtidos nos experimentos do efeito do pH inicial da solução na adsorção de Cd (II)

Experimentos	C_i (mg L^{-1})	q_t (mg g^{-1})	R (%)
NPM - pH 4	$39,007 \pm 0,109$	$1,525 \pm 0,016$	$21,485 \pm 0,219$
NPM - pH 5	$39,436 \pm 0,495$	$1,464 \pm 0,071$	$20,623 \pm 0,996$
NPM - pH 5,5	$38,005 \pm 0,090$	$1,668 \pm 0,013$	$23,504 \pm 0,181$
NPM - pH 6	$39,731 \pm 0,154$	$1,422 \pm 0,022$	$20,030 \pm 0,309$
NPM _{PSS} - pH 4	$25,181 \pm 0,219$	$3,500 \pm 0,031$	$49,315 \pm 0,441$
NPM _{PSS} - pH 5	$23,059 \pm 0,091$	$3,803 \pm 0,013$	$53,587 \pm 0,183$
NPM _{PSS} - pH 5,5	$23,702 \pm 0,536$	$3,711 \pm 0,077$	$52,292 \pm 1,078$
NPM _{PSS} - pH 6	$24,502 \pm 0,184$	$3,597 \pm 0,026$	$50,682 \pm 0,370$

Fonte: A autora (2021).

A faixa de pH aplicada não abrange valores acima do pH_{PCZ} das NPM e das NPM_{PSS}, visto que não foi possível ajustar o pH da solução acima de 6, como mencionado no item 3.5.1. O pH inicial é uma condição que pode influenciar no processo de adsorção e, como visto, está

intimamente relacionado com a determinação das cargas superficiais do adsorvente. No entanto, para ambos os adsorventes, é possível notar que a quantidade de cádmio adsorvido praticamente não se altera com a variação do pH inicial da solução.

Esse comportamento difere com o que outros estudos apresentaram. Jung, Lee e Lee (2018) verificaram que a capacidade de adsorção de cádmio por compósitos de ferrita de manganês e biochar aumentou gradualmente com o aumento do pH da solução de 2 a 6, atingindo um valor máximo em pH 6. Esse resultado de Jung, Lee e Lee (2018) foi obtido pelos valores de pH maiores que o pH_{PCZ} (igual a 4,21) proporcionar a desprotonação dos grupos superficiais do adsorvente, levando ao aumento da atração eletrostática entre a superfície carregada negativamente e os cátions metálicos. Abdelfattah et al. (2016) avaliaram a remoção de cádmio pela casca de amendoim em um intervalo de pH de 3 a 8 e observaram que a remoção máxima ocorreu em pH 6. Baláz et al. (2015) obtiveram resultados promissores para pH 7 na adsorção de cádmio pela casca de ovo, evidenciando o aumento da capacidade de adsorção de cádmio com o aumento do pH de 4 para 7.

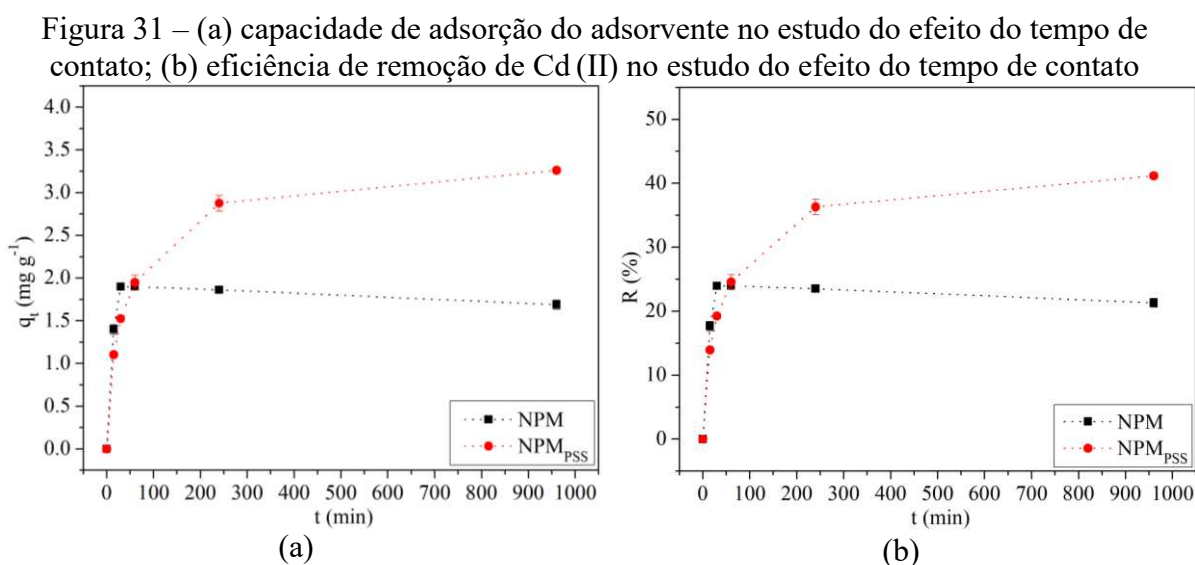
Dessa forma, o comportamento obtido sugere que o grau de dissociação dos sítios ativos das nanopartículas foi independente do pH inicial da solução de cádmio. Todavia, mais estudos precisariam ser realizados buscando-se compreender os motivos da variação de pH não exercer influência no processo de adsorção de cádmio pelas NPM e NPM_{PSS}.

Além disso, a adsorção em valores de pH mais baixos que o pH_{PCZ} (7,06 para as NPM e 6,89 para as NPM_{PSS}) pode ocasionar interação competitiva entre os prótons (H^+) e os íons de Cd^{2+} pelos sítios ativos de adsorção, bem como em repulsão da carga superficial positiva do adsorvente pelo cádmio (EGBOSIUBA et al., 2022). Assim, é necessário realizar experimentos para analisar a possibilidade de ajuste da solução para valores de pH acima de 6, operando-se acima do pH_{PCZ} das nanopartículas a fim de se obter uma maior eficiência de adsorção.

Para continuar os experimentos de adsorção, optou-se por fixar o pH da solução de cádmio em 6. A Resolução CONAMA n° 430 (BRASIL, 2011) define um intervalo de pH entre 5 e 9 para lançamento de efluentes de qualquer fonte poluidora diretamente no corpo receptor. Portanto, o ajuste do efluente para o pH 6 em um tratamento real evitaria a necessidade de uma etapa final para atender aos padrões de lançamento de efluentes em corpos hídricos, economizando reagentes químicos e etapas adicionais no processo de adsorção.

4.5.1.4 Efeito do tempo de contato e aplicação dos modelos cinéticos

O efeito do tempo de contato foi avaliado na adsorção de cádmio. Por meio desse estudo foi possível determinar a taxa de remoção de cádmio e o tempo necessário para atingir o equilíbrio de adsorção. Os gráficos de capacidade de adsorção do adsorvente (q_t) e de eficiência de remoção de cádmio (R) em relação aos tempos de contato adotados são apresentados na Figura 31. Os resultados obtidos nos experimentos dessa etapa são apresentados na Tabela 12.



Fonte: A autora (2021).

Tabela 12 – Resultados obtidos nos experimentos do efeito do tempo de contato na adsorção de Cd (II)

Experimentos	C_i (mg L^{-1})	q_t (mg g^{-1})	R (%)
NPM - 0 min	$55,442 \pm 0,221$	-	-
NPM - 15 min	$45,647 \pm 0,391$	$1,399 \pm 0,056$	$17,669 \pm 0,706$
NPM - 30 min	$42,154 \pm 0,003$	$1,898 \pm 0,000$	$23,968 \pm 0,005$
NPM - 60 min	$42,149 \pm 0,122$	$1,899 \pm 0,017$	$23,977 \pm 0,220$
NPM - 240 min	$42,399 \pm 0,146$	$1,863 \pm 0,021$	$23,526 \pm 0,263$
NPM - 960 min	$43,622 \pm 0,377$	$1,689 \pm 0,054$	$21,320 \pm 0,680$
NPM _{PSS} - 0 min	$55,442 \pm 0,221$	-	-
NPM _{PSS} - 15 min	$47,715 \pm 0,062$	$1,104 \pm 0,009$	$13,938 \pm 0,112$
NPM _{PSS} - 30 min	$44,768 \pm 0,243$	$1,525 \pm 0,035$	$19,252 \pm 0,438$
NPM _{PSS} - 60 min	$41,810 \pm 0,610$	$1,948 \pm 0,087$	$24,589 \pm 1,099$
NPM _{PSS} - 240 min	$35,308 \pm 0,660$	$2,876 \pm 0,094$	$36,316 \pm 1,190$
NPM _{PSS} - 960 min	$32,615 \pm 0,236$	$3,261 \pm 0,034$	$41,173 \pm 0,426$

Fonte: A autora (2021).

Os gráficos mostram que a capacidade de adsorção dos adsorventes e a eficiência de remoção de cádmio aumentaram ao decorrer do tempo. As NPM e as NPM_{PSS} apresentaram uma velocidade de adsorção rápida nos instantes iniciais devido à acessibilidade de um grande número de locais de adsorção pelos íons de Cd (II) (ABDELFATTAH et al., 2016). Isso pode ser claramente observado pelas maiores inclinações das curvas no início do processo de adsorção. Com o aumento do tempo de contato, as taxas de adsorção reduziram gradualmente devido à saturação progressiva dos locais de ligação disponíveis (JUNG; LEE; LEE, 2018).

No ponto de equilíbrio, a quantidade de adsorvato dessorvido do adsorvente está em um estado de equilíbrio dinâmico com a quantidade de adsorvato sendo adsorvido (YOUSEF; EL-ESWED; AL-MUHTASEB, 2011). O equilíbrio de adsorção foi alcançado rapidamente pelas NPM em aproximadamente 30 min (considerou-se o equilíbrio pela concentração de íons metálicos residuais na solução em 30 min ser praticamente a mesma que a encontrada em 60 min), atingindo uma capacidade de adsorção de 1,898 mg g⁻¹ e uma eficiência de remoção de cádmio de 23,968% (representa uma remoção de 3,498 mg L⁻¹ de cádmio). Ainda, nota-se que houve um aumento de 1,473 mg L⁻¹ na concentração de cádmio residual entre os tempos de 60 min e 960 min. Esse pequeno acréscimo ocorreu devido ao estado dinâmico de adsorção e dessorção de cádmio no ponto de equilíbrio. Portanto, após 30 min de contato uma aproximação de estado estacionário foi assumida e uma situação de quase equilíbrio foi aceita.

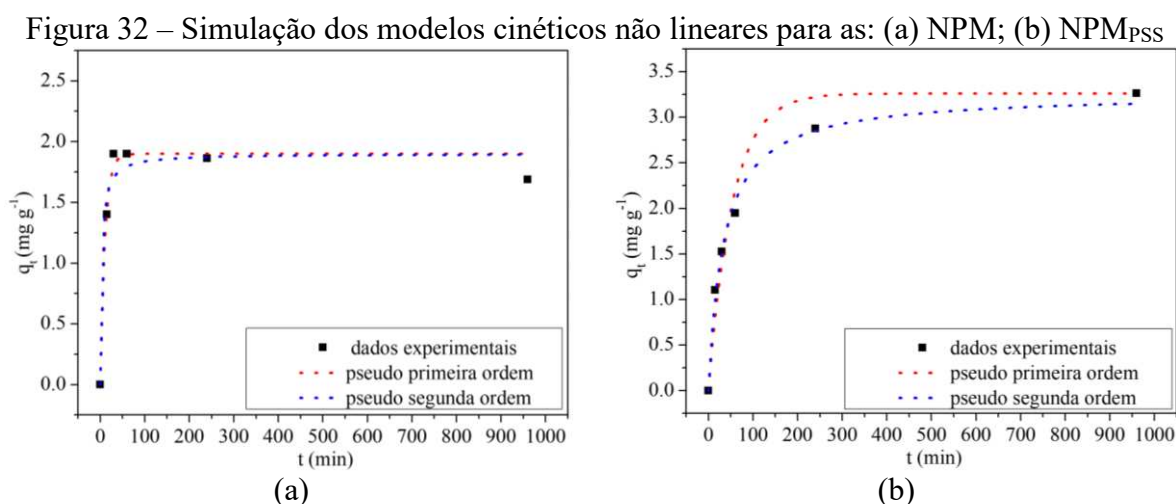
No caso das NPM_{PSS}, o tempo máximo adotado não foi suficiente para atingir o estado de equilíbrio. Uma capacidade de adsorção de 3,261 mg g⁻¹ e uma eficiência de remoção de cádmio de 41,173% (representa uma remoção de 15,100 mg L⁻¹ de cádmio) foram atingidas no tempo de 960 min (16 horas). A capacidade de adsorção de cádmio obtida pelas NPM_{PSS} é demasiadamente superior à das NPM, indicando que os grupos sulfônicos são decisivos na eficiência de remoção dos íons metálicos. Um ponto importante é que as NPM atingem o equilíbrio rapidamente, depois não ocorre mais aumentos na capacidade de adsorção. Já as NPM_{PSS} demandam de um tempo maior para atingir o equilíbrio de adsorção, porém com capacidades de adsorção muito maiores.

A reduzida dispersibilidade das NPM_{PSS} não potencializa todos os sítios ativos, resultando na necessidade de um tempo maior para atingir o equilíbrio de adsorção de Cd (II) e definição da capacidade máxima de adsorção do adsorvente. Isso pode ser evidenciado pelo gráfico apresentar uma curva ainda com tendência de crescimento para as NPM_{PSS}, mais precisamente,

entre os tempos de 240 min e 960 min ainda foi observada uma remoção de 2,693 mg L⁻¹ de cádmio da solução. A redução da área superficial específica após a modificação das nanopartículas (aproximadamente 45%, de 12,18 m² g⁻¹ para 6,61 m² g⁻¹) também pode ter contribuído na obtenção de uma taxa de adsorção menor para as NPM_{PSS}.

A demanda de um tempo de contato extenso no processo de adsorção pode restringir a aplicação do adsorvente em uma escala real. Segundo Mall, Srivastava e Agarwal (2006), a rápida captação de poluentes e o estabelecimento do equilíbrio em um curto período de tempo facilitam o uso do adsorvente no tratamento de águas residuárias por adsorção. Srivastava, Mall e Mishra (2008) encontraram o estado de equilíbrio em 300 min na adsorção de Cd (II) pelo carvão ativado. Ramana, Yu e Seshaiiah (2013) obtiveram um tempo de equilíbrio de 120 min na adsorção dos metais Cu (II) e Cd (II) pelo composto baseado em nanotubos de carbono funcionalizados com nanopartículas de prata. Jung, Lee e Lee (2018) encontraram um tempo de equilíbrio de 240 min na adsorção dos metais Pb (II), Cu (II) e Cd (II) pelos compósitos de biochar e ferrita de manganês. Kumar et al. (2010) obtiveram um equilíbrio de adsorção de cádmio pela casca de arroz em 60 min. Com base nessas observações, o tempo de 960 min foi definido para realizar os experimentos do estudo das isotermas de adsorção.

Para investigar o mecanismo do processo de adsorção, os dados experimentais obtidos na adsorção de cádmio foram ajustados aos modelos cinéticos não lineares de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem descritos nos itens 2.5.1.1 e 2.5.1.2, respectivamente. As curvas resultantes aplicando esses dois modelos são apresentadas na Figura 32 e os parâmetros obtidos são mostrados na Tabela 13.



Fonte: A autora (2021).

Tabela 13 – Parâmetros obtidos nas simulações dos modelos cinéticos não lineares

Adsorventes	$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	pseudo primeira ordem			pseudo segunda ordem			
		k_1 (min ⁻¹)	R^2	$q_{e,cal}$ (mg g ⁻¹)	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R^2	h_0 (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	$q_{e,cal}$ (mg g ⁻¹)
NPM	1,899	0,096	0,978	1,905	0,154	0,959	0,555	2,002
NPM _{PSS}	3,261	0,019	0,959	2,896	0,009	0,994	0,095	3,112

Fonte: A autora (2021).

Nota-se que os dados experimentais das NPM apresentaram uma melhor adequação ao modelo cinético de pseudo primeira ordem ($R^2 = 0,978$), visto que foi obtido um coeficiente de correlação superior ao do modelo cinético de pseudo segunda ordem ($R^2 = 0,959$). Enquanto que os dados experimentais de adsorção de cádmio das NPM_{PSS} se adequaram melhor ao modelo cinético de pseudo segunda ordem ($R^2 = 0,994$), considerando que foi obtido um coeficiente de correlação superior ao do modelo cinético de pseudo primeira ordem ($R^2 = 0,959$). Portanto, o modelo cinético de pseudo primeira ordem fornece uma previsão melhor no processo de adsorção para as NPM e o de pseudo segunda ordem para as NPM_{PSS}. Dessa forma, os valores teóricos da capacidade de adsorção ($q_{e,cal}$) obtidos pelos modelos que melhor se adequaram aos dados, foram de 1,905 mg g⁻¹ e 3,112 mg g⁻¹ para as NPM e NPM_{PSS}, respectivamente, cujos valores estão próximos dos valores experimentais ($q_{e,exp}$).

Conforme mostrado na Tabela 13, os valores das constantes k_1 e k_2 para as NPM_{PSS} ($k_1 = 0,019$ min⁻¹; $k_2 = 0,009$ g mg⁻¹ min⁻¹) são menores do que para a amostra de NPM ($k_1 = 0,096$ min⁻¹; $k_2 = 0,154$ g mg⁻¹ min⁻¹). Isso corrobora a hipótese de que o problema de dispersão das nanopartículas modificadas prejudicou o processo de adsorção de íons de Cd (II). Uma outra observação é que a adição do polímero na superfície das nanopartículas pode conferir uma barreira potencial à difusão dos íons de Cd (II) em vista de atingir locais de adsorção internos nas estruturas químicas (PEREZ et al., 2019).

Considerando que os dados experimentais das NPM foram melhor ajustados ao modelo cinético de pseudo primeira ordem e das NPM_{PSS} ao modelo cinético de pseudo segunda ordem, os valores obtidos de k_1 igual a 0,096 min⁻¹ pelas NPM e de k_2 igual a 0,009 g mg⁻¹ min⁻¹ pelas NPM_{PSS} ficaram próximos aos valores de k_1 igual a 0,090 min⁻¹ ($R^2 = 0,93$) e de k_2 igual a 0,009 g mg⁻¹ min⁻¹ ($R^2 = 0,99$) encontrados por Kumar et al. (2010) na adsorção de uma concentração de 50 mg L⁻¹ de cádmio pela casca de arroz.

Nota-se que o modelo de pseudo segunda ordem representa amplamente a adsorção de cádmio por outros adsorventes compostos por elementos semelhantes aos das NPM_{PSS}, como os nanocompósitos de carvão ativado modificado com grupos sulfônicos e magnetita (NEJADSHAFIEE; ISLAMI, 2019), as nanopartículas magnéticas de ferrita de manganês e biochar (JUNG; LEE; LEE, 2018) e as nanopartículas magnéticas de magnetita sulfonadas (CHEN et al., 2017). Não foram encontrados estudos de adsorção de cádmio que se ajustaram ao modelo cinético de pseudo primeira ordem como ocorreu para as NPM, mas Nandi et al. (2013) reportaram que tanto a cinética de pseudo primeira ordem quanto a de pseudo segunda ordem governaram as reações de adsorção de cádmio por óxido de grafeno magnético.

Observa-se que a velocidade de adsorção inicial (h_0) (Equação 10) obtida pelas nanopartículas modificadas é menor do que a obtida pelas nanopartículas puras no modelo cinético de pseudo segunda ordem, sendo um outro indício de que a falta de dispersão prejudicou a velocidade e a capacidade de adsorção das NPM_{PSS}.

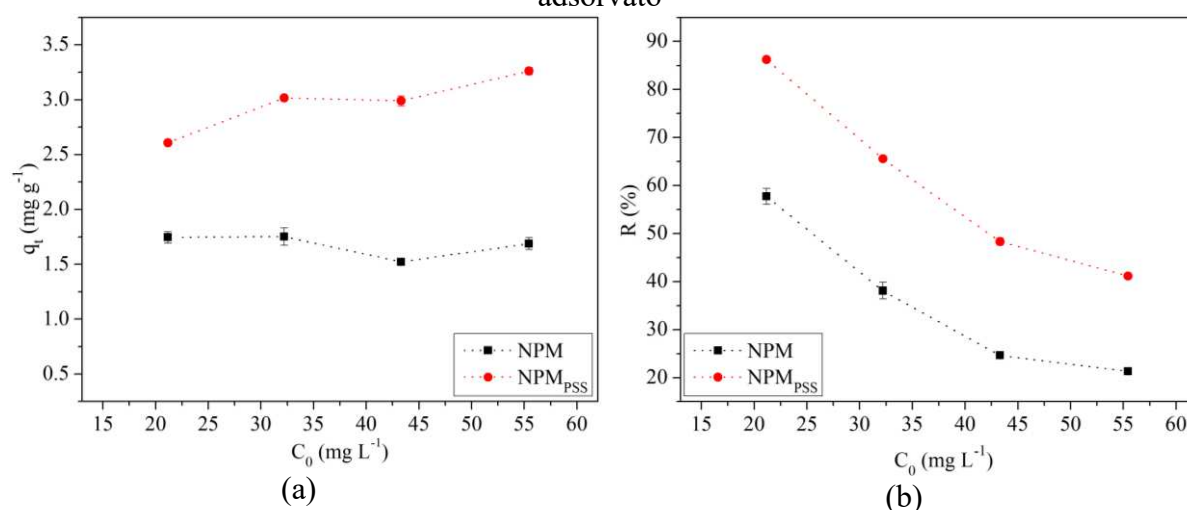
Ho e McKay (1999) mencionam que o modelo cinético de pseudo segunda ordem supõe que a etapa de limitação da taxa de adsorção pode ser a quimissorção, envolvendo forças de valência por meio do compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato. No entanto, um estudo termodinâmico também seria pertinente para verificar a influência de adsorção química e/ou física na limitação da taxa de adsorção neste estudo. Como exemplo, Kumar et al. (2010) verificaram que os dados de adsorção de cádmio pela casca de arroz obedeciam ao modelo cinético de pseudo segunda ordem, porém no estudo termodinâmico foi observado que ocorreu uma adsorção física.

A quantidade de pontos experimentais executados não permitiu aplicar o modelo cinético de difusão intrapartícula para melhor elucidação do mecanismo de adsorção de Cd (II) pelas nanopartículas.

4.5.1.5 Efeito da concentração inicial de adsorvato e aplicação dos modelos de isotermas

Os gráficos de capacidade de adsorção do adsorvente no tempo adotado (q_t) e de eficiência de remoção de cádmio (R) em relação às concentrações iniciais de adsorvato são apresentados na Figura 33. Os resultados obtidos nos experimentos dessa etapa estão apresentados na Tabela 14.

Figura 33 – (a) capacidade de adsorção do adsorvente no estudo do efeito da concentração de adsorvato; (b) eficiência de remoção de Cd (II) no estudo do efeito da concentração de adsorvato



Fonte: A autora (2021).

Tabela 14 - Resultados obtidos nos experimentos do efeito da concentração de adsorvato na adsorção de Cd (II)

Experimentos	C_t (mg L ⁻¹)	q_t (mg g ⁻¹)	R (%)
NPM - 21,165 ± 0,138 mg L ⁻¹	8,944 ± 0,355	1,746 ± 0,051	57,740 ± 1,678
NPM - 32,204 ± 0,191 mg L ⁻¹	19,937 ± 0,561	1,752 ± 0,080	38,090 ± 1,741
NPM - 43,303 ± 0,143 mg L ⁻¹	32,642 ± 0,240	1,523 ± 0,034	24,620 ± 0,554
NPM - 55,442 ± 0,221 mg L ⁻¹	43,622 ± 0,377	1,689 ± 0,054	21,320 ± 0,680
NPM _{PSS} - 21,165 ± 0,138 mg L ⁻¹	2,909 ± 0,012	2,608 ± 0,002	86,255 ± 0,055
NPM _{PSS} - 32,204 ± 0,191 mg L ⁻¹	11,086 ± 0,080	3,017 ± 0,011	65,576 ± 0,249
NPM _{PSS} - 43,303 ± 0,143 mg L ⁻¹	22,372 ± 0,317	2,990 ± 0,045	48,337 ± 0,732
NPM _{PSS} - 55,442 ± 0,221 mg L ⁻¹	32,615 ± 0,236	3,261 ± 0,034	41,173 ± 0,426

Fonte: A autora (2021).

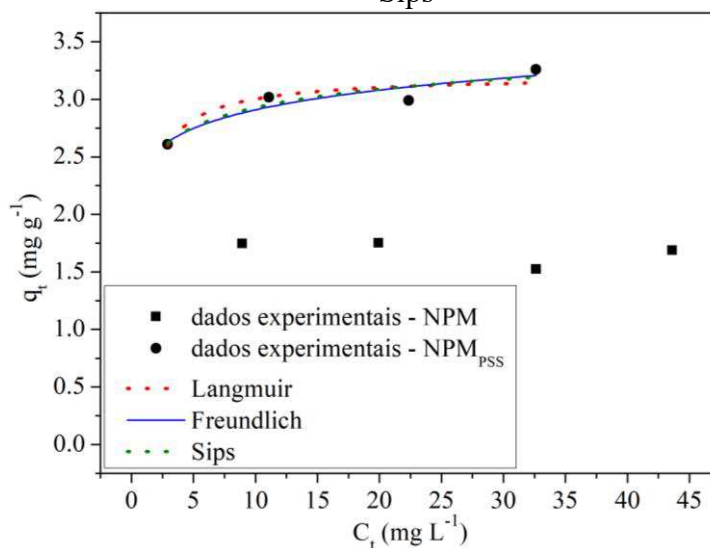
Observa-se que a capacidade de adsorção das NPM_{PSS} elevou-se continuamente com o aumento da concentração inicial de Cd (II) na solução. Isso pode ser atribuído ao aumento do gradiente de concentração que atua como uma força motriz para o processo de adsorção. Em concentrações mais altas de íons metálicos, os sítios ativos do adsorvente são cercados por muito mais íons metálicos que competem por sítios de ligação disponíveis, resultando na maior captação de adsorvato da solução (KUMAR et al., 2013).

Já a capacidade de adsorção das NPM manteve-se praticamente constante com o aumento da concentração inicial de Cd (II) na solução. Esse fato reafirma a baixa afinidade das nanopartículas puras pelos íons de cádmio.

Em contrapartida, houve a redução da eficiência com o aumento da concentração inicial de Cd (II) devido à maior quantidade de adsorvato em solução aquosa e à menor disponibilidade de sítios ativos livres para adsorção nas nanopartículas.

Os dados experimentais de adsorção de cádmio foram ajustados aos modelos de isotermas de adsorção não lineares de Langmuir, Freundlich e Sips descritos nos itens 2.5.2.1, 2.5.2.2 e 2.5.2.3, respectivamente. As curvas resultantes utilizando esses modelos são apresentadas na Figura 34 e os parâmetros obtidos são mostrados na Tabela 15.

Figura 34 – Simulações dos modelos de isotermas não lineares de Langmuir, Freundlich e Sips



Fonte: A autora (2021).

Tabela 15 – Parâmetros obtidos pelas isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips

Modelos	Parâmetros	NPM _{PSS}
Langmuir	R^2	0,799
	q_L	3,208
	b_L	1,467
	R_{L1} ($C_0 = 21,165 \text{ mg L}^{-1}$)	0,031
	R_{L2} ($C_0 = 32,204 \text{ mg L}^{-1}$)	0,021
Freundlich	R_{L3} ($C_0 = 43,303 \text{ mg L}^{-1}$)	0,016
	R_{L4} ($C_0 = 55,442 \text{ mg L}^{-1}$)	0,012
	R^2	0,833
	k_F	2,406
	n_F	12,140
Sips	R^2	0,673
	q_s	4,272
	b_s	1,200
	n_s	3,861

Fonte: A autora (2021).

Adotou-se os parâmetros das isotermas q_e e C_e (item 2.5.2) como q_t e C_t , respectivamente, pelas capacidades de adsorção e concentrações de cádmio residuais obtidas pelas NPM_{PSS} serem no tempo adotado e não no equilíbrio, conforme justificado no item 4.5.1.4.

Nota-se que não foi possível ajustar os dados experimentais de adsorção de cádmio pelas NPM em nenhum dos modelos de isotermas avaliados, mas observa-se que as NPM mostraram uma tendência de uma isoterma do tipo irreversível. Porém, mais experimentos com concentrações inferiores são necessários para definir de forma precisa a isoterma de adsorção das NPM.

Os resultados mostram que o modelo de superfície heterogênea de Freundlich se ajustou melhor aos dados experimentais das NPM_{PSS}, visto que esse modelo apresentou o coeficiente de correlação maior que dos outros modelos avaliados. O valor de n_F obtido é maior que 1, caracterizando uma adsorção favorável. Ressalta-se que a falta de dispersão das NPM_{PSS} não propõe um sistema de adsorção ideal para definição das isotermas. Apesar do modelo de Sips não ter o melhor coeficiente de correlação, pode-se observar que o parâmetro n_S apresentou um valor diferente de 1, confirmando a melhor representatividade dos dados experimentais pela isoterma de Freundlich. O coeficiente de correlação obtido no modelo de Langmuir é inferior ao obtido no modelo de Freundlich, porém são próximos. Os valores do parâmetro R_L de Langmuir foram calculados pela Equação 14 e estão entre 0,012 e 0,031 ($0 < R_L < 1$), indicando também uma isoterma do tipo favorável.

A remoção máxima de cádmio atingida pelas NPM ($57,740 \pm 1,678\%$) e pelas NPM_{PSS} ($86,255 \pm 0,055\%$) ocorreu nas seguintes condições experimentais: pH inicial da solução igual a 6, tempo de contato de 960 min, concentração de adsorvente de 7 mg mL^{-1} e concentração inicial de adsorvato de $21,165 \pm 0,138 \text{ mg L}^{-1}$.

Notou-se que houve concentrações residuais de ferro e manganês na solução após o processo de adsorção. As maiores concentrações residuais encontradas foram de $0,082 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,219 \text{ mg L}^{-1}$ para ferro e manganês, respectivamente. Esses valores encontram-se dentro dos limites definidos pela Resolução CONAMA n° 430 (BRASIL, 2011) e pela Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG n° 01 (MINAS GERAIS, 2008) para lançamento de efluentes em curso de água natural (item 2.1).

4.5.2 Comparação da capacidade de adsorção com outros adsorventes previamente relatados

A capacidade máxima de adsorção de cádmio obtida para a nanopartícula modificada proposta nesse trabalho foi comparada com outros materiais semelhantes, conforme o Quadro 5.

Quadro 5 – Capacidade máxima de adsorção de cádmio de adsorventes semelhantes

Adsorventes	Capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg g^{-1})	Referências
Nanocompósito de carvão ativado modificado com grupos sulfônicos e magnetita	119,04*	Nejadshafiee e Islami (2019)
Nanopartículas de poliestireno sulfonado	39*	Peng et al. (2019)
Compósitos de nanopartículas magnéticas de ferrita de manganês e biochar	272,10**	Jung, Lee e Lee (2018)
Nanopartículas magnéticas sulfonadas	80,90*	Chen et al. (2017)
Nanopartículas mistas de maghemita-magnetita	2,70*	Chowdhury e Yanful (2013)
NPM _{PSS}	4,50***	Este estudo
NPM	1,90***	Este estudo

* capacidade de adsorção calculada pelo modelo de Langmuir; ** capacidade de adsorção calculada pelo modelo de Sips; *** capacidade de adsorção obtida nos experimentos.

Observa-se que a capacidade de adsorção obtida para as NPM_{PSS} não foi superior ao que outros adsorventes semelhantes propostos apresentaram, porém foi significativamente melhor que a capacidade obtida pelas NPM (2,37 vezes maior). Obviamente, o adsorvente desenvolvido necessita de aperfeiçoamento antes de sua ampla utilização na remoção de metais pesados em tratamento de águas residuárias. No entanto, esse material demonstra grande potencial de aplicação, visto que os grupos sulfônicos mostraram relevante afinidade pelo cádmio e a presença de um núcleo magnético permitiu fácil separação das nanopartículas do meio aquoso. Assim, as NPM_{PSS} apresentam perspectiva de melhora da eficiência de remoção de cádmio vinculada ao aumento da sua capacidade dispersiva turbulenta.

4.5.3 Análise estatística

Os resultados da verificação dos requisitos (normalidade, homogeneidade e *outliers*) para escolha do método de análise estatística são mostrados no Quadro 6. Conforme pode ser observado, os dados das etapas 3 e 4 apresentaram dados com distribuição não normal, portanto, aplicou-se o teste não paramétrico de Mann-Whitney para essa etapa. O *Teste t de Student* foi

aplicado para as outras etapas (1 e 2), considerando o resultado fornecido por esse método de acordo com a homogeneidade das variâncias.

Quadro 6 – Resultados dos requisitos verificados na análise estatística

Etapas	Normalidade (Shapiro-Wilk)	Outliers	Homogeneidade (Levene's)
1 - Efeito da concentração de adsorvente	distribuição normal	sem outliers	variâncias não homogêneas
2 - Efeito do pH inicial da solução aquosa	distribuição normal	sem outliers	variâncias homogêneas
3 - Efeito do tempo de contato	distribuição não normal	sem outliers	variâncias não homogêneas
4 - Efeito da concentração de adsorvato	distribuição não normal	sem outliers	variâncias homogêneas

Fonte: A autora (2021).

Os resultados obtidos na análise estatística dos dados de remoção de cádmio nas etapas de adsorção são apresentados na Tabela 16. O *Teste t de Student* para os grupos independentes (NPM e NPM_{PSS}) mostrou que há efeito do adsorvente utilizado sobre a eficiência de remoção de cádmio nas etapas 1 e 2 ($t_{\text{estatística}} > t_{\text{crítico}}$; $p\text{-valor} < 0,05$). O Teste de Mann-Whitney também mostrou que há efeito do adsorvente utilizado sobre a eficiência de remoção de cádmio na etapa 4 ($p\text{-exato} < 0,05$). No entanto, o Teste de Mann-Whitney indicou que não houve influência do adsorvente utilizado na etapa 3 do efeito do tempo de contato ($p\text{-exato} > 0,05$). Isso pode ter ocorrido pelos dados de remoção do metal nos instantes iniciais serem próximos para as NPM e NPM_{PSS}, proximidade esta ocasionada pela reduzida dispersibilidade das NPM_{PSS}.

Tabela 16 – Resultados obtidos no *Teste t de Student* e no teste de Mann-Whitney

Etapa	<i>Teste t de Student</i> (bicaudal)				Teste de Mann-Whitney
	$t_{\text{estatística}}$	grau de liberdade	p-valor	$t_{\text{crítico}}$	p-exato
1 - Efeito da concentração de adsorvente	3,395	10,995	0,006	2,201	-
2 - Efeito do pH inicial da solução aquosa	44,352	22,000	0,000	2,074	-
3 - Efeito do tempo de contato	-	-	-	-	0,724
4 - Efeito da concentração de adsorvato	-	-	-	-	0,001

Fonte: A autora (2021).

A média ou mediana de eficiência de adsorção obtidas na análise estatística para as NPM e NPM_{PSS} em cada etapa do estudo de adsorção são apresentadas na Tabela 17. Quando o *Teste t de Student* foi aplicado, analisou-se as médias das eficiências, para o Teste de Mann-Whitney

analisou-se a mediana. Com exceção da etapa 3, as NPM_{PSS} apresentaram eficiência de adsorção de cádmio maior do que as NPM no estudo de adsorção. Portanto, comprova-se estatisticamente que a modificação de superfície com o polímero aumentou a eficiência de remoção de cádmio pelas nanopartículas.

Tabela 17 – Média ou mediana das eficiências de adsorção obtidas na análise estatística

Etapa	<i>Teste t de Student – Média</i>		<i>Mann-Whitney – Mediana</i>	
	NPM	NPM _{PSS}	NPM	NPM _{PSS}
1 - Efeito da concentração de adsorvente	11,070	34,918	-	-
2 - Efeito do pH inicial da solução aquosa	21,651	51,469	-	-
3 - Efeito do tempo de contato	-	-	23,510	23,374
4 - Efeito da concentração de adsorvato	-	-	28,935	57,198

Fonte: A autora (2021).

5 CONCLUSÃO

Por meio da coprecipitação, nanopartículas magnéticas de ferrita de manganês foram sintetizadas com sucesso e modificadas com poliestireno sulfonado por meio de uma reação homogênea com acetilsulfato para aplicação na adsorção de íons de cádmio. As propriedades químicas, morfológicas e estruturais das nanopartículas magnéticas puras e modificadas foram estudadas por diversas técnicas experimentais, evidenciando a presença dos grupos sulfônicos na superfície da nanopartículas modificadas. A presença do núcleo magnético permitiu uma fácil segregação dos adsorventes da solução aquosa.

Os estudos de adsorção indicaram aumento na capacidade de adsorção das nanopartículas e na eficiência de remoção de cádmio após a inserção do poliestireno sulfonado em suas superfícies. As NPM atingiram uma capacidade máxima de adsorção de $1,9 \text{ mg g}^{-1}$ na etapa do efeito do tempo de contato. Enquanto as NPM_{PSS} atingiram uma capacidade máxima de adsorção de $4,5 \text{ mg g}^{-1}$ na etapa do efeito da concentração de adsorvente. A remoção máxima de cádmio aumentou de 58% para 86% após a modificação de superfície das nanopartículas nas seguintes condições operacionais: pH inicial da solução igual a 6, tempo de contato de 960 min, concentração de adsorvente de 7 mg mL^{-1} e concentração inicial de adsorvato de $21,2 \text{ mg L}^{-1}$.

A adsorção de cádmio pelas NPM e NPM_{PSS} não demonstrou ser influenciada com a variação do pH inicial da solução. O estudo cinético mostrou que a adsorção de cádmio pelas NPM e NPM_{PSS} seguiu o modelo de pseudo primeira ordem e de pseudo segunda ordem, respectivamente. O modelo de isoterma de Freundlich se ajustou aos dados experimentais das NPM_{PSS}, indicando uma isoterma favorável, um sistema heterogêneo e uma adsorção reversível que não se restringe à formação de monocamada. Não foi possível ajustar os dados experimentais das NPM nos modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich ou Sips.

As NPM_{PSS} apresentaram limitação de dispersibilidade na massa líquida, demonstrando que há possibilidade de aumento da eficiência de remoção de cádmio vinculada à otimização da sua capacidade dispersiva turbulenta. Diante dos bons resultados em comparação com as NPM, as NPM_{PSS} apresentam grande potencialidade de aplicação como adsorvente na remoção de metais pesados em águas residuárias após aperfeiçoamento.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros, as seguintes sugestões são propostas:

- (i) Proporcionar maior dispersibilidade para as NPM_{PSS}. A dispersibilidade aumenta a quantidade de sítios ativos no adsorvente, o que ocasiona maior capacidade de adsorção, maior eficiência de remoção de cádmio e uma cinética mais rápida (com redução do tempo de contato);
- (ii) Realizar experimentos acima do pH_{PCZ} das nanopartículas, para favorecer ainda mais a adsorção de cádmio;
- (iii) Sintetizar um núcleo magnético mais poroso e com menores dimensões, para obter maior área superficial de adsorvente;
- (iv) Explorar outras proporções de adsorvente e adsorvato;
- (v) Avaliar a possibilidade de recuperação e reutilização do adsorvente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDELFATTAH, I.; ISMAIL, A. A.; SAYED, F. A.; ALMEDOLAB, A.; ABOELGHAIT, K. M. Biosorption of heavy metals ions in real industrial wastewater using peanut husk as efficient and cost effective adsorbent. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, [s.l.], v. 6, p. 176-183, 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.enmm.2016.10.007>.

ABRAHAM, J.; JOSE, B.; JOSE, A.; THOMAS, S. Characterization of green nanoparticles from plants. In: THAJUDDIN, N.; MATHEW, S. (ed). **Phytonanotechnology: challenges and prospects**. Netherlands: Elsevier, 2020. p. 21-39. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822348-2.00002-4>.

ADRIANO, D. C. **Trace elements in terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals**. 2. ed. New York: Springer-Verlag, 2001. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-0-387-21510-5>.

AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química nova**, [s.l.], v. 25, n. 6B, p. 1145-1154, 2002. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422002000700015>.

AHALYA, K.; SURIYANARAYANAN, N.; RANJITHKUMAR, V. Effect of cobalt substitution on structural and magnetic properties and chromium adsorption of manganese ferrite nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, [s.l.], v. 372, p. 208-213, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.07.030>.

AL-GHOUTI, M. A.; KHRAISHEH, M. A. M.; AHMAD, M. N. M.; ALLEN, S. Adsorption behaviour of methylene blue onto Jordanian diatomite: a kinetic study. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 165, n. 1-3, p. 589-598, 2009. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.018>.

ALI, I. New generation adsorbents for water treatment. **Chemical Reviews**, [s.l.], v. 112, n. 10, p. 5073-5091, 2012. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/cr300133d>.

AL-SABAGH, A. M.; MOUSTAFA, Y. M.; HAMDY, A.; KILLA, H. M. GHANEM, R. T. M.; MORSI, R. E. Preparation and characterization of sulfonated polystyrene/magnetite nanocomposites for organic dye adsorption. **Egyptian Journal of Petroleum**, [s.l.], v. 27, n. 3, p. 403-413, 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpe.2017.07.004>.

AL-SENANI, G. M.; AL-FAWZAN, F. F. Adsorption study of heavy metal ions from aqueous solution by nanoparticle of wild herbs. **The Egyptian Journal of Aquatic Research**, [s.l.], v. 44, n. 3, p. 187-194, 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejar.2018.07.006>.

ANDELMAN, D.; ROSENSWEIG, R. E. The phenomenology of modulated phases: from magnetic solids and fluids to organic films and polymers. In: TSORI, Y.; STEINER, U. (ed.). **Polymers, liquids and colloids in electric fields: interfacial instabilities, orientation and phase transitions**. New Jersey: World Scientific, 2009. v. 2, p. 1-56. DOI: https://doi.org/10.1142/9789814271691_0001.

ANDRADE, B. T. N. C. **Síntese de poliestireno parcialmente sulfonado a partir de resíduos de poliestireno para aplicação como aditivo superplastificante em concretos e argamassas**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017.

ANDRADE, B. T. N. C.; BEZERRA, A. C. S.; CALADO, C. R. Adding value to polystyrene waste by chemically transforming it into sulfonated polystyrene. **Revista Matéria**, [s.l.], v. 24, n. 3, p. 1-10, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1590/s1517-707620190003.0732>.

APHA – American Public Health Association, WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 23. ed. Washington, 2017.

ARAÚJO, J. A.; SOUZA, R. F. Aporte antropogênico de metais pesados em sedimentos de corrente de áreas de lixão, urbanizadas e agrícola, em Parelhas-RN, região semiárida do Brasil. **Geografia**, Londrina, v. 21, n. 3, p. 5-22, 2012. DOI: <http://dx.doi.org/10.5433/2447-1747.2012v21n3p5>.

ATKINS, P.; JONES, L. **Chemical principles: the quest for insight**. 5. ed. New York: W. H. Freeman and Company, 2010.

ASANO, T.; BURTON, F. L.; LEVERENZ, H. L.; TSUCHIHASHI, R.; TCHOBANOGLIOUS, G. **Wastewater engineering – issues, technologies, and applications** - Metcalf and Eddy Inc. 5. ed. New York: McGraw-Hill, 2007.

ASSUNÇÃO, R. M. N.; ROYER, B.; OLIVEIRA, J. S.; RODRIGUES FILHO, G.; MOTTA, L. A. C. Synthesis, characterization, and application of the sodium poly(styrenesulfonate) produced from waste polystyrene cups as an admixture in concrete. **Journal of Applied Polymer Science**, [s.l.], v. 96, n. 5, p. 1534-1538, 2005. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/app.21528>.

BAIRD, C.; CANN, M. C. **Química Ambiental**. Tradução: GRASSI, M. T.; KONDO, M. M.; CANELA, M. C.; NONNENMACHER, F. J. Porto Alegre: Bookman, 2011.

BALÁŽ, M.; BUJŇÁKOVÁ, Z.; BALÁŽ, P.; ZORKOVSKÁ, A.; DANKOVÁ, Z.; BRIANČIN, J. Adsorption of cadmium (II) on waste biomaterial. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s.l.], v. 454, p. 121-133, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2015.03.046>.

BALDISSARELLI, V. Z. **Estudo da adsorção do corante reativo preto 5 sobre carvão ativado: caracterização do adsorvente e determinação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos**. 2006. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, 2006.

BARAKAT, M. A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. **Arabian Journal of Chemistry**, [s.l.], v. 4, n. 4, p. 361-377, 2011. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.07.019>.

BARBALHO, V. R. C. M. **Remoção do Cd²⁺ de efluente sintético utilizando polímeros aniônicos a base de acrilamida**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

BARRETO, M. S. C. **Fertilizantes fosfatados alternativos e cinética de adsorção de fósforo em solos de diferentes mineralogias tratados com biocarvão**. 2015. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2015.

BAUTISTA-TOLEDO, I.; FERRO-GARCIA, M. A.; RIVERA-UTRILLA, J.; MORENO-CASTILLA, C.; FERNÁNDEZ, F. J. V. Bisphenol a removal from water by activated carbon. Effects of carbon characteristics and solution chemistry. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 39, n. 16, p. 6246-6250, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1021/es0481169>.

BEVERIDGE, J. S.; STEPHENS, J. R.; WILLIAMS, M. E. The use of magnetic nanoparticles in analytical chemistry. **Annual Review of Analytical Chemistry**, [s.l.], v. 4, p. 251-273, 2011. DOI: <http://dx.doi.org/10.1146/annurev-anchem-061010-114041>.

BILLERBECK, T. N. **Remoção de metais de efluente de laboratórios de análise de solo por meio da biossorção com resíduo de *Saccharomyces cerevisiae***. 2013. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente Urbano e Industrial) – Universidade Federal do Paraná, Universität Stuttgart e SENAI Paraná, Curitiba, 2013.

BILGILI, M. S. Adsorption of 4-chlorophenol from aqueous solutions by xad-4 resin: isotherm, kinetic, and thermodynamic analysis. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 137, n. 1, p. 157-164, 2006. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.01.005>.

BITTAR, D. B. **Determinação dos metais pesados Cd, Cu, Cr e Pb nas águas do Rio Uberabinha e proposta de adsorção por adsorventes naturais**. 2008. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2008.

BORUAH, P. K.; BORTHAKUR, P.; DAS, M. R. Magnetic metal/metal oxide nanoparticles and nanocomposite materials for water purification. In: THOMAS, S.; PASQUINI, D.; LEU, S.-Y.; GOPAKUMAR, D. A. **Nanoscale materials in water purification**. Amsterdam: Elsevier, 2019. p. 473-503. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813926-4.00024-0>.

BRANCO, R. M. **Nanopartículas magnéticas obtidas por coprecipitação homogênea sonoquimicamente assistida**. 2013. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2013.

BRANDÃO, P. C. **Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente para remoção de contaminantes, derivados do petróleo, de efluentes**. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2006.

BRANDÃO, L. R.; MEIRELES, C. S.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; RODRIGUES FILHO, G. Diffusion of water through poly(styrenesulfonate) membranes produced from the sulfonation of wasted PS plastic cups. **Polymer Bulletin**, [s.l.], v. 55, n. 4, p. 269-275, 2005. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s00289-005-0430-1>.

BRASIL. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Brasília: Conselho Nacional do Meio

Ambiente, [2011]. Disponível em:

<http://conama.mma.gov.br/images/conteudo/LivroConama.pdf>. Acesso em: 26 dez. 2021.

CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Ciência dos polímeros**: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2006.

CÁNOVAS, M. J.; SOBRADOS, I.; SANZ, J.; ACOSTA, J. L.; LINARES, A. Proton mobility in hydrated sulfonated polystyrene: NMR and impedance studies. **Journal of Membrane Science**, [s.l.], v. 280, n. 1-2, p. 461-469, 2006. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2006.02.001>.

CARVALHO, M. S.; MOREIRA, R. M.; RIBEIRO, K. D.; ALMEIDA, A. M. Concentração de metais no rio Doce em Mariana, Minas Gerais, Brasil. **Acta Brasiliensis**, [s.l.], v. 1, n. 3, p. 37-41, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.22571/actabra13201758>.

ČEROVIĆ, L. S.; MILONJIĆ, S. K.; TODORVIĆ, M. B.; TRTANJ, M. I.; POGOZHEV, Y. S.; BLAGOVESCHENSKIY, Y.; LEVASHOV, E. A. Point of zero charge of different carbides. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s.l.], v. 297, n. 1-3, p. 1-6, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.10.012>.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Ficha de informação toxicológica**: cádmio e seus compostos. 2018. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2021/05/Ca%CC%81dmio.pdf>. Acesso em: 22 out. 2020.

CHANG, R. **Química Geral**: conceitos essenciais. Tradução: REBELO, M. J. F.; PALMA, F. M. S. B.; FERNANDES, F. M. S. S.; FREITAS, F. F. M.; VIEGAS, M. F. M.; MENDONÇA, M. H. R. M.; PEREIRA, M. I. S. São Paulo: McGraw-Hill, 2006.

CHEN, S. B.; MA, Y. B.; CHEN, L.; XIAN, K. Adsorption of aqueous Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} ions by nano-hydroxyapatite: single- and multi-metal competitive adsorption study. **Geochemical Journal**, [s.l.], v. 44, n. 3, p. 233-239, 2010. DOI: <https://doi.org/10.2343/geochemj.1.0065>.

CHEN, K.; HE, J.; LI, Y.; CAI, X.; ZHANG, K.; LIU, T.; HU, Y.; LIN, D.; KONG, L.; LIU, J. Removal of cadmium and lead ions from water by sulfonated magnetic nanoparticle adsorbents. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s.l.], v. 494, p. 307-316, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2017.01.082>.

CHOWDHURY, S. R.; YANFUL, E. K. Kinetics of cadmium (II) uptake by mixed maghemite-magnetite nanoparticles. **Journal of Environmental Management**, [s.l.], v. 129, p. 642-651, 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.08.028>.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides**: structure, properties, reactions, occurrences and uses. 2. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. DOI: <https://doi.org/10.1002/3527602097>.

CORRENTE, N. G.; RODRIGUES FILHO, G.; ASSUNÇÃO, R. M. N. Estudo da sulfonação homogênea de poliestireno a partir de bandeja de alimentos descartadas. In: Congresso Brasileiro de Polímeros, 8., 2005, São Carlos. **Anais [...]**. Disponível em: <https://www.ipen.br/biblioteca/cd/cbpol/2005/PDF/395.pdf>. Acesso em: 07 mar. 2020.

CRINI, G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. **Progress in Polymer Science**, [s.l.], v. 30, n. 1, p. 38-70, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2004.11.002>.

CRITTENDEN, J. C.; TRUSSEL, R.; HAND, D. W.; HOWE, K. J.; TCHOBANOGLIOUS, G. **Water treatment: principles and design**. 3. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1002/9781118131473>.

CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. 2. ed. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, 1978.

CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to magnetic materials**. 2. ed. New Jersey: IEEE Press, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1002/9780470386323>.

DIEGUES, T. G.; FELINTO, M. C. F. C.; CAMILO, R. L.; YAMAMURA, M.; SAMPAIO, L. C.; BRITO, G. E. S. Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de ferrita de manganês dopadas com Eu^{3+} . In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 17., 2006, Foz do Iguaçu. **Anais [...]**. Disponível em: <https://www.ipen.br/biblioteca/2006/cbecimat/12561.pdf>. Acesso em: 19 abr. 2020.

DO, D. D. **Adsorption analysis: equilibria and kinetics**. London: Imperial College Press, 1998. DOI: <https://doi.org/10.1142/p111>.

DOMINGUES, V. M. F. **Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas**. 2005. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade do Porto, Faculdade de Engenharia, 2005.

DUFFUS, J. H. “Heavy metals” – A meaningless term?. **International Union of Pure and Applied Chemistry**, [s.l.], v. 74, n. 5, p. 793-807, 2002. DOI: <https://doi.org/10.1351/pac200274050793>.

EGBOSIUBA, T. C.; EGWUNYENGA, M. C.; TIJANI, J. O.; MUSTAPHA, S.; ABDULKAREEM, A. S.; KOVO, A. S.; KRIKSTOLAITYTE, V.; VEKSHA, A.; WAGNER, M.; LISAK, G. Activated multi-walled carbon nanotubes decorated with zero valent nickel nanoparticles for arsenic, cadmium and lead adsorption from wastewater in a batch and continuous flow modes. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 423, p. 1-19, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126993>.

ELDER, J. F. **Metal biogeochemistry in surface-water systems: a review of principles and concepts**. Denver: United States Government Printing Office, 1988. DOI: <https://doi.org/10.3133/cir1013>.

EL-DIB, F. I.; MOHAMED, D. E.; EL-SHAMY, O. A. A.; MISHRIF, M. R. Study the adsorption properties of magnetite nanoparticles in the presence of different synthesized surfactants for heavy metal ions removal. **Egyptian Journal of Petroleum**, [s.l.], p. 1-7, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2019.08.004>.

ERDOĞAN, S.; ÖNAL, Y.; AKMIL-BAŞAR, C.; BILMEZ-ERDEMOĞLU, S.; SARICI-ÖZDEMİR, Ç.; KÖSEOĞLU, E.; İÇDUYGU, G. Optimization of nickel adsorption from aqueous solution by using activated carbon prepared from waste apricot by chemical

activation. **Applied Surface Science**, [s.l.], v. 252, n. 5, p. 1324-1331, 2005. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.02.089>.

ELKADY, M. F.; MAHMOUD, M. M.; ABD-EL-RAHMAN, H. M. Kinetic approach for cadmium sorption using microwave synthesized nano-hydroxyapatite. **Journal of Non-crystalline Solids**, [s.l.], v. 357, n. 3, p. 1118-1129, 2011. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.10.021>.

FARAJI, M.; YAMINI, Y.; REZAEI, M. Magnetic nanoparticles: synthesis, stabilization, functionalization, characterization and applications. **Journal of the Iranian Chemical Society**, [s.l.], v. 7, p. 1-37, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF03245856>.

FONTANIVE, V. C. P.; KHALIL, N. M.; COTICA, L. F.; MAINARDES, R. M. Aspectos físicos e biológicos de nanopartículas de ferritas magnéticas. **Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada**, [s.l.], v. 35, n. 4, p. 549-558, 2014.

FÖRSTNER, U.; WITTMANN, G. T. W. **Metal pollution in the aquatic environment**. 2. ed. New York: Springer, 1983.

FOUST, S. A.; WENZEL, A.; CLUMP, W. C.; MAUS, L.; ANDERSEM, B. L. **Princípios das operações unitárias**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1982.

FREITAS, F. B. A.; CÂMARA, M. Y. F.; MARTINS, D. F. F. Determinação do PCZ de adsorventes naturais utilizados na remoção de contaminantes em soluções aquosas. **Blucher Chemistry Proceedings**, [s.l.], v. 3, n. 1, p. 1-8, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.5151/chenpro-5erq-am1>.

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. **Journal of Environmental Management**, [s.l.], v. 92, n. 3, p. 407-418, 2011. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>.

GHEBREMICHAEL, K.; GEBREMEDHIN, N.; AMY, G. Performance of *Moringa oliefera* as a biosorbent for chromium removal. **Water Science & Technology**, [s.l.], v. 62, n. 5, p. 1106-1111, 2010. DOI: <http://dx.doi.org/10.2166/wst.2010.413>.

GOMES, K. K. P. **Síntese e caracterização de aluminofosfato impregnado com molibdênio/zinco visando a dessulfurização por adsorção**. 2011. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

GONG, B.; PENG, Y.; PAN, Z.; CHEN, W.; SHEN, Y.; XIAO, K.; ZHANG, L. Gram-scale synthesis of monodisperse sulfonated polystyrene nanospheres for rapid and efficient sequestration of heavy metal ions. **Chemical Communications**, [s.l.], v. 53, n. 95, p. 12766-12769, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/c7cc07397f>.

GONG, J.; CHEN, L.; ZENG, G.; LONG, F.; DENG, J.; NIU, Q.; HE, X. Shellac-coated iron oxide nanoparticles for removal of cadmium (II) ions from aqueous solution. **Journal of Environmental Sciences**, [s.l.], v. 24, n. 7, p. 1165-1173, 2012. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0742\(11\)60934-0](http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0742(11)60934-0).

GOVAN, J.; GUN'KO, Y. K. Recent advances in the application of magnetic nanoparticles as a support for homogeneous catalysts. **Nanomaterials**, [s.l.], v. 4, n. 2, p. 222-241, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/nano4020222>.

GUIMARÃES, J. I. **Impacto do rompimento de uma barragem de rejeitos de minério de ferro sobre a qualidade das águas superficiais. Estudo de caso: bacia do Rio Doce**. 2018. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2018.

GUMFAWAR, S.; GODBOLEY, B. J. A review on removal of heavy metal (Cr and Cd) using plant seeds for purification of water. **International Journal of Science and Research**, [s.l.], v. 6, n. 2, p. 934-937, 2017.

GUPTA, A. K.; GUPTA, M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. **Biomaterials**, [s.l.], v. 26, n. 18, p. 3995-4021, 2005. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.10.012>.

HACHANI, S. E.; WIS, A. A.; NECIRA, Z.; NEBBACHE, N.; MEGHEZZI, A.; OZKOC, G. Effects of magnesia incorporation on properties of polystyrene/magnesia composites. **Acta Chimica Slovenica**, [s.l.], v. 65, n. 3, p. 646-651, 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.17344/acsi.2018.4305>.

HEU, R.; SHAHBAZMOHAMADI, S.; YORSTON, J.; CAPEDE, P. Target material selection for sputter coating of SEM samples. **Microscopy Today**, [s.l.], v. 27, n. 4, p. 32-36, 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.1017/s1551929519000610>.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. **Process Safety and Environmental Protection**, [s.l.], v. 76, n. 2, p. 183-191, 1998. DOI: <http://dx.doi.org/10.1205/095758298529326>.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, [s.l.], v. 34, n. 5, p. 451-465, 1999. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/s0032-9592\(98\)00112-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0032-9592(98)00112-5).

HUONG, P. T. L.; TU, N.; LAN, H.; THANG, L. H.; QUY, N. V.; TUAN, P. A.; DINH, N. X.; PHAN, V. N.; LE, A.-T. Functional manganese ferrite/graphene oxide nanocomposites: effects of graphene oxide on the adsorption mechanisms of organic MB dye and inorganic As (V) ions from aqueous solution. **Rsc Advances**, [s.l.], v. 8, n. 22, p. 12376-12389, 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/c8ra00270c>.

IARC – International Agency for Research on Cancer. **Cadmium and cadmium compounds (Group 1)**. 1993. Disponível em: <http://www.inchem.org/documents/iarc/vol58/mono58-2.html>. Acesso em: 22 out. 2020.

International Centre for Diffraction Data. **Card n° 742403**. 2000.

IGAM - Instituto Mineiro de Gestão das Águas. **Relatório técnico: acompanhamento da qualidade das águas do Rio Doce após o rompimento da barragem da Samarco no distrito de Bento Rodrigues – Mariana/MG**. Belo Horizonte: IGAM, 2015. 49 p. Disponível em: <http://www.repositorioigam.meioambiente.mg.gov.br/bitstream/123456789/8/1/Relatorio%20>

de%20Monitoramento%20Emergencial%20do%20Rio%20Doce_30_11_2015.pdf. Acesso em: 10 mai. 2020.

IGAM - Instituto Mineiro de Gestão das Águas. **Encarte especial sobre a qualidade das águas do Rio Doce após 4 anos de rompimento da barragem de fundão 2015-2019**. Belo Horizonte: IGAM, 2020. 77 p. Disponível em: http://www.igam.mg.gov.br/images/stories/2020/QUALIDADE_AGUAS/Encarte_4_anos_-_Desastre_Doce_-_Final.pdf. Acesso em: 10 mai. 2020.

INDIA. **Status of trace & toxic metals in indian rivers**. India: Central Water Commission, [2019]. Disponível em: <http://cwc.gov.in/sites/default/files/status-trace-toxic-metals-indian-rivers-2019-2.pdf>. Acesso em: 06 mar. 2020.

JARDIM, K. V.; GARFIAS, A. F. P.; ANDRADE, B. Y. G.; CHAKER, J. A.; BÃO, S. N.; MÁRQUEZ-BELTRÁN, C.; MOYA, S. E.; PARIZE, A. L.; SOUSA, M. H. Novel magneto-responsive nanoplatforms based on MnFe_2O_4 nanoparticles layer-by-layer functionalized with chitosan and sodium alginate for magnetic controlled release of curcumin. **Materials Science and Engineering: C**, [s.l.], v. 92, p. 184-195, 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2018.06.039>.

JL, J.; CHEN, G.; ZHAO, J. Preparation and characterization of amino/thiol bifunctionalized magnetic nanoadsorbent and its application in rapid removal of Pb (II) from aqueous system. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 368, p. 255-263, 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.01.035>.

JIAO, Z.; LI, H.; SONG, M.; WANG, L. Ecological risk assessment of heavy metals in water and sediment of the Pearl River Estuary, China. **IOP Conferences Series: Materials Science and Engineering**, [s.l.], v. 394, p. 1-12, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/394/5/052055>.

JUNG, K.-W.; LEE, S. Y.; LEE, Y. J. Facile one-pot hydrothermal synthesis of cubic spinel-type manganese ferrite/biochar composites for environmental remediation of heavy metals from aqueous solutions. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 261, p. 1-9, 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2018.04.003>.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 3. ed. New York: CRC Press, 2001. DOI: <https://doi.org/10.1201/9781420039900>.

KAN, X.; DONG, Y.; FENG, L.; ZHOU, M.; HOU, H. Contamination and health risk assessment of heavy metals in China's lead-zinc mine tailings: a meta – analysis. **Chemosphere**, [s.l.], v. 267, p. 1-9, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128909>.

KAUR, R.; HASAN, A.; IQBAL, N.; ALAM, S.; SAINI, M. K.; RAZA, S. K. Synthesis and surface engineering of magnetic nanoparticles for environmental cleanup and pesticide residue analysis: a review. **Journal of Separation Science**, [s.l.], v. 37, n. 14, p. 1805-1825, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/jssc.201400256>.

KOTZ, J. C.; TREICHEL, P. M.; WEAVER, G. C. **Química geral e reações químicas**. Tradução: VICHÍ, F. M.; VISCONTE, S. A. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

KUCERA, F.; JANCAR, J. Preliminary study of sulfonation of polystyrene by homogeneous and heterogeneous reaction. **Chemical Papers**, [s.l.], v. 50, n. 4, p. 224-227, 1996.

KUCERA, F.; JANCAR, J. Homogeneous and heterogeneous sulfonation of polymers: a review. **Polymer Engineering and Science**, [s.l.], v. 38, n. 5, p. 783-792, 1998. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/pen.10244>.

KUMAR, K. Y.; MURALIDHARA, H. B.; NAYAKA, Y. A.; BALASUBRAMANYAM, J.; HANUMANTHAPPA, H. Hierarchically assembled mesoporous ZnO nanorods for the removal of lead and cadmium by using differential pulse anodic stripping voltammetric method. **Powder Technology**, [s.l.], v. 239, p. 208-216, 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2013.02.009>.

KUMAR, P. S.; RAMAKRISHNAN, K.; KIRUPHA, S. D.; SIVANESAN, S. Thermodynamic and kinetic studies of cadmium adsorption from aqueous solution onto rice husk. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, [s.l.], v. 27, n. 2, p. 347-355, 2010. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-66322010000200013>.

KUMAR, S.; NAIR, R. R.; PILLAI, P. B.; GUPTA, S. N.; IYENGAR, M. A. R.; SOOD, A. K. Graphene oxide-MnFe₂O₄ magnetic nanohybrids for efficient removal of lead and arsenic from water. **Acs Applied Materials & Interfaces**, [s.l.], v. 6, n. 20, p. 17426-17436, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/am504826q>.

KUMAR, K. Y.; RAJ, T. N. V.; ARCHANA, S.; PRASAD, S. B. B.; OLIVERA, S.; MURALIDHARA, H. B. SnO₂ nanoparticles as effective adsorbents for the removal of cadmium and lead from aqueous solution: adsorption mechanism and kinetic studies. **Journal of Water Process Engineering**, [s.l.], v. 13, p. 44-52, 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.07.007>.

KUL, A. R.; KOYUNCU, H. Adsorption of Pb (II) ions from aqueous solution by native and activated bentonite: kinetic, equilibrium and thermodynamic study. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 179, n. 1-3, p. 332-339, 2010. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.03.009>.

LANDIM, A. S. **Avaliação e estudo sobre o uso de alguns polímeros como auxiliares de coagulação, floculação e flotação nas Estações de Tratamento de Água e Esgoto do Departamento Municipal de Água e Esgoto de Uberlândia-MG (DMAE)**. 2005. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2005.

LANDIM, A. S.; MALDONADO, A. C. D.; RODRIGUES FILHO, G.; ASSUNÇÃO, R. M. N. Estudo das propriedades do poliestireno sulfonado (PSS) como agente auxiliar alternativo de coagulação e floculação nas águas do departamento municipal de água e esgoto de Uberlândia (DMAE). In: Congresso Brasileiro de Polímeros, 7., 2003, Belo Horizonte. **Anais [...]**. Disponível em: <https://www.ipen.br/biblioteca/cd/cbpol/2003/Document/104.pdf>. Acesso em: 15 abr. 2020.

LI, K.; ZENG, Z.; XIONG, J.; YAN, L.; GUO, H.; LIU, S.; DAI, Y.; CHEN, T. Fabrication of mesoporous Fe₃O₄@SiO₂@CTAB-SiO₂ magnetic microspheres with a core/shell structure and their efficient adsorption performance for the removal of trace PFOS from water.

Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, [s.l.], v. 465, p. 113-123, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.10.044>.

LI, W.; LO, H.-S.; WONG, H.-M.; ZHOU, M.; WONG, C.-Y.; TAM, N. F.-Y.; CHEUNG, S.-G. Heavy metals contamination of sedimentary microplastics in Hong Kong. **Marine Pollution Bulletin**, [s.l.], v. 153, p. 1-7, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.110977>.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**. 3. ed. Campinas: Editora Átomo, 2010.

LIDE, D. R. **Handbook of chemistry and physics**. 84. ed. Boca Raton: CRC Press, 2004.

LIMA, A. P.; TIRONE, A. V.; BATISTA, A. C. F.; MORAIS, L. C.; SOUZA, P. P.; DUARTE, M. V. F.; PASQUINI, D. Produção, caracterização e utilização de membranas de poliestireno sulfonado e polissulfona como catalisadores na reação de esterificação do ácido oleico. **Revista Virtual de Química**, [s.l.], v. 10, n. 1, p. 124-141, 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20180012>.

LIMA, C. R. M.; GOMES, D. N.; MORAIS FILHO, J. R.; PEREIRA, M. R.; FONSECA, J. L. C. Anionic and cationic drug sorption on interpolyelectrolyte complexes. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, [s.l.], v. 170, p. 210-218, 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfb.2018.05.071>.

LU, A.-H.; SALABAS, E. L.; SCHÜTH, F. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization and application. **Angewandte Chemie International Edition**, [s.l.], v. 46, n. 8, p. 1222-1244, 2007. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200602866>.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. **Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica**. 1. ed. Rio de Janeiro: E-papers, 2001.

LUZ, A. D. **Aplicação de coluna de adsorção em leito fixo para a remoção de compostos BTX multicomponentes presentes em efluentes petroquímicos**. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2012.

M, M.; M, O. S. Heavy metals removal from industrial wastewater by nano adsorbent prepared from cucumis melo peel activated carbon. **Journal of Nanomedicine Research**, [s.l.], v. 5, n. 1, p. 1-4, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.15406/jnmr.2017.05.00102>.

MAIA, L. F. O. **Avaliação toxicológica e remoção de mercúrio (II) em águas contaminadas e resíduos de mineração da bacia do rio doce usando nano adsorventes de δ -FeOOH modificado quimicamente**. 2019. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal dos Vales Jequitinhonha e Mucuri, Teófilo Otoni, 2019.

MAHAN, B. M.; MYERS, R. J. **Química: um curso universitário**. Tradução: ARAKI, K.; SILVA, D. O.; MATSUMOTO, F. M. São Paulo: Blucher, 1995.

MAKOWSKI, H. S.; LUNDBERG, R. D.; SINGHAL, G. H. **Flexible polymeric compositions comprising a normally plastic polymer sulfonated to about 0.2 to about 10**

mole % sulfonate. Depositante: Exxon Research and Engineering Company. United States Patent: 3,870,841, Depósito: 2 out. 1972, Concessão: 11 mar. 1975. Disponível em: <https://patentimages.storage.googleapis.com/d8/fb/41/3e5f4ded655746/US3870841.pdf>. Acesso em: 24 abr. 2020.

MALEKI, A.; HAYATI, B.; NAJAFI, F.; GHARIBI, F.; SANG, W. J. Heavy metal adsorption from industrial wastewater by PAMAM/TiO₂ nanohybrid: preparation, characterization and adsorption studies. **Journal of Molecular Liquids**, [s.l.], v. 224, p. 95-104, 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2016.09.060>.

MALL, I. D.; SRIVASTAVA, V. C.; AGARWAL, N. K. Removal of orange-g and methyl violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash-kinetic study and equilibrium isotherm analyses. **Dyes and Pigments**, [s.l.], v. 69, n. 3, p. 210-223, 2006. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.03.013>.

MANAHAN, S. **Fundamentals of environmental chemistry**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press LLC, 2001.

MANAHAN, S. **Toxicological chemistry and biochemistry**. 3. ed. Boca Raton: CRC Press LLC, 2003.

MARTINEZ-BOUBETA, C.; SIMEONIDIS, K. Magnetic nanoparticles for water purification. *In*: THOMAS, S.; PASQUINI, D.; LEU, S.-Y.; GOPAKUMAR, D. A. **Nanoscale materials in water purification**. Amsterdam: Elsevier, 2019. p. 521-552. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813926-4.00026-4>.

MARTINEZ-VARGAS, S.; MARTÍNEZ, A. I.; HERNÁNDEZ-BETETA, E. E.; MIJANGOS-RICARDEZ, O. F.; VÁZQUEZ-HIPÓLITO, V.; PATIÑO-CARACHURE, C.; HERNANDEZ-FLORES, H.; LÓPEZ-LUNA, J. Arsenic adsorption on cobalt and manganese ferrite nanoparticles. **Journal of Materials Science**, [s.l.], v. 52, p. 6205-6215, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-017-0852-9>.

MARTINEZ-VARGAS, S.; MARTÍNEZ, A. I.; HERNÁNDEZ-BETETA, E. E.; MIJANGOS-RICARDEZ, O. F.; VÁZQUEZ-HIPÓLITO, V.; PATIÑO-CARACHURE, C.; LÓPEZ-LUNA, J. As (III) and As (V) adsorption on manganese ferrite nanoparticles. **Journal of Molecular Structure**, [s.l.], v. 1154, p. 524-534, 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.10.076>.

MARTINS, C. R. **Blendas de polianilina e poliestireno obtidas por processamento reativo: preparação e caracterização**. 2002. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

MARTINS, C. R.; RUGGERI, G.; PAOLI, M. Synthesis in pilot plant scale and physical properties of sulfonated polystyrene. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [s.l.], v. 14, n. 5, p. 797-802, 2003. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/s0103-50532003000500015>.

MASINDI, V.; MUEDI, K. L. Environmental contamination by heavy metals. *In*: SALEH, H. E.-D.; AGLAN, R. **Heavy metals**. London: IntechOpen, 2018. p. 115-133. DOI: <https://doi.org/10.5772/intechopen.76082>.

McCAFFERTY, E. **Surface chemistry of aqueous corrosion processes**. New York: Springer, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-15648-4>.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering**. 5. ed. New York: McGraw-Hill, 1993.

MEHTA, D.; MAZUMDAR, S.; SING, S. K. Magnetic adsorbents for the treatment of water/wastewater – a review. **Journal of Water Process Engineering**, [s.l.], v. 7, p. 244-265, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2015.07.001>.

MELO, D. Q.; LIMA, A. C. A.; BARROS, A. L.; VIDAL, C. B.; RAULINO, G. S. C.; NASCIMENTO, R. F. Equilíbrio de adsorção. In: NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 1. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, 2014. p. 23-50.

MINAS GERAIS. **Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG nº 1, de 05 de maio de 2008**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Conselho Estadual de Política Ambiental, [2008]. Disponível em: <http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=8151>. Acesso em: 26 dez. 2021.

MONTENEGRO, R. S. P.; SERFATY, M. E. Aspectos gerais do poliestireno. **BNDES Setorial**, Rio de Janeiro, n. 16, p. 123-136, 2002. Disponível em: https://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/bnset/set1606.pdf. Acesso em: 20 mar. 2020.

MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **MRS Bulletin**, [s.l.], v. 42, n. 1, p. 83-94, 2004. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2003.09.022>.

MORENO-CASTILLA, C.; RIVERA-UTRILLA, J. Carbon materials as adsorbents for the removal of pollutants from the aqueous phase. **Ecomaterials**, [s.l.], v. 26, n. 11, p. 890-894, 2001. DOI: <https://doi.org/10.1557/mrs2001.230>.

MRÓWCZYŃSKI, R. **New magnetic nanoparticles for catalysis and bioapplication**. 2014. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Humboldt de Berlim, Berlim, 2014.

NANDI, D.; BASU, T.; DEBNATH, S.; GHOSH, A. K.; DE, A.; GHOSH, U. C. Mechanistic insight for the sorption of Cd (II) and Cu (II) from aqueous solution on magnetic Mn-doped Fe (III) oxide nanoparticle implanted graphene. **Journal of Chemical & Engineering Data**, [s.l.], v. 58, n. 10, p. 2809-2818, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1021/je4005257>.

NASCIMENTO, B. **Síntese e caracterização do sulfato de acetato de celulose, obtido do bagaço de cana-de-açúcar, para aplicação como aditivo na construção civil**. 2010. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2010.

NASSAR, N. N. Rapid removal and recovery of Pb (II) from wastewater by magnetic nanoadsorbents. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 184, n. 1-3, p. 538-546, 2010. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.08.069>.

NAZ, S.; RASHEED, T.; NAQVI, S. T. R.; HUSSAIN, D.; FATIMA, B.; HAQ, M. N. U.; MAJEED, S.; SHAFI, S.; RIZWAN, K.; IBRAHIM, M. Polyvinylpyrrolidone decorated manganese ferrite based cues for the efficient removal of heavy metals ions from waste water. **Physica B: Physics of Condensed Matter**, [s.l.], v. 599, p. 1-8, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412559>.

NEFF, J. M. **Bioaccumulation in marine organisms**: effect of contaminants from oil well produced water. Amsterdam: Elsevier, 2002. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-008043716-3/50002-6>.

NEJADSHAFIEE, V.; ISLAMI, M. R. Adsorption capacity of heavy metal ions using sultone-modified magnetic activated carbon as a bio-adsorbent. **Materials Science and Engineering: C**, [s.l.], v. 101, p. 42-52, 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2019.03.081>.

OFOMAJA, A. E. Intraparticle diffusion process for lead (II) biosorption onto mansonia wood sawdust. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 101, n. 15, p. 5868-5876, 2010. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.03.033>.

OMS – Organização Mundial da Saúde. **Environmental Health Criteria 134**: Cadmium. 1992. Disponível em: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc134.htm>. Acesso em: 22 out. 2020.

ÖZCAN, A. S.; ÖZCAN, A. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s.l.], v. 276, n. 1, p. 39-46, 2004. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2004.03.043>.

PACHECO, I. S.; AMARAL, F. A.; CANOBRE, S. C. Utilização de composto lamelar na remoção do contaminante emergente Ibuprofeno em águas: adsorção em batelada. In: Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Ambiental e V Fórum Latino-americano de Engenharia e Sustentabilidade, 17., 2019, João Pessoa: UFPB. **Anais [...]**. DOI: <http://dx.doi.org/10.29327/15304.17-162874>. Disponível em: <https://www.even3.com.br/anais/enecamb/162874/>. Acesso em: 04 fev. 2020.

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

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introduction to spectroscopy**. 5. ed. Stamford: Cengage Learning, 2015.

PENG, Y.; SHEN, Y.; GE, M.; PAN, Z.; CHEN, W.; GONG, B. Efficient extraction of heavy metals from collagens by sulfonated polystyrene nanospheres. **Food Chemistry**, [s.l.], v. 275, p. 377-384, 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.09.111>.

PEREZ, T.; PASQUINI, D.; LIMA, A. F.; ROSA, E. V.; SOUSA, M. H.; CERQUEIRA, D. A.; MORAIS, L. C. Efficient removal of lead ions from water by magnetic nanosorbents based on manganese ferrite nanoparticles capped with thin layers of modified biopolymers. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s.l.], v. 7, n. 1, p. 1-13, 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2019.102892>.

POWELL, K. J.; BROWN, P. L.; BYRNE, R. H.; GAJDA, T.; HEFTER, G.; LEUZ, A.-K.; SJÖBERG, S.; WANNER, H. Chemical speciation of environmentally significant metals with inorganic ligands. Part 4: The $\text{Cd}^{2+} + \text{OH}^-$, Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , and PO_4^{3-} systems (IUPAC Technical Report)*. **Pure and Applied Chemistry**, [s.l.], v. 83, n. 5, p. 1163-1214, 2011. DOI: <http://dx.doi.org/10.1351/PAC-REP-10-08-09>.

PROENÇA, M. P. **Desenvolvimento de membranas íon-seletivas com poliestireno sulfonado e polianilina dopada para a aplicação em eletrodialise**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

QIN, S.; KUANG, W.; WANG, X.; LUO, Y.; ZHAO, L. Heavy metals adsorption by oxytetracycline hydrochloride tetracycline antibiotic wastewater excess active sludge. **Journal of Urban and Environmental Engineering**, [s.l.], v. 13, n. 2, p. 274-284, 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.4090/juee.2019.v13n2.274284>.

RAMAKRISHNA, K. R.; VIRARAGHAVAN, T. Dye removal using low cost adsorbents. **Water Science & Technology**, [s.l.], v. 36, n. 2-3, p. 189-196, 1997. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(97\)00387-9](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(97)00387-9).

RAMANA, D. K. V.; YU, J. S.; SESHIAH, K. Silver nanoparticles deposited multiwalled carbon nanotubes for removal of Cu (II) and Cd (II) from water: surface, kinetic, equilibrium, and thermal adsorption properties. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 223, p. 806-815, 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.03.001>.

ROBLES, J. O.; REGALBUTO, J. R. **The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation: for application on proton exchange fuel cell membrane (PEFCM)**. Chicago: University of Illinois, 2004. Disponível em: https://amrel.bioe.uic.edu/NSFREU2004/Reports2004/Jaime%20Robles_Final%20Report.pdf. Acesso em: 04 fev. 2020.

RODRIGUES FILHO, G.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; MARQUES, F. C. A.; CORRENTE, N. G.; MEIRELES, C. S.; CERQUEIRA, D. A.; LANDIM, A. S. Síntese de poliestireno sulfonado para aplicações no tratamento de água produzido a partir de copos e bandejas descartadas de poliestireno. **Química Nova**, [s.l.], v. 31, n. 8, p. 2004-2008, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000800017>.

ROTJANASUWORAPONG, K.; LERDWIJITJARUD, W.; SIRIVAT, A. Synthesis and characterization of $\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite nanoparticle with high saturation magnetization via the surfactant assisted co-precipitation. **Nanomaterials**, [s.l.], v. 11, n. 4, p. 1-19, 2021. DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/nano11040876>.

RUBIO, J.; SOUZA, M. L.; SMITH, R. W. Overview of flotation as a wastewater treatment technique. **Minerals Engineering**, [s.l.], v. 15, n. 3, p. 139-155, 2002. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(01\)00216-3](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(01)00216-3).

RUDZINSKI, W.; PLAZINSKI, W. Kinetics of solute adsorption at solid/solution interfaces: a theoretical development of the empirical pseudo-first and pseudo-second order kinetic rate equations, based on applying the statistical rate theory of interfacial transport. **The Journal of Physical Chemistry B**, [s.l.], v. 110, n. 33, p. 16514-16525, 2006. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jp061779n>.

RUSSEL, J. B. **Química geral**. Tradução: GUEKEZIAN, M.; RICCI, M. C.; BROTTTO, M. E.; MENGOD, M. O. A.; PINHEIRO, P. C.; FALDINI, S. B.; SALDANHA, W. J. São Paulo: Pearson Makron Books, 1994.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption & adsorption processes**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SAHOO, B.; SAHU, S. K.; NAYAK, S.; DHARA, D.; PRAMANIK, P. Fabrication of magnetic mesoporous manganese ferrite nanocomposites as efficient catalyst for degradation of dye pollutants. **Catalysis Science & Technology**, [s.l.], v. 2, n. 7, p. 1367-1374, 2012. DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/c2cy20026k>.

SALLA, M. R.; PEREIRA, C. E.; ALAMY FILHO, J. E.; PAULA, L. M.; PINHEIRO, A. M. Estudo da autodepuração do Rio Jordão, localizado na bacia hidrográfica do Rio Dourados. **Engenharia Sanitária Ambiental**, [s.l.], v. 18, n. 2, 2013, p. 105-114. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/s1413-41522013000200002>.

SANTOS, M. C. **Efeito magnetoforético aplicado à separação de nanopartículas magnéticas biocompatíveis**. 2011. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2011.

SARGENTELLI, V. Nanociência: aplicações tecnológicas em química, saúde, agricultura e meio ambiente: uma sinopse. **Ambiente: Gestão e Desenvolvimento**, [s.l.], v. 4, n. 1, p. 95-101, 2012.

SAWYER, C. N.; McCARTY, P. L.; PARKIN, G. F. **Chemistry for environmental engineering and science**. 5. ed. Boston: Mc Graw Hill, 2003.

SEMAD - Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável. Suspensão do uso de água bruta é ampliada no rio Paraopeba. 2019. Disponível em: www.meioambiente.mg.gov.br/noticias/1/3770-suspensao-do-uso-de-agua-bruta-e-ampliada-no-rio-paraopeba/. Acesso em: 03 jun. 2019.

SHARIFIFARD, H.; SHAHRAKI, Z. H.; REZVANPANAH, E.; RAD, S. H. A novel natural chitosan/activated carbon/iron bio-nanocomposite: sonochemical synthesis, characterization, and application for cadmium removal in batch and continuous adsorption process. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 270, p. 562-569, 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.094>.

SHEET, I.; KABBANI, A.; HOLAIL, H. Removal of heavy metals using nanostructured graphite oxide, silica nanoparticles and silica/graphite oxide composite. **Energy Procedia**, [s.l.], v. 50, p. 130-138, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2014.06.016>.

SHIRANI, M.; AFZALI, K. N.; JAHAN, S.; STREZOV, V.; SOLEIMANI-SARDO, M. Pollution and contamination assessment of heavy metals in the sediments of Jazmurian playa in southeast Iran. **Scientific Reports**, [s.l.], v. 10, n. 4775, p. 1-11, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-020-61838-x>.

SILVA, M. C. **Propriedades ópticas do poliestireno sulfonado dopado com íons de neodímio**. 2006. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2006.

SILVA, F. H. M. **Estudo da estrutura local de nanopartículas de ferrita de manganês por xanes e difração de nêutrons e raios-X**. 2011. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília, 2011.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Tradução: ALENCASTRO, R. B. Rio de Janeiro: LTC, 2015.

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

SINGH, A.; KUMAR, D.; GAUR, J. P. Continuous metal removal from solution and industrial effluents using spirogyra biomass-packed column reactor. **Water Research**, [s.l.], v. 46, n. 3, p. 779-788, 2012. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2011.11.050>.

ŠLJIVIĆ-IVANOVIĆ, M.; SMIČIKLAS, I. Utilization of C&D waste in radioactive waste treatment – Current knowledge and perspectives. In: TORGAL-PACHECO, F.; DING, Y.; COLANGELO, F.; TULADHAR, R.; KOUTAMANIS, A. **Advances in Construction and Demolition Waste Recycling**: management, processing and environmental assessment. United Kingdom: Elsevier, 2020. p. 475-500. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819055-5.00023-1>.

SMITH, B. **Infrared spectral interpretation**: a systematic approach. Boca Raton: CRC Press LLC, 1998.

SOBREIRA, H. A. **Preparação de catalisadores para reações de esterificação do ácido oleico baseados em matrizes poliméricas sulfonadas Poli(1-Feniletileno) e Poli(1-Cloroetileno) (PVC)**. 2016. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2016.

SOLDI, R. A. **Síntese e caracterização de catalisadores poliméricos ácidos, a partir da reciclagem química de poliestireno, e avaliação na síntese de biodiesel em fase heterogênea**. 2006. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

SORRENTINO NETO, A. **Síntese, caracterização e propriedades magnéticas de ferritas de níquel-cobre**. 2016. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2016.

SOUZA, A. K. R.; MORASSUTI, C. Y.; DEUS, W. B. Poluição do ambiente por metais pesados e utilização de vegetais como bioindicadores. *Acta Biomedica Brasiliensia*, [s.l.], v. 9, n. 3, p. 95-106, 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.18571/acbm.189>.

SHRESTHA, R.; BAN, S.; DEVKOTA, S.; SHARMA, S.; JOSHI, R.; TIWARI, A. P.; KIM, H. Y.; JOSHI, M. K. Technological trends in heavy metals removal from industrial wastewater: a review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, [s.l.], v. 9, n. 4, p. 1-18, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105688>.

SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D.; MISHRA, I. M. Adsorption of toxic metal ions onto activated carbon. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, [s.l.], v. 47, n. 8, p. 1269-1280, 2008. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2007.04.006>.

SULEIMAN, D.; NAPADENSKY, E.; SLOAN, J. M.; CRAWFORD, D. M. Thermogravimetric characterization of highly sulfonated poly(styrene–isobutylene–styrene) block copolymers: effects of sulfonation and counter-ion substitution. *Thermochimica Acta*, [s.l.], v. 460, n. 1-2, p. 35-40, 2007. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2007.05.012>.

SUN, Q.; YANG, Y.; ZHAO, Z.; ZHANG, Q.; ZHAO, X.; NIE, G.; JIAO, T.; PENG, Q. Elaborate design of polymeric nanocomposites with Mg (II) - buffering nanochannels for highly efficient and selective removal of heavy metals from water: case study for Cu (II). *Environmental Science: Nano*, [s.l.], v. 5, n. 10, p. 2440-2451, 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/c8en00611c>.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.

TIEN, C. **Introduction to adsorption: basics, analysis and applications**. Amsterdam: Elsevier, 2019.

TOURINHO, F. A.; FRANCK, R.; MASSART, R. Aqueous ferrofluids based on manganese and cobalt ferrites. *Journal of Materials Science*, [s.l.], v. 25, n. 7, p. 3249-3254, 1990. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/bf00587682>.

VARÃO, L. H. R. **Síntese de biodiesel metílico via esterificação utilizando nanopartículas magnéticas funcionalizadas com lignina sulfonada como catalisadores heterogêneos**. 2017. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Biocombustíveis) – Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017.

VERMA, M.; KUMAR, A.; SINGH, K. P.; KUMAR, R.; KUMAR, V.; SRIVASTAVA, C. M.; RAWAT, V.; RAO, G.; KUMARI, S.; SHARMA, P.; KIM, H. Graphene oxide-manganese ferrite (GO-MnFe₂O₄) nanocomposite: one-pot hydrothermal synthesis and its use

for adsorptive removal of Pb^{2+} ions from aqueous medium. **Journal of Molecular Liquids**, [s.l.], v. 315, p. 1-10, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113769>.

VIDAL, C. B.; LIMA, A. C. A.; RAULINO, G. S. C.; MELO, D. Q.; NASCIMENTO, R. F. Princípios básicos. In: NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, 2014a. p. 13-21.

VIDAL, C. B.; LIMA, A. C. A.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C.; NASCIMENTO, R. F. Cinética de adsorção. In: NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, 2014b. p. 51-71.

VILELA, P. B.; MATIAS, C. A.; DALALIBERA, A.; BECEGATO, V. A.; PAULINO, A. T. Polyacrylic acid-based and chitosan-based hydrogels for adsorption of cadmium: equilibrium isotherm, kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s.l.], v. 7, n. 5, p. 1-13, 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2019.103327>.

VOORT, P. V. D.; LEUS, K.; CANCK, E. D. **Introduction to porous materials**. 1. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2019.

VUNAIM, E.; MISHRA, A.; MAMBA, B. Dendrimers, mesoporous silicas and chitosan-based nanosorbents for the removal of heavy-metal ions: a review. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s.l.], v. 86, p. 570-586, 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.02.005>.

WALDRON, R. D. Infrared spectra of ferrites. **Physical review**, [s.l.], v. 99, n. 6, p. 1727-1735, 1955. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.99.1727>.

WANG, C.; SUN, S. Chemical synthesis of monodisperse magnetic nanoparticles. In: KRONMÜLLER, H.; PARKIN, S. **Handbook of magnetism and advanced magnetic materials**. New York: John Wiley & Sons, 2007. p. 1681-1692. DOI: <https://doi.org/10.1002/9780470022184.hmm323>.

WANG, S.; TAN, Z.; LI, Y.; SUN, L.; ZHANG, T. Synthesis, characterization and thermal analysis of polyaniline/ZrO₂ composites. **Thermochimica Acta**, [s.l.], v. 441, n. 2, p. 191-194, 2006. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2005.05.020>.

WILD, A. **Soils and the environment: an introduction**. New York: Cambridge University Press, 1993. DOI: <https://doi.org/10.1017/CBO9780511623530>.

WORCH, E. **Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes and modeling**. Berlin: De Gruyter, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1515/9783110240238>.

XIE, L.; JIANG, R.; ZHU, F.; LIU, H.; OUYANG, G. Application of functionalized magnetic nanoparticles in sample preparation. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, [s.l.], v. 406, p. 377-399, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s00216-013-7302-6>.

XU, P.; ZENG, G. M.; HUANG, D. L.; FENG, C. L.; HU, S.; ZHAO, M. H.; LAI, C.; WEI, Z.; HUANG, C.; XIE, G. X.; LIU, Z. F. Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: a review. **Science of the Total Environment**, [s.l.], v. 424, p. 1-10, 2012. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.02.023>.

YAN, Y. Tribology and tribocorrosion testing and analysis of metallic biomaterials. In: NIINOMI, M. (ed). **Metals for biomedical devices**. United Kingdom: Elsevier, 2019. p. 212-234. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102666-3.00007-9>.

YANG, H.-H.; ZHANG, S.-Q.; CHEN, X.-L.; ZHUANG, Z.-X.; XU, J.-G.; WANG, X.-R. Magnetite-containing spherical silica nanoparticles for biocatalysis and bioseparations. **Analytical Chemistry**, [s.l.], v. 76, n. 5, p. 1316-1321, 2004. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ac034920m>.

YANG, L.-X.; WANG, F.; MENG, Y.-F.; TANG, Q.-H.; LIU, Z.-Q. Fabrication and characterization of manganese ferrite nanospheres as a magnetic adsorbent of chromium. **Journal of Nanomaterials**, [s.l.], v. 2013, p. 1-5, 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.1155/2013/293464>.

YOKOYAMA, T; MASUDA, H.; SUZUKI, M.; EHARA, K.; NOGI, K.; FUJI, M.; FUKUI, T.; SUZUKI, H.; TATAMI, J.; HAYASHI, K.; TODA, K. Basic properties and measuring methods of nanoparticles. In: NAITO, M.; YOKOYAMA, T.; HOSOKAWA, K.; NOGI, K. (ed). **Nanoparticle Technology Handbook**. Amsterdam: Elsevier, 2018, p. 3-47. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-044453122-3.50004-0>.

YOUSEF, R. I.; EL-ESWED, B.; AL-MUHTASEB, A. H. Adsorption characteristics of natural zeolites as solid adsorbents for phenol removal from aqueous solutions: kinetics, mechanism, and thermodynamics studies. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 171, n. 3, p. 1143-1149, 2011. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.012>.

YUN, Y.-S.; PARK, D.; PARK, J. M.; VOLESKY, B. Biosorption of trivalent chromium on the brown seaweed biomass. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 35, n. 21, p. 4353-4358, 2001. DOI: <https://doi.org/10.1021/es010866k>.