

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CAMPUS FRANCISCO BELTRÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL:
ANÁLISE E TECNOLOGIA AMBIENTAL**

CHAYANNE PAULA PAVAN STAUB

**ADSORÇÃO DE Pb^{2+} POR NANOPARTÍCULAS DE HEMATITA E GOETITA
RECUPERADAS DA DRENAGEM ÁCIDA DE MINAS**

FRANCISCO BELTRÃO/PR

2019

CHAYANNE PAULA PAVAN STAUB

**ADSORÇÃO DE Pb²⁺ POR NANOPARTÍCULAS DE HEMATITA E GOETITA
RECUPERADAS DA DRENAGEM ÁCIDA DE MINAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental: Análise e Tecnologia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como um dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Linha de Pesquisa: Análise Ambiental
Orientador(a): Prof(a). Dr(a). Thalita Grando Rauen
Co-orientador(a): Prof(a). Dr(a). Elisete Guimarães

Francisco Beltrão/PR

2019

TÍTULO EM LÍNGUA ESTRANGEIRA:

**PB²⁺ ADSORPTION BY HEMATITE AND GOETHITE NANOPARTICLES
RECOVERED FROM ACID MINE DRAINAGE**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Biblioteca UTFPR – Câmpus Francisco Beltrão

S798r	<p>Staub, Chayanne Paula Pavan Adsorção de Pb²⁺ por nanopartículas de hematita e goetita recuperadas da drenagem ácida de minas / Chayanne Paula Pavan Staub. – Francisco Beltrão: [s.n.], 2019. 71 f.: il.</p> <p>Orientador: Prof(a). Dr(a). Thalita Grando Rauen. Coorientadora: Prof(a). Dr(a). Elisete Guimarães Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Francisco Beltrão, 2019. Bibliografia: f. 62-71</p> <p>1. Metais pesados. 2. Contaminação. 3. Adsorção. I. Rauen, Thalita Grando, orient. II. Guimarães, Elisete, coorient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. IV. Título.</p> <p>CDD: 628</p>
-------	---

FOLHA DE APROVAÇÃO Nº 009

**ADSORÇÃO DE Pb²⁺ POR NANOPARTÍCULAS DE HEMATITA E GOETITA
RECUPERADAS DA DRENAGEM ÁCIDA DE MINAS**

por

Chayanne Paula Pavan Staub

Esta dissertação foi apresentada às quatorze horas do dia treze de setembro de dois mil e dezenove como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA AMBIENTAL, com área de concentração em Meio Ambiente, linha de pesquisa em Análise Ambiental, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental: Análise e Tecnologia Ambiental. O (a) candidato (a) foi arguido (a) pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo citados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

___ Prof. Dr. Marcelo Giovanela - UCS

Membro externo

(videoconferência)

___ Prof.^a Dr.^a Thalita Grando Rauen–

UTFPR

Orientador (a)

___ Prof.^a Dr.^a Fernanda Batista de Souza–

UTFPR

Membro

___ Prof. Dr. Rodrigo Lingnau – UTFPR

Coordenador

Aos meus pais, Rose e Wilson, e irmãos, Vanessa e Matheus, por todo apoio e incentivo. Ao meu amor, Douglas Frosi, por todo amor e paciência.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo amor e proteção. Por sua companhia em todos os momentos, inclusive aqueles que eu achava que estava sozinha, minha gratidão eterna.

A minha família, especialmente aos meus pais, Wilson e Rose, e meus irmãos, Vanessa e Matheus, que mesmo distante estavam presentes quando precisava, me dando apoio, amor e incentivo. De coração, obrigada!

Ao meu amor, Douglas, por todo apoio emocional, por todo cuidado e afeto. Obrigada por entender minhas ausências e por sempre acreditar em mim.

A minha orientadora, Thalita, por todo apoio, pela confiança e paciência, muito obrigada, por tudo! Com certeza é um exemplo de pessoa e profissional.

Às professoras Fernanda Batista de Souza, Silvane Morés, Ticiane Sauer Pokrywiecki e Naimara Vieira do Prado, pelo auxílio no decorrer da pesquisa.

À Rúbia Bottini e Sueli Percio Quinaia, que não hesitaram no auxílio das análises, disponibilizando seu tempo e sua dedicação.

Aos técnicos laboratoristas da COEXP, por toda paciência e por sempre estarem dispostos a me ajudar.

A minha amiga e colega de mestrado, Vitória. Não há palavras para descrever tudo que fez e ainda faz por mim, muito obrigada, por tudo!

As minhas amigas e colegas Ana, Taise e Natália. Vocês foram essenciais, obrigada pela companhia, paciência e amizade.

À Central de Análises – UTFPR Campus Pato Branco pela realização das análises.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná por todo o suporte para realização deste trabalho.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho, meus enormes e sinceros agradecimentos!

“Quando tudo parecer dar errado em sua vida, lembre-se que o avião decola contra o vento, e não a favor dele.” (Henry Ford)

RESUMO

A contaminação por metais pesados é oriunda, principalmente, do lançamento de efluentes das indústrias em mananciais, prejudicando a fauna, flora e a saúde humana. A adsorção é um processo que apresenta resultados eficientes na remoção de contaminantes e ainda, pode-se utilizar produtos caracterizados como resíduos industriais como adsorventes em escalas nanométricas. Neste sentido, o presente trabalho teve como objetivo a utilização de nanomateriais, como a hematita e a goetita, oriundos da drenagem ácida de minas, na remoção de íons metálicos de chumbo presente em uma solução sintética. A metodologia consistiu em caracterizar os nanomateriais de hematita e goetita a partir de análises como difratometria de raios-X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e área superficial, volume e distribuição do tamanho de poros (BET). O ponto de carga zero e a determinação do efeito do pH também foram determinados para ambas. Além disto, foram realizados ajustes aos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem e de isotermas, os ajustes aos modelos de Langmuir e de Freundlich foram testados. Os resultados demonstraram que o tempo de equilíbrio para as nanopartículas, tanto para hematita quanto para goetita, foi de 500 minutos de adsorção com altas taxas de remoção nos tempos iniciais, com pH em 3 para hematita e pH 4 para goetita. O ponto de carga zero ficou abaixo dos valores de pH determinados, favorecendo a adsorção dos íons de Pb(II), sendo que a goetita teve a maior remoção, chegando aos 94% e a hematita, 92%. O melhor ajuste cinético foi o pseudo-segunda ordem para ambas nanopartículas, apresentando um R^2 de 0,92 para nanopartícula de hematita e R^2 igual a 0,83 para goetita. Os dados experimentais não se ajustaram aos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich.

PALAVRAS-CHAVE: Contaminação. Metais pesados. Adsorção. Nanopartículas. Óxidos de ferro.

ABSTRACT

The heavy metals contamination comes mainly from the discharge of industrial effluents in water sources, harming the fauna, flora and human health. The adsorption is a process that presents efficient results in the contaminants removal, and in addition, adsorbents can be obtained at nanometer scales from industrial waste. In this sense, the current work aimed to use nanomaterials, such as hematite and goethite, from acid mine drainage, in the removal of lead metal ions present in a synthetic solution. Hematite and goethite nanomaterials were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) and surface area, volume and pore size distribution (BET). The point of zero charge and the pH effect determination were also established for both. In addition, adjustments were performed to the pseudo-first and pseudo-second order kinetic model and of isotherm, the adjustments to the Langmuir and Freundlich models were tested. The results showed that the nanoparticles equilibrium time, for both hematite and goethite, was 500 minutes of adsorption with high removal rates in the initial time, with pH 3 for hematite and pH 4 for goethite. The point of zero charge was below the established pH values, favoring the adsorption of Pb (II) ions, with goethite having the highest removal, reaching 94% and hematite, 92%. The best kinetic setting was the pseudo-second order for both nanoparticles, presenting an R^2 of 0.92 for hematite nanoparticles and R^2 of 0.83 for goethite. Experimental data did not fit the Langmuir and Freundlich isotherm models.

KEYWORDS: Contamination. Heavy metals. Adsorption. Nanoparticles. Iron oxides.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura cristalina da goetita	27
Figura 2 - Estrutura cristalina da hematita	28
Figura 3 - Classificação das isotermas segundo Giles et al (1960)	32
Figura 4 - Tipos de Isotermas de acordo com a classificação da IUPAC	33
Figura 5 - Diagrama de especiação do Pb^{2+} em função do pH	41
Figura 6 - Difratograma de raios-X da nanogoetita	44
Figura 7 - Difratograma de raios-X da nanohematita	44
Figura 8 - Microscopia eletrônica de varredura das nanopartículas: (a) nanogoetita em escala de 1mm; (b) nanohematita em escala de 1mm; (c) nanogoetita em escala de 200 μm ; (d) nanohematita em escala de 200 μm	46
Figura 9 - Espectroscopia do Infravermelho com Transformada de Fourier da goetita	48
Figura 10 - Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier da hematita	49
Figura 11 - Isoterma de adsorção-dessorção de N_2 para (a) GO (b) H	50
Figura 12 - Ponto de carga zero goetita	52
Figura 13 - Ponto de carga zero hematita	52
Figura 14 - Determinação do efeito do pH da Goetita	53
Figura 15 - Determinação do efeito do pH da Hematita	54
Figura 16 - Ajustes cinéticos para os modelos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem obtidos na remoção de chumbo com a nanopartícula de goetita	56
Figura 17 - Ajustes cinéticos para os modelos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem obtidos na remoção de chumbo com a nanopartícula de hematita	57
Figura 18 - Ajustes de isotermas para os modelos de Langmuir e Freundlich obtidos para remoção de chumbo a partir de nanopartícula de goetita	59
Figura 19 - Ajustes de isotermas para os modelos de Langmuir e Freundlich obtidos para remoção de chumbo a partir de nanopartículas de hematita	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Vantagens e desvantagens de processos utilizados no tratamento de efluente contendo metais pesados	24
Tabela 2 - Características físicas de óxidos de ferro	28
Tabela 3 - Estudos publicados utilizando materiais de óxido de ferro na remoção de poluentes	36
Tabela 4 - Área superficial aparente (S_{BET}), volume de poros (V_P) e diâmetro médio dos poros das amostras.	51
Tabela 5 - Valores dos parâmetros obtidos nos ajustes da cinética da remoção de chumbo a partir de nanopartículas de goetita e hematita	55
Tabela 6 - Valores dos parâmetros obtidos nos ajustes de isoterma de adsorção na remoção de chumbo a partir de nanopartículas de goetita e hematita	57

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BET	Brunauer, Emmet e Teller
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DAM	Drenagem Ácida de Minas
DRX	Difratometria de Raios-X
FAAS	<i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NP	Nanopartícula
pH	Potencial Hidrogeniônico
pH_{pcz}	Ponto de Carga Zero
S_{BET}	Área de Superfície Aparente
V_p	Volume de poros

LISTA DE SÍMBOLOS

α	Alfa
β	Largura à meia altura do pico de difração de maior intensidade
θ	Ângulo de Bragg
λ	Comprimento de onda dos raios-X
C_e	Concentração do adsorvato no equilíbrio
K	Fator de Scherrer
K	Constante de afinidade de Langmuir/Freundlich
K_1	Constante cinética de primeira ordem
K_2	Constante cinética de segunda ordem
L	Diâmetro médio do cristalito
n	Exponente de Freundlich
q_1	Quantidade de metal adsorvido no equilíbrio no modelo primeira ordem
q_2	Quantidade de metal adsorvido no equilíbrio no modelo segunda ordem
q_t	Quantidade de metal adsorvida em função do tempo
q_e	Quantidade adsorvida no equilíbrio
q_{max}	Capacidade máxima de adsorção
t	Tempo

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS	18
2.1 OBJETIVO GERAL	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3 JUSTIFICATIVA	19
4 REVISÃO DA LITERATURA	20
4.1 METAIS PESADOS	20
4.1.1 Chumbo	22
4.2 REMOÇÃO DE METAIS PESADOS EM MEIOS AQUOSOS	23
4.3 ADSORÇÃO	24
4.3.1 Fatores que podem influenciar a adsorção	25
4.3.2 Adsorventes	26
4.3.2.1 Óxidos de ferro	27
4.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO	30
4.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	32
4.5.1 Isoterma de Langmuir	34
4.5.2 Isoterma de Freundlich	34
4.6 ESTADO DA ARTE	35
5 MATERIAIS E MÉTODOS	38
5.1 OBTENÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS	38
5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS	38
5.2.1 Difração de raios-X (DRX)	38
5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	39
5.2.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	39
5.2.4 Área superficial, volume e distribuição do tamanho de poros (BET)	39
5.3 PREPARO DO EFLUENTE SINTÉTICO	40
5.4 PONTO DE CARGA ZERO (pH_{PCZ})	40
5.5 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM CHAMA	40
5.6 DETERMINAÇÃO DO EFEITO DO pH	41
5.7 ESTUDOS DE ADSORÇÃO	42
5.7.1 Cinética de adsorção	42
5.7.2 Isotermas de adsorção	42

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
6.1 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS	43
6.1.1 Difração de raios-X	43
6.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura	45
6.1.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier	47
6.1.4 Área superficial, volume e distribuição do tamanho de poros	50
6.2 PONTO DE CARGA ZERO (pH_{PCZ})	51
6.3 DETERMINAÇÃO DO EFEITO DO pH	53
6.4 AJUSTES AOS MODELOS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO	55
6.5 AJUSTE AOS MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	57
7 CONCLUSÃO	60
8 PERSPECTIVAS FUTURAS	62
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63

1 INTRODUÇÃO

O avanço tecnológico aumentou a capacidade produtiva das indústrias e beneficiou a vida humana. Em contrapartida, teve um efeito impactante no meio ambiente como a poluição de corpos hídricos pelo despejo de efluentes tratados inadequadamente. Os metais pesados são um exemplo desta contaminação (RODRIGUES et al., 2019). Sua presença em águas naturais pode ser resultado de processos naturais, como o intemperismo das rochas, e também, como resultado de atividades antropogênicas (PEREIRA et al., 2018). A principal preocupação com a presença destes elementos nos meios aquáticos se deve por possuírem atividade bioacumulativa nos organismos e alta toxicidade mesmo em baixas concentrações (RODRIGUES et al., 2019; XU et al., 2012; FU e WANG, 2011).

Os metais pesados têm uma grande abrangência de aplicações, mas o termo “metais pesados” é usualmente aplicado a elementos como cádmio, cromo, cobre, mercúrio, níquel, chumbo, zinco, entre outros. O chumbo, por exemplo, tem alta periculosidade, podendo causar danos nos rins, anemia e atacar o sistema nervoso central. Pode ser encontrado em efluentes de vários setores da indústria, como a de pigmentos e corantes, curtume, produção de produtos eletrônicos, produção de baterias, indústria petroquímica e automobilística (ARAÚJO, et al. 2016; NASCIMENTO, et al., 2014).

Portanto, torna-se relevante a determinação da concentração de metais pesados em ambientes, principalmente na água, por esta ser uma das principais formas de contaminação para os seres humanos.

Existe uma preocupação dos órgãos públicos em estabelecer parâmetros mais rígidos para o lançamento de efluentes, com a finalidade de evitar a contaminação dos mananciais. O Brasil possui uma grande quantidade de leis ambientais, dentre elas a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) 430, de 13 de maio de 2011, que dispõe sobre condições e padrões para o lançamento de efluentes, determinando as concentrações máximas de poluentes orgânicos e inorgânicos - dentre eles os metais pesados, permitidas no lançamento de efluentes industriais.

Já há metodologias para o tratamento de efluentes com metais pesados, como a precipitação, a filtração por membrana/osmose, redução, oxidação e troca

iônica. No entanto, estas técnicas apresentam algumas características que podem ser configuradas como desvantagens e limitações, como alto custo, geração de resíduos e pouca remoção em baixas concentrações de contaminante (NASCIMENTO, et al., 2014).

Para Fu e Wang (2011), a adsorção é um método que também vem sendo utilizado no tratamento de efluentes, pois é um método que apresenta capacidade de remoção para várias substâncias tóxicas, como corantes e metais pesados. O carvão ativado é um exemplo de adsorvente, sendo muito utilizado no tratamento de águas (FU e WANG, 2011; REDDY e LEE, 2013).

Outros materiais de baixo custo como subprodutos industriais, resíduos e substâncias naturais estão sendo utilizados como adsorventes, mas mesmo esses materiais terem custo menor do que o do carvão ativado, podem ter sua reutilização limitada e também, capacidade de adsorção diminuída quando os contaminantes estão em concentrações baixas (NASSAR, 2010).

Diante disso, a Nanotecnologia tem sido largamente utilizada em diversas áreas da ciência e da tecnologia, como Biomedicina, Biotecnologia e no tratamento de efluentes. Nanopartículas são caracterizadas como materiais com tamanho entre 1 a 100 nm e devido ao tamanho reduzido destes materiais, os mesmos possuem propriedades físicas e químicas particulares, como elevada área superficial específica e alta reatividade, podendo ser aplicadas como adsorventes (KAUR et al., 2014; XU et al., 2012).

Nanopartículas de óxidos de ferro possuem características benéficas como baixa toxicidade, baixo custo e alta eficiência na remoção de metais pesados (HUA et al., 2012). No presente trabalho, nanohematita e nanogoetita recuperadas de drenagem ácida de minas, de uma carbonífera de Santa Catarina, serão avaliadas como adsorventes de Pb(II).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o potencial de adsorção na remoção de íons de chumbo presentes em efluente sintético por nanopartículas de hematita e goetita recuperadas de atividade industrial,

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar as nanopartículas de hematita e goetita a partir de análises como Difractometria de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Método Braunauer, Emmet e Teller (BET), e Ponto de Carga Zero;
- Determinar o melhor pH no processo de adsorção de íons de Pb(II) para ambas nanopartículas;
- Avaliar a cinética do processo de adsorção por meio dos modelos reacionais de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem;
- Construir as isotermas de adsorção mediante ajuste dos dados experimentais empregando modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich;

3 JUSTIFICATIVA

Inúmeras indústrias, como fábricas de baterias, geram efluentes com teores significativos de metais pesados, e quando destinados de forma incorreta ou com tratamento ineficiente, tais efluentes provocam uma desordem no ecossistema. A presença de grandes quantidades de metais em mananciais é prejudicial, pois são materiais bioacumulativos e que causam complicações de saúde, tais como problemas renais e intoxicações. Portanto, busca-se alternativas para solucionar a problemática da presença de quantidades superiores de metais pesados daquelas previstas em lei em efluentes que serão lançados no meio ambiente (CONAMA, 2011).

O processo de adsorção vem sendo empregado na remoção de íons metálicos, pois é uma técnica com custos relativamente menores se comparada a precipitação química, por exemplo, e que apresenta resultados satisfatórios e ainda, dependendo do material adsorvente utilizado no processo, o mesmo pode ainda ser reutilizado.

O uso de nanopartículas de óxido de ferro como adsorventes está ganhando interesse, pois são materiais que apresentam características essenciais para esta finalidade como, elevada área superficial específica, estrutura porosa e morfologia definida, podendo ser empregadas na adsorção de metais pesados. Além disso, pode-se tornar um processo que alia eficiência e custo reduzido se forem nanomateriais produzidos a partir de rejeito de atividade industrial, como a nanohematita e nanogoetita que são os adsorventes deste estudo.

Estas nanopartículas foram desenvolvidas durante o processo de drenagem ácida de minas (DAM), que é uma solução aquosa gerada quando minerais sulfetados presentes nos rejeitos de mineração entram em contato com água e oxigênio, esta solução quando tratada, permite a recuperação de óxidos de ferro de alto grau de pureza com custos inferiores de produção, tendo então, produtos de qualidade produzidos a partir de rejeitos industriais, interferindo de forma positiva tanto a parte econômica, como a social e ambiental.

4 REVISÃO DA LITERATURA

Aguiar et al. (2002) afirmam que um dos problemas mais sérios que afetam o meio ambiente é a poluição química de natureza orgânica ou inorgânica, decorrente dos despejos residenciais e industriais.

Pela legislação brasileira (Lei nº 6.938, de 1981), a poluição é caracterizada pela degradação da qualidade ambiental que resulte em qualquer alteração física, química ou biológica que modifique o ciclo biológico normal, prejudicando a saúde, bem-estar e segurança da população e do meio ambiente (BRASIL, 1981). A poluição dos rios, por exemplo, provoca essas alterações nas águas, as quais interferem na sua qualidade, impossibilitando o seu uso para o consumo humano, assim como modificando sua biota natural.

Alguns metais pesados são substâncias altamente tóxicas e não são compatíveis com a maioria dos tratamentos biológicos de efluentes existentes (RABELO e SALVI, 2018; AGUIAR et al., 2002). Dessa forma, efluentes contendo esses metais não devem ser descartados em mananciais sem o devido tratamento, devendo-se aplicar técnicas para remoção destes contaminantes em conjunto com os tratamentos convencionais.

4.1 METAIS PESADOS

Metais pesados são elementos que possuem peso específico maior que 5 g.cm⁻³ ou que apresentam número atômico maior que 20 (ARAÚJO, et al. 2016). Há os metais pesados que, em quantidades adequadas, podem ser enquadrados como essenciais, como o ferro (Fe), cálcio (Ca) e o zinco (Zn), uma vez que possuem funções biológicas específicas (AMARAL e KREBS, 2010). Existem também os metais que são considerados essenciais e micro-contaminantes, como o cobalto (Co), e os metais que em qualquer quantidade são prejudiciais, que são também chamados de não-essenciais, pois não possuem função biológica conhecida, como o alumínio (Al), cádmio (Cd), mercúrio (Hg), cromo (Cr) e chumbo (Pb) (ARAÚJO e SOUZA, 2012).

Todos estes metais podem ser bioacumulados nos organismos, causando diversos problemas à saúde humana.

A presença dos metais no meio ambiente pode ocorrer naturalmente através das chuvas e de processos geoquímicos, como intemperismo das rochas, e por meio antropogênico, através da produção de efluentes industriais, esgoto urbano, atividades agrícolas e áreas de rejeitos de atividades de mineração. Logo, a contaminação por metais pesados pode ocorrer a partir de vários meios, como por exemplo, insumos agrícolas ou subprodutos advindos de minerais ou lodos de tratamento biológico, usados para correção do solo (KOBIELSKA, et al., 2018; GOMES, SATO, 2011; MORAES e JORDÃO, 2002).

Sendo assim, a questão ambiental preocupante é a presença destes elementos em grandes quantidades no meio ambiente devido a resíduos industriais e domésticos descartados de forma incorreta em cursos d'água. De acordo com Andrade (2010), o descarte de resíduos de metalúrgicas e fábricas de baterias, por exemplo, é a principal fonte de contaminação dos mananciais com metais pesados. Estes setores utilizam metais em sua linha de produção e acabam lançando parte destes nos corpos d'água, comprometendo a qualidade deste recurso indispensável para vida humana e utilizada em inúmeras atividades, como geração de eletricidade, irrigação e abastecimento industrial e urbano (ALVES, et al., 2010; BELÓ et al., 2010).

Quando a concentração destes metais pesados, lançados no meio ambiente por diferentes processos, é maior que os níveis determinados pelos órgãos competentes, tem-se o processo de degradação dos recursos naturais. Por consequência, geram prejuízos aos seres vivos em geral e à saúde humana. Os metais pesados presentes nos efluentes de indústrias, pela sua ação tóxica, influenciam na redução da capacidade de autodepuração dos rios e lagos, interferindo diretamente na ação de micro-organismos responsáveis pela decomposição de materiais orgânicos, caracterizando um processo de eutrofização, apresentando redução de oxigênio dissolvido, modificação da biota e odor característico da decomposição anaeróbia (KOBIELSKA, et al., 2018; AGUIAR, et al., 2002).

Características do meio como a quantidade de carbono, temperatura e do pH de um determinado manancial, influenciam na toxicidade dos metais ali presentes, pois podem ocorrer interações entre essas substâncias, eliminando sua atividade biológica, causando mais danos ao meio (KOBIELSKA, et al., 2018; BAIRD, 2002).

Diante disto, no Brasil existe a Resolução CONAMA 430 de 2011, que dispõe sobre as quantidades máximas de poluentes, dentre eles os metais, que o efluente pode conter para poder ser lançado em corpos hídricos, que serão apresentados a seguir, na descrição do metal utilizado nesta pesquisa.

4.1.1 Chumbo

O chumbo é um metal maleável e resistente, não é condutor de eletricidade e é utilizado em várias partes do mundo. Este elemento químico possui dois estados de oxidação que são estáveis, Pb^{2+} e Pb^{4+} . As formas tóxicas do chumbo são os compostos triaquil e tetraquil, seguidos pelo íon chumbo tetravalente e o divalente (sais de chumbo) (FU e WANG, 2011).

O chumbo tem uma variedade enorme de aplicações, como por exemplo proteção contra a corrosão, ligas, fabricação de baterias, tintas e pigmentos, munição, revestimento de cabos e distribuição de energia, indústria eletrônica, como solda e revestimento de tubos catódicos. Por isso, a contaminação por chumbo pode ter origem das mais diversas fontes, como alimentos, ar e água contaminados (ARAÚJO, et al. 2016). Esta contaminação traz muitas consequências para o meio ambiente e para a saúde humana, como por exemplo, doenças hematológicas e renais (FU e WANG, 2011).

Os efeitos adversos causados pelo chumbo no organismo humano incluem retardo no desenvolvimento físico e mental, decréscimo na capacidade de aprendizado e desenvolvimento neurológico em crianças, problemas renais, elevação de pressão e acúmulo nos ossos, apresentando sintomas como cólica, paralisia facial, anemia, inibição da função renal, convulsões, câibras, abortos, más formações e dores de cabeça (FU e WANG, 2011; SCHOENHALS, et al., 2009).

As principais vias de exposição da população ao chumbo são pela via oral e inalatória. Quando ingerido, o chumbo causa muitos danos à saúde, dentre eles, preocupantes problemas no sistema reprodutivo masculino e feminino. A ingestão de chumbo a partir de alimentos contaminados também é um problema. Neste caso, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), através da Resolução nº 42 de 2013, limita a concentração de chumbo entre 0,05 e 2 mg kg⁻¹ em diversos alimentos (ANVISA, 2013; CETESB, 2012).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) também estabelece limites para concentração máxima de chumbo em efluentes que serão descartados em mananciais, através da Resolução CONAMA 430 de 2011, estabelece como limite máximo para disposição de efluentes, contendo este elemento, em corpos d'água o valor de 0,5 mg/L (CONAMA, 2011).

4.2 REMOÇÃO DE METAIS PESADOS EM MEIOS AQUOSOS

A busca pela preservação do meio ambiente e conseqüentemente da saúde humana é progressiva. Diante disto, as leis aparecem cada vez mais rigorosas e restritivas. Logo, novas tecnologias e diversas pesquisas vêm sendo otimizadas para atuar na remoção de metais pesados do meio ambiente.

Os metais pesados podem estar no meio a partir de diversas fontes, porém os efluentes contaminados descartados de forma incorreta são tidos como uma das principais. Todo tipo de efluente deve ser tratado antes de lançado ao meio ambiente e o tratamento adequado será determinado a partir da composição do mesmo, sendo assim, efluentes que contêm metais pesados passarão por processos de adequação física e química e posteriormente, aplicados outros métodos de remoção dos contaminantes (KOBIELSKA, et al., 2018).

Há muitos estudos na literatura quanto à remoção de íons de metais pesados no meio ambiente, utilizando diversos tratamentos. Maleki, et al., (2016) estudaram a adsorção de metais pesados de efluente industrial por nanopartículas de óxido de titânio. Shoenhals, et al., (2009) estudaram a remoção de chumbo de efluente de indústria recicladora de baterias pela macrófita aquática *Eichhornia crassipes*, demonstrando que a utilização desta espécie é viável em determinadas condições.

Neste sentido, existem processos de tratamento de efluentes contendo metais pesados, como a precipitação, oxidação, redução, troca iônica, osmose e adsorção. Estes métodos possuem suas especificidades, como vantagens e/ou desvantagens (Tabela 1), mas dentre eles, a adsorção vem sendo muito utilizada na remoção de metais pesados (NASCIMENTO, et al., 2014; BURAKOV, et al., 2018).

Tabela 1 - Vantagens e desvantagens de processos utilizados no tratamento de efluente contendo metais pesados

TÉCNICA	VANTAGENS	DESVANTAGENS
Precipitação química e filtração	Técnica simples, baixo investimento inicial	Ineficiente para remoção de metais traços, custos operacionais elevados por reagentes químicos requeridos; controle rígido do pH e temperatura; produção de sedimentos
Troca iônica	Alto grau de remoção; reversível	Alto custo de implantação; custo e impacto ambiental da regeneração das resinas
Osmose (reversa)	Efluente puro (para reciclagem)	Instabilidade das membranas quando submetidas a condições extremas de acidez ou concentração; incrustações; alto custo
Oxidação e redução química	Mineralização da matéria orgânica	Requer agentes químicos
Adsorção	Técnica simples; eficiente para tratar águas contendo traços de metais	Geração de resíduo saturado com adsorvato

Fonte – Adaptado de FU e WANG (2011), SINGH e GUPTA (2016).

4.3 ADSORÇÃO

Para FOUST et al. (1982), a adsorção é um fenômeno de transferência de massa, onde moléculas de uma fase fluida (gás, vapor ou líquido) se aderem espontaneamente sobre uma superfície sólida. Denomina-se adsorvente a substância

cuja superfície acontece o fenômeno da adsorção e adsorbato, as espécies retidas pelo adsorvente.

O mecanismo de adsorção de poluentes orgânicos, como corantes, acontece por meio de ligações de hidrogênio entre os grupamentos hidroxila (OH) do adsorbato e as hidroxilas superficiais dos óxidos, enquanto que a adsorção de metais pesados por óxidos de ferro, realizam troca iônica entre os íons metálicos e a superfície dos óxidos, ocorrendo estas interações até que os sítios funcionais da superfície estejam totalmente ocupados e depois, os contaminantes podem adentrar-se no adsorvente, para outras interações. Geralmente utilizam-se partículas com tamanhos reduzidos, como por exemplo, micropartículas, pois quanto menor a partícula, maior sua área superficial e conseqüentemente maior a eficiência do processo (SILVA, et al., 2015).

O processo de adsorção usualmente acontece com as partículas depositadas um leito fixo, onde o fluido passa continuamente até que não aconteça mais a transferência de massa, porém existem outras formas de se realizar o mesmo processo, como em banho termostático com agitação constante em *shakers*.

Ainda, dependendo do tipo de interação, a adsorção é classificada como adsorção física e/ou química. Na adsorção física, as substâncias são adsorvidas por interações mais fracas, como a força de van der Waals, é reversível e a dessorção é rápida e fácil, ocorrendo geralmente com multicamadas. Já na adsorção química, as interações se aproximam de ligações covalentes, ou seja, são ligações fortes e mais estáveis que na adsorção física, e limitadas a monocamada, geralmente irreversíveis e sua dessorção é feita apenas com transformações químicas (NASCIMENTO, et al., 2014; SINGH e GUPTA, 2016).

4.3.1 Fatores que podem influenciar a adsorção

O processo adsorptivo pode ser influenciado por diversos fatores, mais especificadamente a natureza do adsorvente e do adsorbato, e as condições operacionais, nas quais ocorrem o processo de adsorção. As características do adsorvente incluem área superficial, tamanho do poro e densidade do material, e a natureza do adsorbato depende da polaridade, do tamanho da molécula, da solubilidade e da acidez. As condições operacionais incluem pH, temperatura e natureza do solvente (NASCIMENTO, et al., 2014).

O pH afeta o grau de ionização e também a solubilidade dos íons metálicos (REDDY e LEE, 2013). Os adsorventes podem apresentar carga superficial positiva, negativa ou neutra e as interações entre o adsorbato e adsorvente são influenciados diretamente por essas cargas. Para isso, determina-se o ponto de carga zero (PCZ), que revela qual o pH ideal para que a carga superficial do adsorvente seja nula. Com isso, a adsorção de ânions acontece quando o pH é menor que o pH_{PCZ} , pois o adsorvente possui carga superficial positiva, e a adsorção de cátions acontece quando o pH é maior que o pH_{PCZ} , pois a carga do adsorvente é negativa (YAGUB et al., 2012).

A temperatura aponta a condição do processo, se a capacidade de adsorção diminui com o aumento da temperatura, o processo é determinado como exotérmico. Caso a capacidade de adsorção aumente com o aumento da temperatura, o processo de adsorção é determinado como endotérmico, isso acontece, pois, o aumento da temperatura diminui a viscosidade da solução, aumentando a mobilidade das moléculas, favorecendo a adsorção (NASCIMENTO, et al., 2014).

Outros fatores que influenciam na adsorção são a concentração do adsorvente e do adsorbato, presença de espécies que podem competir durante o processo e o tamanho da partícula, pois quanto menor o tamanho, maior é a área superficial e conseqüentemente a porcentagem de adsorção aumenta, isto se dá pelo elevado número de micro e mesoporos (FU e WANG, 2011; YAGUB et al., 2012).

4.3.2 Adsorventes

Dentre os materiais que são utilizados como adsorventes tem-se compostos naturais e artificiais. Um exemplo de adsorvente largamente utilizado na remoção de contaminantes de efluentes e no tratamento de águas para consumo humano é o carvão ativado, pois possui alta capacidade de adsorção de impurezas (GUPTA e ALI, 2006; REDDY, 2013)

Além do carvão ativado, outras matérias-primas como zeólitas, argilominerais e biossorventes são utilizados, mas mesmo o custo diminuído com a utilização destes materiais, pois muitos podem ser resíduos industriais, seu reuso pode ser limitado e ter eficiência diminuída quando os contaminantes estão em concentrações mais baixas (NASSAR, 2010). Diante disto, novos estudos com novos adsorventes com eficiência significativa de remoção e baixo custo estão sendo desenvolvidos.

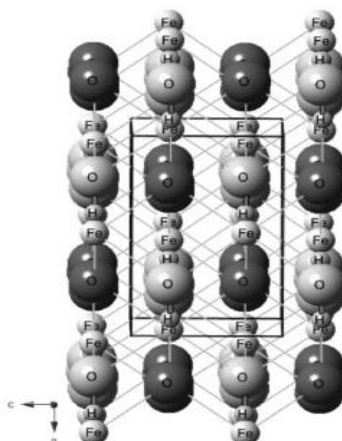
A Nanotecnologia vem sendo largamente utilizada e adotada em diversas áreas como Biotecnologia, Biomedicina e também no tratamento de efluentes industriais (KAUR et al., 2014). Seguindo nesta linha, nanopartículas, que são caracterizados por apresentarem tamanho entre 1 e 100 nm e por possuírem propriedades físicas e químicas singulares, como alta reatividade e grande área superficial, vem sendo aplicadas na adsorção. Materiais de óxido de ferro possuem, além destas características citadas, baixa toxicidade, baixo custo e alta eficiência na remoção de metais pesados (HUA et al., 2012).

4.3.2.1 Óxidos de ferro

Óxidos de ferro geralmente tem alta área superficial e boa capacidade de adsorção, possuem estrutura básica de um octaedro onde cada átomo de ferro tem 6 átomos de O ou combinações de O e OH, sendo assim, os vários óxidos de Fe diferem no arranjo dos $\text{Fe}(\text{O.OH})_6$, que podem ser empacotamento hexagonal compacto ou empacotamento cúbico compacto. A hematita e a goetita tem a forma empacotamento hexagonal compacto, sendo conhecidas como as fases α (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003).

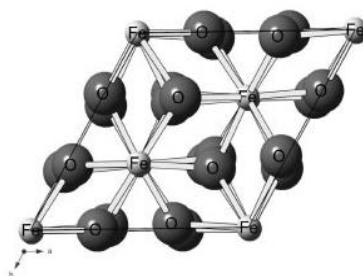
A estrutura cristalina da goetita possui uma estrutura ortorrômbica com cada íon de Fe^{3+} coordenado com três íons de O^{2-} e três íons de OH^- , formando octaedros (Figura 1) e a hematita consiste de lâminas de octaedros compartilhando arestas, com dois terços dos sítios ocupados por Fe^{3+} e o resto arranjado de forma regular, formando anéis hexagonais de octaedros (Figura 2) (OLIVEIRA, et al., 2013).

Figura 1- Estrutura cristalina da goetita



Fonte - Oliveira, et al., 2013

Figura 2 - Estrutura cristalina da hematita



Fonte - Oliveira, et al., 2013

Goetita, ferridrita e hematita são os óxidos mais comuns no meio ambiente e a hematita e a goetita são os óxidos de ferro de maior estabilidade termodinâmica (MADEIRA, et al., 2014). A goetita é representada por $\alpha\text{-FeO.OH}$ e a hematita por $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e possuem características como as apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Características físicas de óxidos de ferro

Características	Goetita	Hematita
Estrutura	Cristalina	Cristalina
fórmula da partícula	Agulha	Laminar
Cor da partícula	Marrom-amarelado	Vermelho
Massa específica (g/cm³)	4,26	5,11
pH_{pcz}	7,5	5,4
Área específica (m²/g)	39,52	9,15

Fonte - Adaptado de CORNELL e SCHWERTMANN, 2003.

Atualmente, estes materiais de óxidos de ferro em escala nanométricas têm sido utilizados como adsorventes para retirar contaminantes do meio ambiente, ainda mais por serem materiais que podem ser resíduos industriais, oriundos da Drenagem Ácida de Minas (DAM).

A DAM é um efluente decorrente da mineração de carvão, tem alta acidez, e é formado pela oxidação da pirita (FeS_2) na presença de água (H_2O) e oxigênio (O_2). O efluente é de difícil controle e o processo de geração pode ocorrer por muitos anos. A DAM apresenta um pH entre 2 e 3, altas concentrações de sulfato, ferro e outros metais solubilizados vindos dos minerais presentes no meio ambiente (BWAPWA, et al., 2017; WEILER, et al., 2016).

Ainda, a DAM representa um problema quando se trata de poluição ambiental, tanto para as atuais, como para as futuras gerações, pois possui altas taxas de metais tóxicos dissolvidos. Dentre estes metais, o ferro (Fe) é o que se apresenta em maior quantidade e quando em contato com o oxigênio, produz precipitados de óxidos de ferro, que, se presente em mananciais, agrava a situação do meio, interferindo na vida aquática e até na cadeia alimentar (KEFENI, K. K., et al., 2017; BWAPWA, et al., 2017; ANAWAR, 2015; HAN, Y., et al, 2015).

Logo, uma possível fonte de extração de óxido de ferro é a DAM, cujo tratamento permite a recuperação desses óxidos, representando uma matéria-prima de alto grau de pureza e custo de produção menor (LUPTAKOVA, A., et al., 2012).

Geremias, et al. (2012), utilizaram rejeito de mineração de carvão como adsorvente de íons de Cu (II), Mn (II), Zn (II) e Fe (III), onde obtiveram resultados satisfatórios, reforçando a ideia do emprego do rejeito para sua valorização e prevenção de seus impactos ambientais. Moreira, et al. (2017) testaram a adsorção de arsênio, fosfato e ácidos húmicos a partir de nanopartículas de goetita recuperadas da drenagem ácida de minas e o estudo mostrou uma boa perspectiva para valorização do produto, sugerindo até sua utilização em escala industrial.

Uma preocupação acerca da utilização de óxidos de ferro na remoção de poluentes é sua destinação final, pois apesar destes materiais serem biocompatíveis, ao serem utilizados como adsoventes de poluentes podem carregar estes para o meio.

Silva, et al. (2015) reconhecem que existam problemas sérios sobre a destinação dos óxidos de ferro nanoestruturados e sua ação sobre a saúde humana. Porém, afirmam que ainda existem poucas informações sobre limites de concentração destes materiais no ambiente. A possibilidade de reuso é sempre considerada, porém após vários ciclos de reciclagem e reutilização, há um ponto em que as nanopartículas se esgotam e tem de ser descartadas. Porém, não há procedimento adequado de controle de descarte, apenas estudos em desenvolvimento. Assim, sua toxicidade é uma preocupação, que requer investigação detalhada antes de sua aplicação em escala industrial (KEFENI, et al., 2017).

Nassar (2010), estudou a remoção e recuperação de Pb^{2+} de águas residuárias por nanopartículas de óxido de ferro e apresentou a eficiência na remoção de Pb^{2+} durante cinco ciclos de adsorção-dessorção-regeneração, não apresentando nenhuma redução significativa na capacidade de adsorção dos nanoadsorventes.

Ainda, ressaltou que a dessorção do contaminante é fácil e econômica, facilitando seu descarte (NASSAR, 2010).

4.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção é a análise da velocidade em que as moléculas do adsorbato são removidas e transferidas para o adsorvente. Logo, com a cinética, sabe-se também o tempo de saturação do adsorvente. Este estudo é significativo para entender o mecanismo de adsorção e avaliar o desempenho e aplicação dos adsorventes em escalas maiores, pelo fato que a aplicação de determinado adsorvente depende diretamente do seu tempo de saturação, ou seja, velocidades baixas de adsorção fazem com que o processo seja desfavorável, pois um elevado tempo será necessário para que a adsorção de contaminantes seja eficiente (NASCIMENTO, et al., 2014).

Vários modelos cinéticos podem ser testados para interpretar os dados dos experimentos, como os modelos de pseudo-primeira e de pseudo-segunda ordem.

O modelo de pseudo-primeira ordem pode ser representado pela Equação 1:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_1 - q_t) \quad (1)$$

Onde,

k_1 é a constante de velocidade de primeira ordem (min^{-1})

q_1 é a quantidade de metal adsorvido no equilíbrio (mg/g) no modelo primeira ordem;

q_t é a quantidade de metal adsorvida em função do tempo (mg/g); e,

t é o tempo (min).

A Equação 1 é integrada usando como condição de contorno t variando de 0 a t e q_t variando de 0 a $q_t(t)$, que resulta na equação 2:

$$\log(q_1 - q_t) = \log(q_1) - \frac{k_1}{2,303 t} \quad (2)$$

Esta equação se encontra linearizada e é utilizada para determinar os parâmetros cinéticos q_1 e k_1 . Para determiná-los, deve-se construir um gráfico de $\log(q_1 - q_t)$ em função de t , usando os dados dos ensaios cinéticos e empregando o valor de q no equilíbrio para cada ensaio como o valor inicial q_t , determinando então, os valores reais de q_1 e k_1 (ÖZACAR e SENGIL, 2005).

No modelo de pseudo-segunda ordem, a equação modelo é representada por:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_2 - q_t)^2 \quad (3)$$

Onde,

k_2 é a constante de velocidade de segunda ordem (g/mg.min);

q_2 é a quantidade de metal adsorvido no equilíbrio (mg/g);

q_t é a quantidade de metal adsorvido em função do tempo (mg/g); e,

t é o tempo de adsorção (min).

Integrando a Equação 3 e considerando as mesmas condições utilizadas para o modelo de primeira ordem, tem-se:

$$\frac{1}{(q_2 - q_t)} = \frac{1}{q_2 + k_2 t} \quad (4)$$

Que é linearizada para ser utilizada no ajuste dos dados experimentais para o modelo pseudo-segunda ordem:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_2^2} + \frac{1}{q_2 t} \quad (5)$$

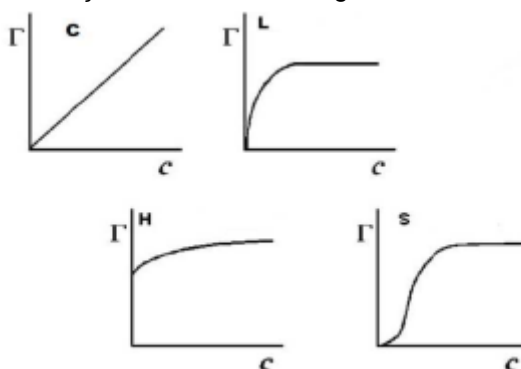
A Equação 5 é considerada para determinar os parâmetros cinéticos q_2 e k_2 . Para que isso ocorra, deve-se construir um gráfico de $1/q_t$ em função de t , usando dados dos ensaios cinéticos e a partir da curva, determinam-se os valores de q_2 e k_2 (ÖZACAR e SENGIL, 2005).

4.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

O equilíbrio da adsorção é determinado através das isotermas de adsorção, que são modelos matemáticos usados para descrever os resultados obtidos durante os experimentos, ou seja, são importantes para descrever como o adsorvato interage com o adsorvente. As isotermas de Langmuir e Freundlich são utilizadas para descrever os fenômenos em fase líquida e a isoterma de Brunauer, Emmett e Teller (BET) é utilizada na determinação da área superficial de catalisadores (NASCIMENTO, et al., 2014).

Giles et al. (1960) propuseram um sistema de classificação para a adsorção em soluções (Figura 3) LAWRENCE, et al. (2000).

Figura 3 - Classificação das isotermas segundo Giles et al (1960)



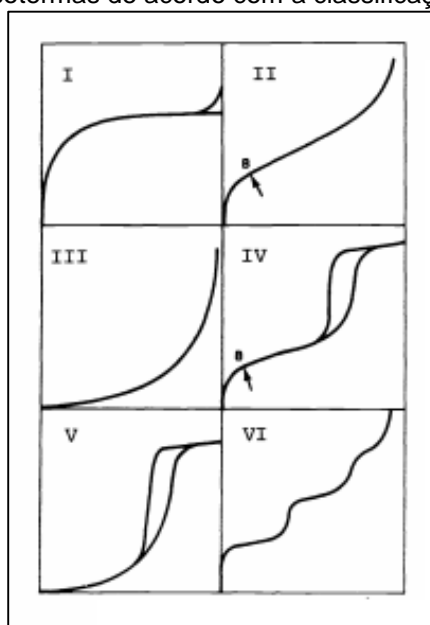
Fonte – Adaptado de LAWRENCE, et al. (2000)

A isoterma C (parição constante) apresenta uma inclinação que permanece constante, ocorre geralmente em sistemas que o soluto é adsorvido mais rapidamente que o solvente. A isoterma L (Langmuir) é caracterizada por uma inclinação que não aumenta com a concentração do soluto em solução, o que indica alta afinidade do adsorvente pelo soluto a baixas concentrações. A isoterma H (*high affinity*) tem uma inclinação inicial muito grande seguida por uma região quase horizontal o que também indica uma alta afinidade do adsorvente pelo soluto e, a isoterma S apresenta uma inclinação inicial que aumenta com a concentração do soluto em solução, o que

sugere que a afinidade entre o adsorvente e o soluto a baixas concentrações é menor que a afinidade entre adsorvente e solvente (GILES et al., 1960).

Na maioria dos estudos de adsorção, informações sobre a área específica e estrutura porosa do sólido é indispensável para obter uma caracterização completa e identificar todos os fatores que influenciam no resultado final do processo. Tem-se que o formato da isoterma é determinada em função do tipo de porosidade do sólido, assim, além da classificação das isotermas feita por Giles e colaboradores em 1960 descrita acima, a *Internacional Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) apresenta seis tipos de isotermas (Figura 4).

Figura 4 – Tipos de Isotermas de acordo com a classificação da IUPAC



Fonte – SING (1982)

As isotermas do tipo I é considerada reversível e são dadas por sólidos microporosos, com superfícies externas relativamente pequenas. A isoterma tipo II é, também, reversível, caracterizando materiais não porosos ou macroporosos. O ponto B indica a seção intermediária, quase linear, da isoterma, que é utilizado para indicar o estágio em que a cobertura da monocamada é completa e a adsorção em multicamadas começa. A isoterma do tipo III não são comuns, originam-se em condições que as moléculas de gás têm maior afinidade umas pelas outras do que pela superfície do adsorvente. As isotermas do tipo IV, caracteriza materiais mesoporosos. Possui um loop de histerese e sua posição determina o tamanho do poro do material, além de que, indica que quanto menor sua inclinação, mais

homogênea é a distribuição de poros. Isotermas tipo V são incomuns, está relacionada com a tipo III, em que a interação do adsorvente é fraca, mas é obtida em determinados materiais porosos. Por fim, as isotermas tipo VI representa a adsorção em multicamadas por etapas em um sistema não poroso. A altura do passo representa a formação de monocamada completa e para casos mais simples, permanecem constantes para duas ou três camadas adsorvidas (SING, 1982).

4.5.1 Isoterma de Langmuir

O modelo de isotermas de Langmuir considera que todas as forças que atuam no processo de adsorção são parecidas com as forças presentes em uma reação química e ainda, formando uma monocamada. Este modelo assume que cada sítio pode adsorver apenas uma molécula, que não existe interação entre as espécies adsorvidas e que os adsorvatos são adsorvidos em um número fixo de sítios bem definidos (FAUST e ALY, 1987; SINGH, et al., 2002). A equação do modelo de Langmuir é dada por:

$$q_e = \frac{q_{max} K C_e}{1 + K C_e} \quad (6)$$

A equação pode ser expressa de forma linear:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} K} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (7)$$

Onde,

C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L);

q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g);

K é a constante de afinidade de Langmuir (L/mg); e,

q_{max} é a capacidade máxima de adsorção do material (mg/g).

4.5.2 Isoterma de Freundlich

O modelo de isotermas de Freundlich considera que o processo de adsorção acontece em superfícies heterogêneas, com a aderência do adsorbato na superfície do adsorvente em multicamadas. Este modelo propõe que o número de sítios de adsorção é muito maior que o número de moléculas de soluto, sendo assim, acumuladas na superfície sem atingir saturação do adsorvente (NASSAR, 2010). A equação do modelo de Freundlich é dada por:

$$q_e = KC_e^{\frac{1}{n}} \quad (8)$$

A equação pode ser expressa de forma linear:

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \quad (9)$$

Onde,

q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g);

C_e é a concentração da solução no equilíbrio (mg/L);

K é a constante de Freundlich (L/g); e,

n é o expoente de Freundlich, adimensional.

O expoente de Freundlich n indica a heterogeneidade do adsorvente e tem influência na curva da isoterma. Quando n é menor que 1 a isoterma é considerada desfavorável, quando o n é equivalente a 1 a isoterma é linear, e quando n é maior que 1 é considerada favorável (JEPPU e CLEMENT, 2012).

4.6 ESTADO DA ARTE

Diante da busca incessante de proteger o meio ambiente com soluções mais baratas e eficientes, estudos com nanopartículas de diversos materiais vem sendo estudadas. Como neste estudo, outros vem estudando a eficiência de nanopartículas de óxido de ferro, como a hematita e a goetita, na remoção de poluentes presentes em efluentes. Mohammed, et al., (2017), estudaram a aplicação da nanopartículas de

goetita pura e de goetita funcionalizada na remoção de manganês. Os resultados se mostraram excelentes para a nanopartícula funcionalizada, onde a alteração na propriedade da textura causou um aumento acentuado na capacidade de adsorção (q_{max}), sendo este atingido igual a 76,3 mg/g em comparação com a goetita pura, que apresentou um q_{max} igual a 19,5 mg/g.

Outros estudos também obtiveram ótimos resultados na remoção de Pb^{2+} , com nanopartículas de óxido de ferro, como o de Liang, et al., (2018) que apresentaram a adsorção máxima do íon com a nanohemtatita, e o de Rahimi, et al., (2015), que utilizando nanopartículas de goetita obtiveram um valor experimental de remoção de chumbo de 98,26%.

Vários outros estudos estão sendo aplicados neste sentido, modificando metodologias e, conseqüentemente, encontrando melhores formas de aplicar e utilizar estes materiais, alguns outros exemplos estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Estudos publicados utilizando materiais de óxido de ferro na remoção de poluentes

Referência	Adsorvente	Poluente	Capacidade de Adsorção
JACOBSON E FAN (2018)	Goetita natural	Arsênio	6,204 mg/g
MOHAMMED, et al., (2017)	Goetita sintética e Goetita modificada	Manganês	19,5 mg/g e 76,3 mg/g
MA, et al., (2018)	Hematita sintética	Selênio	25,5 mg/g
JAIWAL, et al., (2013)	Goetita sintética	Cobre	357,14 mg/g
NASSAR (2010)	Óxidos de Ferro	Chumbo	36,0 mg/g
AMBASHTA e SILLANPÄÄ (2010)	Óxido de Ferro com sílica	Chumbo e Mercúrio	97,34% de Pb e 90% de Hg
HU, et al., (2007)	Óxido de ferro com NH_2	Cromo	83,3 mg/g
TAHAR, et al., (2017)	Magnetita	Cromo	12,5 mg/g
RAHIMI, et al., (2015)	Goetita/Quitosana	Chumbo	98,26%

LIANG, et al., (2018)	Bagaço de hematita (n-HBC)	Chumbo	16,57 mg/g
SHARAH e SHAHBAZI (2017)	Óxido de ferro modificado (MDA- Fe ₃ O ₄)	Chumbo	333,3 mg/g
AHMED, et al., (2013)	Óxido de ferro	Chumbo, Cromo e Cádmio	617,3 mg/g; 277 mg/g e 223,7 mg/g

Fonte: Autoria própria (2019).

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 OBTENÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

As nanopartículas de óxidos de ferro, hematita e goetita, utilizados no presente estudo foram obtidas da recuperação da drenagem ácida de minas, da Carbonífera Criciúma – SC, e cedidas pelo Laboratório de Estudos do meio Ambiente – LEMA/UFSC-SC. Estas partículas utilizadas nos experimentos não foram submetidas a nenhum outro processo de modificação. O nitrato de chumbo II utilizado é da marca Biotec Reagentes Analíticos.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

A caracterização das nanopartículas foi realizada através das Difração de Raios - X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Método BET (Brunauer, Emmet e Teller).

As análises de MEV e FTIR foram feitas na Central de Análises – DAQUI – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, *Campus* Pato Branco, e as de DRX e BET, no laboratório da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, em Porto Alegre.

Este conjunto de análises foi realizado para obter informações das nanopartículas utilizadas como adsorventes, como área superficial, composição e textura.

5.2.1 Difração de raios-X (DRX)

A difração de raios-X identifica as fases presentes em materiais policristalinos. Assim que os raios-X interagem com uma substância cristalina, forma-se um padrão de difração que então é analisado.

As medidas de difração de raios-X (DRX) foram realizadas utilizando um difratômetro Siemens modelo Crystalloflex D500 com tubo de Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) e monocromador de grafite no feixe difratado. A configuração geométrica de medida foi θ - 2θ em uma faixa angular de 10 a 80° em 2θ com incremento de 0,05 (passo) e tempo de 1s por passo.

5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) gerou informações quanto a características de textura e superfície de materiais sólidos. A técnica possibilitou investigar a superfície de amostras com magnificações da ordem de centenas de milhares de vezes (DEDAVID, et al., 2007). As imagens foram obtidas em um microscópio eletrônico Hitachi 3000, localizado na Central de Análises, na UTFPR, Campus Pato Branco.

5.2.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os principais componentes das amostras de nanohematita e nanogoetita foram identificados pela análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). O espectro foi registrado por um espectrofotômetro Perkin Elmer Frontier, localizado na Central de Análises, na UTFPR, Campus Pato Branco.

5.2.4 Área superficial, volume e distribuição do tamanho de poros (BET)

As isotermas de adsorção-dessorção foram realizadas com um aparelho Quantachrome Autosorb-1 para verificar a caracterização textural das amostras. A área de superfície aparente (S_{BET}) foi calculada usando a equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET) (BRUNAUER, et al., 1938). O volume de poros (V_{P}) foi avaliado pelo método BJH, volume cumulativo de poros de dessorção.

5.3 PREPARO DO EFLUENTE SINTÉTICO

O efluente sintético contendo Pb^{+2} foi preparado na concentração de $100mg.L^{-1}$.mg, a partir de uma solução de nitrato de chumbo II de $1000 mg.L^{-1}$. Optou-se por usar o nitrato de chumbo II ($Pb(NO_3)_2$), pois o ânion nitrato apresenta fraca afinidade, podendo ser adsorvidos somente por superfícies que são positivamente carregadas, sendo fracamente retidos na camada difusa (POZZA et al., 2007; HSU, 1989).

5.4 PONTO DE CARGA ZERO (pH_{PCZ})

Foi determinado o pH_{PCZ} para os dois adsorventes, hematita e goetita. O procedimento consistiu na transferência de 20 mg de cada adsorvente em 20 mL de solução aquosa de NaCl 0,1 mol/L, sob 12 diferentes condições de pH inicial (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12), ajustados com soluções de HCl ou NaOH 0,1 mol/L. Após 24 h de equilíbrio em *shaker* orbital, marca Logen LS 4500, sob agitação de 100 rpm, a 25 °C, as soluções foram filtradas e o pH final da solução anotado (DEOLIN, et al., 2013; CEROVIC, et al., 2007). Os valores de pH de todas as amostras foram monitorados utilizando um pHmetro de bancada e os testes foram realizados em triplicata.

5.5 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM CHAMA

A espectrometria de absorção atômica (AAS) é uma técnica espectroanalítica utilizada para determinações quantitativas de elementos baseada na absorção da radiação por átomos livres no estado gasoso. Entre os elementos que podem ser determinados estão os metais, semi-metais, tecidos, água, solo, sedimento e minérios. Os dois tipos de atomizadores mais usados em AAS são a chama e o forno de grafite. Utiliza-se a espectrometria de absorção atômica com chama para análises em concentrações da ordem de mg/L, enquanto que a espectrometria de absorção

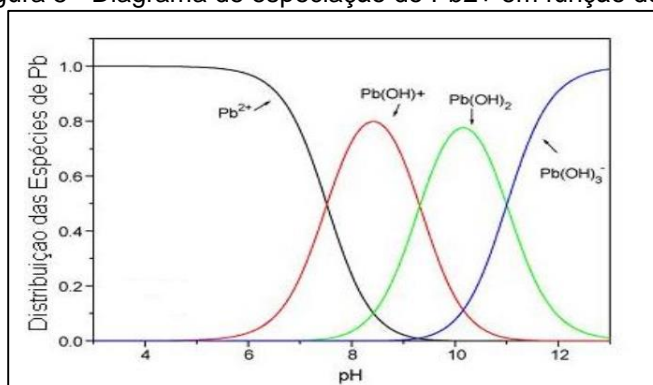
atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite é utilizada para determinações de baixas concentrações ($\mu\text{g/L}$) (AMORIM, et al., (2008).

No presente trabalho, as amostras contendo íons de chumbo foram analisadas por espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS) com o equipamento Perkin Elmer Pinaacle 900T, localizado na Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Pato Branco e Campus Curitiba.

5.6 DETERMINAÇÃO DO EFEITO DO pH

A determinação do efeito do pH para adsorção dos íons metálicos foi realizado transferindo 100 mL do efluente sintético, de concentração inicial de metais conhecida, para erlenmeyers com 0,25 g de nanohematita e nanogoetita sob cinco diferentes condições de pH (2, 3, 4, 5, e 6), ajustados com soluções de NaOH ou HCl 0,1 mol/L e deixado em equilíbrio em *shaker* orbital, marca Logen LS 4500, sob agitação constante a 100 rpm, por 24 horas. A avaliação foi realizada nesta faixa, pois segundo o diagrama de especiação da espécie chumbo, que é mostrado na Figura 13, a partir de pH 5, outras espécies como $\text{Pb}(\text{OH})^+$ começam a coexistir com a espécie Pb^{2+} e essas espécies podem formar precipitados (XU, et al., 2008).

Figura 5 - Diagrama de especiação do Pb^{2+} em função do pH



Fonte – XU, et al., (2008)

Ao final, as amostras foram filtradas e a quantidade de metais determinada por espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS), o pH onde a porcentagem de adsorção foi maior, foi considerado como pH ótimo.

Os valores de pH de todas as amostras foram monitorados utilizando um pHmetro de bancada e os testes foram realizados em triplicata.

5.7 ESTUDOS DE ADSORÇÃO

5.7.1 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção dos íons Pb^{2+} foi realizada em erlenmeyers contendo 100 mL do efluente sintético na concentração 100 mg/L, em pH ótimo, o qual foi obtido a partir do efeito do pH, em contato com 0,25 g dos adsorventes.

A cinética foi realizada em intervalos de tempo pré-determinados (5, 10, 15, 20, 40, 60, 180, 360, 480 e 1440 minutos), com agitação constante de 100 rpm e em triplicata. Assim que finalizado cada intervalo de tempo, as amostras foram filtradas e as concentrações de chumbo II determinadas por espectrometria de absorção atômica por chama. O mecanismo cinético que controla o processo de adsorção foi avaliado empregando-se os modelos de pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem.

5.7.2 Isotermas de adsorção

Nas análises de equilíbrio de adsorção dos íons Pb^{2+} foram utilizados erlenmeyers contendo 50 mL da solução de nitrato de chumbo em concentrações variadas (100 a 1000 mg/L), em pH ótimo e colocadas em contato com 0,25 g dos adsorventes por 24 horas, com agitação constante de 100 rpm em *shaker* orbital, marca Logen LS 4500. Após este período, as amostras foram filtradas e a quantidade de metais determinada por espectrometria de absorção atômica por chama. Os modelos de isoterma de Langmuir e de Freundlich foram testados para a interpretação dos dados de adsorção obtidos durante a análise.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

6.1.1 Difração de raios-X

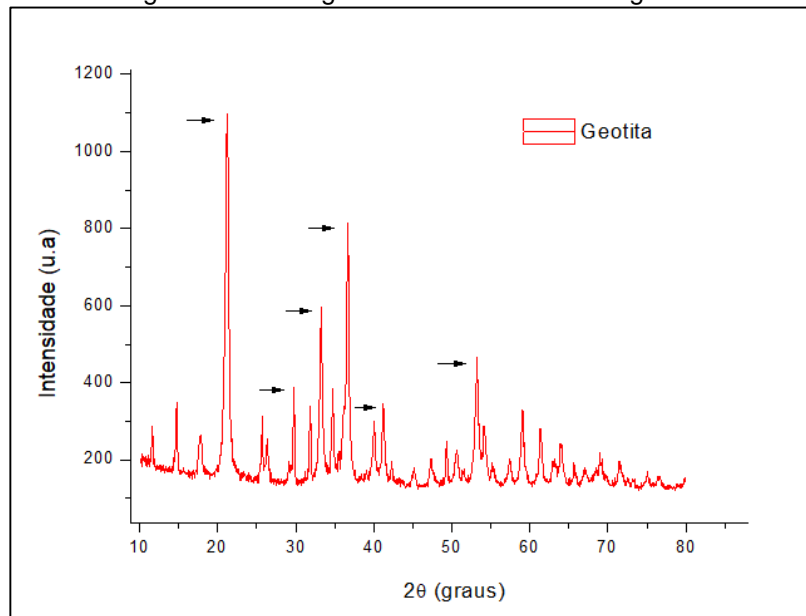
As nanopartículas de óxidos de ferro, goetita e hematita, foram analisadas por difração de raios-X e seus difratogramas são apresentados nas Figuras 6 e 7, respectivamente. Os cartões utilizados para a identificação das fases foram obtidos do banco de dados *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) -FIZ Karlsruhe–Alemanha, disponibilizado através da Base de Estruturas Cristalinas do Banco de Dados da CAPES.

Os difratogramas das amostras das nanopartículas de goetita, conforme apresentado na Figura 5, mostrou a posição dos picos de intensidade associados aos seus respectivos planos cristalográficos. Os maiores picos característicos da goetita e que foram observados neste estudo, estão nas posições de 21,25; 29,75; 31,85; 33,25; 36,65; 41,2; 53,2 e 59,15, que são parecidos ao encontrado por Jaiswal, et al., (2013), indicando que o material sintetizado são nanopartículas de goetita, mas ainda assim apresentam uma mistura de magnetita devido aos picos obtidos em 30, 37 e 18 graus. Os padrões de difração obtidos contêm as linhas de difração de goetita em um padrão típico, conforme apresenta Rong, et al., (2009) para goetita sintética.

Comparando-se os presentes dados com os dados da base ICSD-71810, visualiza-se uma pequena diferença em alguns picos, indicando que há a possibilidade da amostra de goetita conter traços de outros materiais, e sua fase é ortorrômbica (MOHAMMED, et al., 2017).

De acordo com Scaratti, et al., (2017), as fases que se apresentam próximos aos picos 17,8; 21,22; 33,24; 34,70; 36,65; 39,98; 41,17; 50,61; 53,24 e 59,02 são específicas para goetita. Três picos principais foram claramente observados, que são semelhantes ao padrão da goetita pura reportado na base de dados DRX Standard (JCPDS 29-0713), indicando que a amostra tem boa linidade cristalina (SCARATTI, et al., 2017).

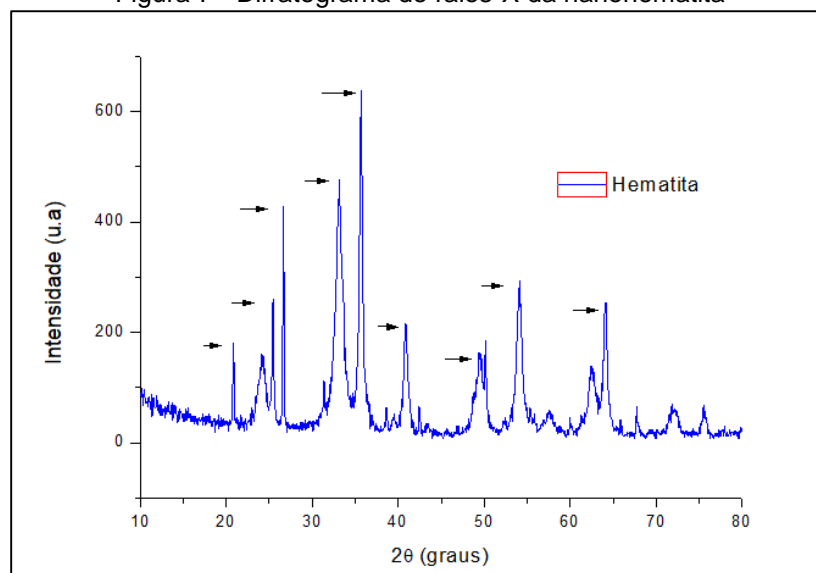
Figura 6 - Difratoograma de raios-X da nanogoetita



Fonte – Autoria própria (2019)

O difratograma das amostras das nanopartículas de hematita (Figura 7), mostraram os maiores picos nas posições 20,85; 24,15; 25,45; 26,65; 33,2; 35,7; 40,85; 50,15; 54,1; 62,5 e 64,1 que indicam a presença dos picos referentes a fase cristalina da hematita (YOUSEFI, et al., 2013).

Figura 7 - Difratoograma de raios-X da nanohematita



Fonte – Autoria própria (2019)

Os picos identificados referentes a hematita são 24,35; 33,27; 35,7; 40,93; 49,78; 54,09; 62,55 e 64,02 (JCPDS-01-089-0598) (Nogueira, et al., 2011). Assim como a goetita, na amostra de hematita pelos picos em 24, 33 e 36 graus, apresenta a presença de magnetita. A presença deste óxido de ferro pode ocorrer, pois as amostras foram recuperadas a partir do processo de DAM. Comparando-se os presentes dados com os dados da base ICSD-64599, visualiza-se uma pequena diferença em alguns picos, indicando que há a possibilidade da amostra de hematita conter traços de outros materiais.

Yousefi, et al., (2013), sintetizaram nanopartículas de óxido de ferro e obtiveram os principais picos similares a este trabalho. Madeira, et al., (2014) também observaram, em seu estudo de obtenção e avaliação da capacidade adsortiva de nanopartículas de óxido de ferro, pela análise de DRX, os picos cristalinos característicos de hematita, que assim como os dados de Yousefi, et al., (2013), são análogos ao presente estudo.

O diâmetro médio do cristalito para os óxidos de ferro pode ser obtido através da lei de Scherrer, dada pela equação 10, onde L é o diâmetro médio do cristalito, K é o fator de Scherrer (considerando-se 0,9), λ é o comprimento de onda dos raios-X ($1,5418 \text{ \AA}$), β é a largura à meia altura do pico de difração de maior intensidade e θ é o ângulo de difração de Bragg (SCARATTI, et al., 2017).

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (10)$$

O tamanho do cristalino encontrado para nanopartícula de goetita foi de 18,5 nm e o tamanho do cristalino para partícula de hematita foi 16,7 nm. Para goetita, Scaratti, et al., (2017) encontraram um tamanho do cristalito de 18 nm para goetita, e para hematita, Wang, et al., (1998), encontrou 33 nm. Flores, et al., (2012), encontraram para nanopartículas recuperadas da DAM, os tamanhos dos cristalitos de 14,5 e 12,1 nm, para goetita e hematita, respectivamente.

6.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

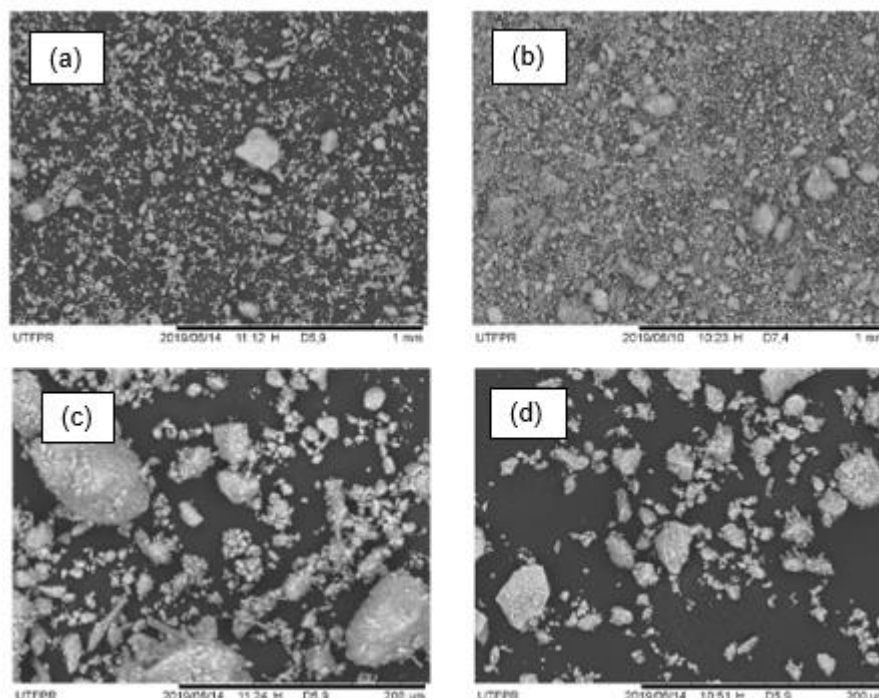
Técnicas de microscopia eletrônica de varredura são ferramentas ideais para determinar a morfologia superficial de materiais sólidos. A Figura 8 (a) e (b) mostra as

imagens de MEV da nanogoetita e da nanohematita em escala de 1 mm, respectivamente e, a Figura 8 (c) e (d) apresenta as imagens de MEV da nanogoetita e da nanohematita em escala de 200 μm .

As amostras apresentaram-se com formatos parecidos, partículas dispersas. Observa-se também, um aglomerado de partículas heterogêneas e irregulares, algumas mais finas e outras mais espessas e concentradas.

As partículas de goetita (Figura 8 (a) e (c)) apresentam hábito irregular e seu hábito cristalino pode ser associado aos arranjos bipiramidal rômbico, romboédrico e principalmente, ortorrômbico. O cristal de hematita (Figura 8 (b) e (d)) é hexagonal, e em seu complexo cristalino pode ser observado arranjos romboédricos e arranjos octaédricos. Yousefi, et al. (2013) encontraram, com as imagens de MEV, superfícies lisas e uniformes das partículas de óxido de ferro. Moreira, et al., (2017) observou em seu estudo, partículas, tanto da goetita quanto da hematita, aciculares, homogêneas e aglomeradas.

Figura 8 - Microscopia eletrônica de varredura das nanopartículas: (a) nanogoetita em escala de 1mm; (b) nanohematita em escala de 1mm; (c) nanogoetita em escala de 200 μm ; (d) nanohematita em escala de 200 μm



Fonte – autoria própria (2019)

Pode-se considerar que, em ambos os casos, as amostras apresentam feições granulares, com pequenos aglomerados de partículas com difícil identificação de sua morfologia. No entanto, deve-se considerar a contribuição de muitas partículas

com tamanhos diferentes. A pequena diferença de tamanho das partículas de hematita e goetita nas amostras poderia ser interpretada como sendo o resultado do menor ou maior grau de conversão de goetita à hematita, podendo então, afirmar que neste caso a morfologia da hematita é muito parecida de seu precursor, goetita.

Por fim, para um melhor resultado seria considerável o peneiramento das nanopartículas, tanto para aplicação nos testes de imagem quanto para os testes de adsorção, e ainda, para uma melhor visualização do tamanho das nanopartículas, tanto de goetita como de hematita, seria necessário um estudo por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), pois nesta técnica o feixe de elétrons atravessa a amostra, não somente faz uma varredura na superfície.

6.1.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

A Figura 9 e a Figura 10 apresentam os espectros de FTIR dos nanomateriais, goetita e hematita, respectivamente, à temperatura ambiente na região entre 4000 a 400 cm^{-1} .

As principais bandas analisadas no espectro da amostra de goetita (Figura 9) variam entre 500 a 1200 cm^{-1} e 3000 e 3500 cm^{-1} . A banda larga e com grande intensidade localizado na banda 3130 cm^{-1} , corresponde a hidroxila (O-H), indicando alongamento com vibração de goetita (JACOBSON e FAN, 2018).

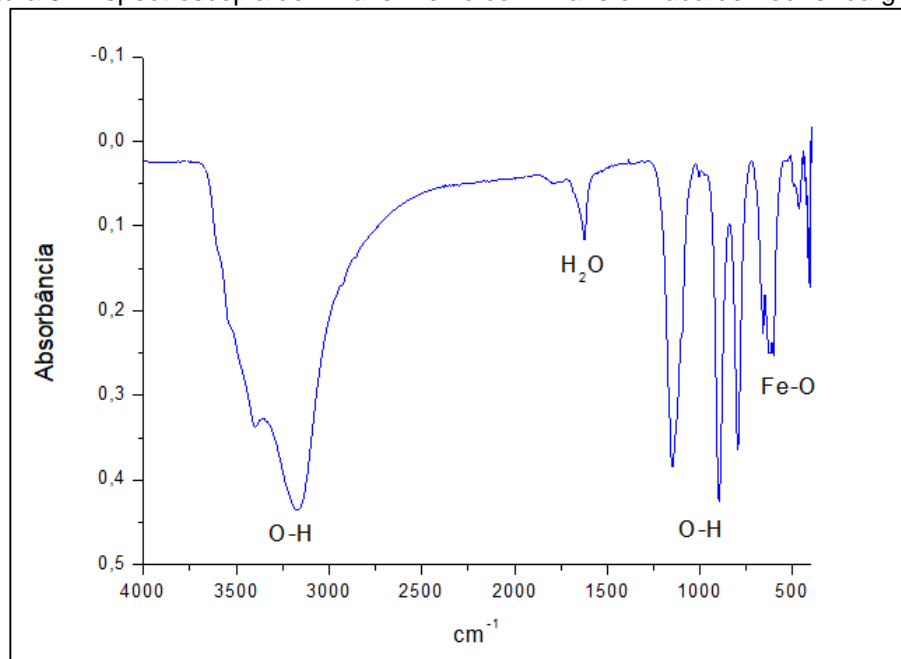
Segundo Cornnel e Schwertmann (2003), a banda em 3420 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento O-H de grupos hidroxilas superficiais de óxidos de ferro enquanto que o sinal em 3170 cm^{-1} refere-se ao estiramento de grupos O-H internos da estrutura da goetita. Mohamed, et al. (2017) encontraram com os espectros de FTIR do mineral goetita sintetizado uma faixa IR muito ampla a 3174 cm^{-1} , o que pode ser atribuído ao alongamento da vibração de moléculas de H_2O na superfície, assim como a leitura da goetita utilizada neste estudo.

A banda menor, a 1650 cm^{-1} pode ser atribuída à flexão de moléculas de água (JAISWAL, et al., 2013). O aumento nas intensidades das bandas 1130, 900 e 750 cm^{-1} são atribuídas aos grupos hidroxila (O-H) de goetita e foram encontradas também por Mohammed, et al, (2017) quando estudaram a goetita como material adsorvente de manganês.

As vibrações em 897 e 798 cm^{-1} estão relacionadas a deformação angular de O-H dentro do plano ($\delta\text{O-H}$) e fora dele ($\gamma\text{O-H}$), associadas a vibração em 625 cm^{-1} ,

Fe-O, e que são frequentemente utilizadas na identificação da fase goetita (JACOBSON e FAN, 2018; JAISWAL, et al., 2013).

Figura 9 - Espectroscopia do Infravermelho com Transformada de Fourier da goetita



Fonte – Autoria própria (2019)

A caracterização da hematita pela análise FTIR tem informações do sólido obtidas pela atividade de algumas vibrações de óxido de ferro (Fe-O) e hidroxila (O-H) frente a irradiação IR (LEOFANTI, 1997; WANG, et al., 1998).

As principais bandas analisadas no espectro da amostra de hematita (Figura 10) encontram-se entre 500 cm^{-1} e 690 cm^{-1} e são características de vibração simétrica das ligações Fe-O. Essa região refere-se às bandas de estiramento e deformação da ligação Fe-O e também, devido as vibrações do octaedro FeO_6 . Geralmente o pico aparece em bandas em torno de 630 cm^{-1} , porém essa vibração é fortemente influenciada pela morfologia e a cristalinidade do material (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003). As bandas atribuídas às vibrações Fe-O da hematita também foram observadas por Jezini (2015), que apresentou o espectro na região do infravermelho para amostras de óxido de ferro sintetizadas.

Essa faixa de banda, é atribuída também à presença de maghemita, porém as bandas atribuídas à hematita são mais evidentes, ou seja, a quantidade de hematita é superior. A presença da maghemita pode ocorrer pelo fato da hematita analisada ser recuperada da DAM, que possui outros óxidos na sua composição além

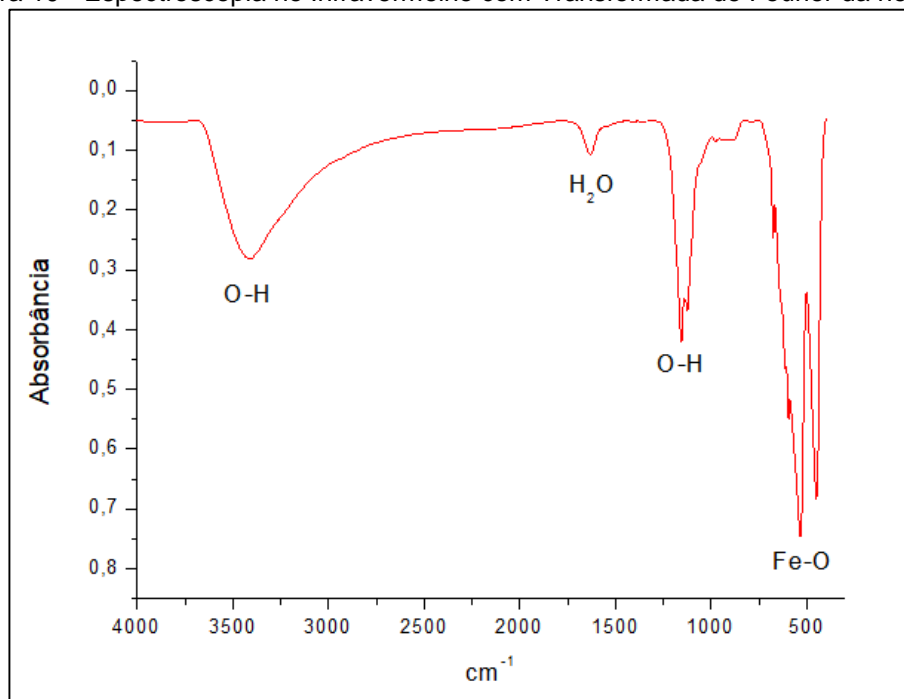
daqueles utilizados neste estudo, ou de impurezas (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003).

As bandas 1100 e 1200 cm^{-1} (Figura 10) são atribuídos às vibrações de O-H. Este pico também foi observado por Yousefi et al., (2013), que sintetizou e caracterizou nanopartículas de óxido de ferro.

A banda próxima a 1600 cm^{-1} indica a presença de O-H da água, sendo que ele é característico de vibrações atribuídas as deformações dos grupos hidroxila de moléculas de água no plano ($\delta\text{O-H}$) e fora dele ($\gamma\text{O-H}$) respectivamente. A presença desse pico em espectros de hematitas obtidas a partir da goetita, que é o caso desde estudo, tem sido associada a presença de O-H em excesso herdados do material precursor (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003).

A banda larga e ligeiramente intensa próxima região de 3200 cm^{-1} , refere-se à ligação O-H e corresponde a deformação $\delta\text{O-H}$ e estiramento $\gamma\text{O-H}$. O pico 3400 cm^{-1} indica a presença de O-H coordenados a dois e três átomos de ferro e, também, de grupos de O-H simples (YOUSEFI, et al., 2013; CORNELL e SCHWERTMANN, 2003).

Figura 10 - Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier da hematita



Fonte – Autoria própria (2019)

Percebe-se que as localizações das bandas para as amostras são semelhantes, indicando bandas características dos mesmos grupos funcionais, com

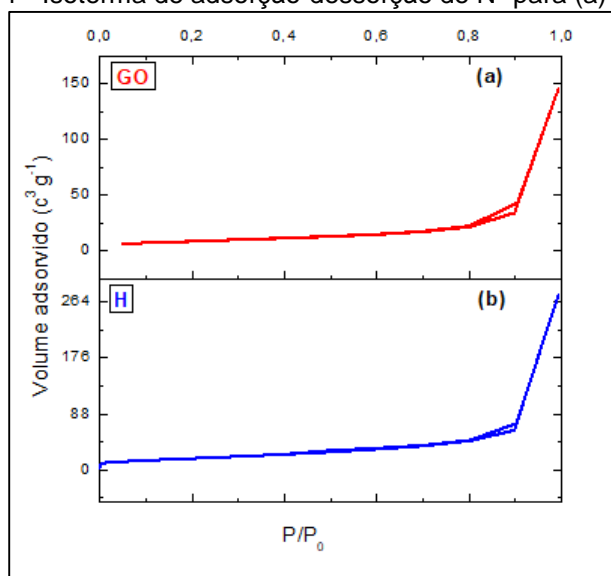
variação apenas em suas intensidades. Os grupos funcionais apresentados no FTIR estão em acordo com os dados presentes na literatura, os quais apresentam que as partículas de goetita são compostas principalmente por ferro, oxigênio e água e as partículas de hematita, compostas principalmente por ferro e oxigênio (OLIVEIRA, et al., 2013).

6.1.4 Área superficial, volume e distribuição do tamanho de poros

A Figura 10 mostra a isoterma de adsorção-dessorção de N_2 para a nanogoetita (GO) e nanohematita (H). As duas amostras exibem isotermas do tipo IV de acordo com a classificação da IUPAC (SING, 1982). O perfil da isoterma tipo IV indica que os mesoporos contribuem mais significativamente para a estrutura do poro, sendo que uma grande quantidade de N_2 foi adsorvida em $P/P_0 = 0,9$ (FLORES, et al., 2012). Isso sugere a presença de grandes mesoporos e que a adsorção é em monocamada, e a pequena histerese observada em altos valores de pressão relativa confirma esses perfis (ANDERSEN, et al., 2012; PRÉLOT, et al., 2003).

Em sua investigação, Jaiswal, et al., (2013) encontraram 64% de mesoporos e 36% de macroporos para hematita, sugerindo então, que o adsorvente é composto predominantemente por mesoporos. Já Jacobson e Fan (2018) encontraram, para goetita natural, uma estrutura de poros parecida, com predomínio de mesoporos.

Figura 11 - Isotherma de adsorção-dessorção de N_2 para (a) GO (b) H



A área superficial aparente (S_{BET}), o volume de poros (V_P) e o diâmetro médio dos poros para GO e H são apresentados na Tabela 3.

Tabela 4 - Área superficial aparente (S_{BET}), volume de poros (V_P) e diâmetro médio dos poros das amostras.

	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	V_p ($c^3 g^{-1}$)	Diâmetro médio dos poros (Å)
GO	58,6	0,41	282
H	66,8	0,43	255

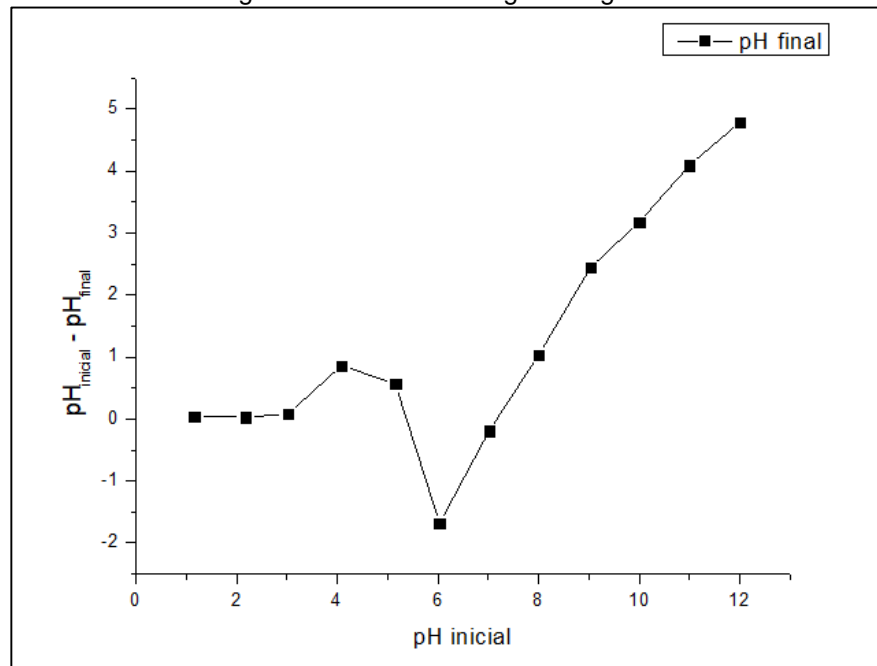
A diferença da S_{BET} de 58,6 para goetita e 66,8 $m^2.g^{-1}$ para hematita é atribuído à presença de mais microporos (LIU, et al., 2013). O diâmetro médio dos poros (Tabela 3) confirmou a predominância dos mesoporos que segundo IUPAC apresentam poros com tamanho entre 20-500 Å (NAMANE, et al., 2005). Houve um ligeiro aumento no V_p da H em relação à amostra de GO, o que está de acordo com o consequente aumento da área superficial.

6.2 PONTO DE CARGA ZERO (pH_{PCZ})

O parâmetro ponto de carga zero indica o valor de pH em que a superfície de um material possui carga neutra, ou seja, o número de cargas positivas e negativas é a mesma (DEOLIN, 2013; CEROVIC, et al., 2007).

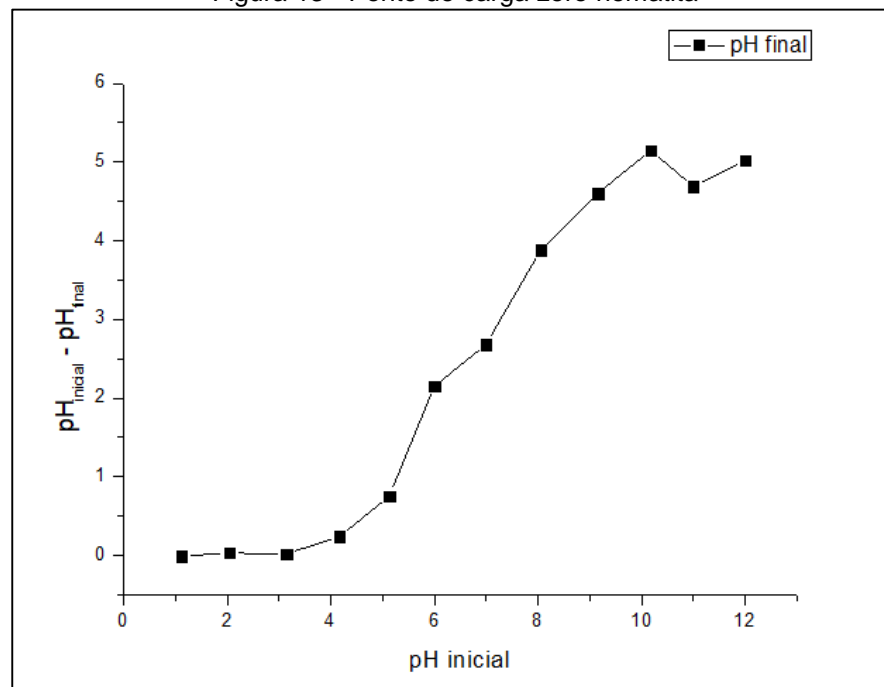
Na Figura 12 estão apresentados os valores de pH inicial e final obtidos para a nanopartícula de goetita e na Figura 13, os valores de pH inicial e final para hematita. Observa-se que para a goetita, o ponto que o material apresentou carga neutra – próximo a 0, ficou entre os valores de pH 1 e 3. Para hematita, o pH_{pcz} ficou entre 1 e 3,15. Shrimali, et al., (2016) estudando as características da goetita e hematita, encontraram os valores de ponto de carga zero para hematita em pH 6,2 e para goetita em pH 5.

Figura 12 - Ponto de carga zero goetita



Fonte – Autoria própria (2019)

Figura 13 - Ponto de carga zero hematita



Fonte – Autoria própria (2019)

6.3 DETERMINAÇÃO DO EFEITO DO pH

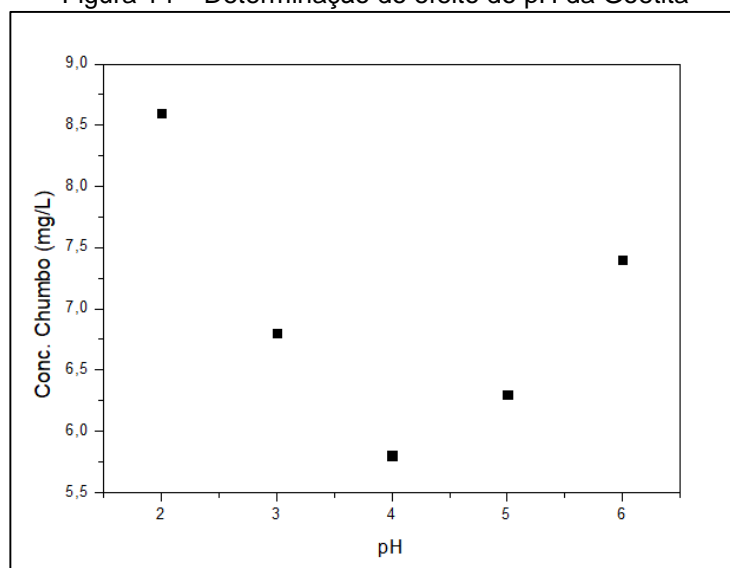
Soluções aquosas podem comportar-se de diferentes maneiras diante um determinado material adsorvente quando se varia o pH da solução. Neste sentido, procurou-se determinar o pH adequado para alcançar maior eficiência na adsorção do chumbo utilizando as nanopartículas de goetita e de hematita.

O estudo do efeito do pH da solução para remoção de chumbo do efluente sintético, foi realizado com uma dosagem de 0,25 g de nanogoetita para 100 mL de efluente, com agitação constante e com os valores de pH variando de 2 a 6.

Após 24 horas as amostras foram filtradas e a concentração de chumbo lida por espectrofotômetro de absorção atômica por chama. Logo, nas amostras que apresentavam a menor concentração, foi considerado o melhor pH, tanto para nanopartícula de goetita (Figura 14) como para nanopartícula de hematita (Figura 15).

A Figura 14 apresenta as concentrações finais em cada valor de pH para a nanogoetita. Observa-se que os valores, mesmo variando o pH, ficaram próximos. Para tanto, considerando o desvio-padrão das amostras, foi realizado o teste t de Student para testar a hipótese de haver ou não diferença significativa entre os valores de pH 4 e pH 5, com p-valor de 5%. Logo, de acordo com o teste, verificou-se que não havia diferença significativa entre os dois valores de pH, ou seja, a remoção de chumbo pelas nanopartículas de goetita, tanto o pH 4 quanto o pH 5, pode ser considerada a mesma.

Figura 14 – Determinação do efeito do pH da Goetita

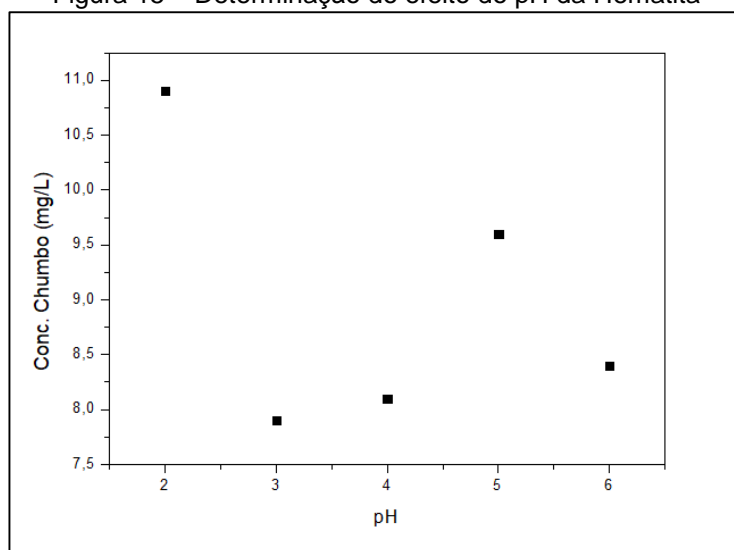


Fonte – Autoria própria (2019)

Porém, para dar continuidade as outras análises para complementar o estudo, considerou-se como o melhor valor de pH aquele que obteve a maior porcentagem de remoção - a menor leitura de concentração de chumbo presente ainda na amostra, sendo o pH 4, que apresentou uma concentração final de 5,8 mg/L (Figura 14).

O procedimento foi o mesmo com a nanohematita, logo nas amostras que apresentavam a menor concentração, foi considerado o melhor pH (Figura 15).

Figura 15 – Determinação do efeito do pH da Hematita



Fonte – Autoria própria (2019)

Da mesma forma, com esta partícula os pHs 3 e 4, apresentaram valores próximos considerando o desvio-padrão das amostras, então realizou-se o teste t para testar a hipótese de haver ou não diferença significativa entre os valores, com p-valor de 5%. De acordo com o teste, verificou-se que não havia diferença significativa entre os dois valores de pH, ou seja, a remoção de chumbo pelas nanopartículas de hematita, tanto o pH 3 quanto o pH 4, pode ser considerada a mesma.

Porém, considerou-se como pH ótimo aquele que obteve a maior porcentagem de remoção - a menor leitura de concentração de chumbo presente ainda na amostra, sendo este o pH 3, que teve uma concentração final na amostra de 7,9 mg/L (figura 15). Liang, et al., (2018) encontrou um pH ótimo próximo ao deste estudo, na faixa de 4,0 a 5,5 para remoção de íons de chumbo por nanohematita. Logo, pela determinação do efeito do pH da goetita, com o melhor valor igual a 4, a remoção dos íons de chumbo chegou aos 94%, e da hematita, com o pH 3, teve uma remoção de 92%;

Percebe-se que os valores de pH obtidos para as nanopartículas estão acima do ponto de carga zero, para ambos materiais adsorventes, anteriormente determinados. Quando um material sólido entra em contato com uma solução com pH abaixo do pH_{PCZ} , a superfície é carregada positivamente e um grande número de ânions é adsorvido para balancear as cargas positivas. Por outro lado, em soluções aquosas com um pH mais alto do que o ponto de carga zero, a superfície é carregada negativamente e adsorve, preferencialmente, cátions. Justificando então a alta remoção de chumbo verificada (DEOLIN, et al., 2013).

6.4 AJUSTES AOS MODELOS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO

Os dados provenientes do estudo do efeito do tempo sobre percentual de remoção de chumbo a partir de nanopartículas de hematita e goetita foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, sendo que os resultados obtidos para os parâmetros e coeficientes de determinação estão apresentados na Tabela 4.

Observa-se que nenhuma das nanopartículas apresentaram ajuste adequado ao modelo pseudo-primeira ordem, indicando que provavelmente não acontece a adsorção física nos processos.

Tabela 5 -Valores dos parâmetros obtidos nos ajustes da cinética da remoção de chumbo a partir de nanopartículas de goetita e hematita

	Pseudo 1ª ordem			Pseudo 2ª ordem		
	K_1	q_e	R^2	K_2	q_e	R^2
Hematita	0,596±0,057	36,63±0,170	0,53	0,083±0,008	36,98±0,084	0,92
Goetita	0,727±0,080	36,99±0,124	0,35	0,142±0,0215	37,21±0,075	0,83

Fonte: Autoria própria (2019).

O modelo cinético que melhor se ajusta aos modelos experimentais é o pseudo-segunda ordem, que para a goetita apresenta um ajuste de R^2 de 0,83, e para hematita um ajuste R^2 de 0,92, o qual prevê uma adsorção química, provavelmente em monocamada e indica que a velocidade de adsorção do metal pelos adsorventes foi dependente da concentração de íons nos adsorventes. O modelo pseudo-segunda

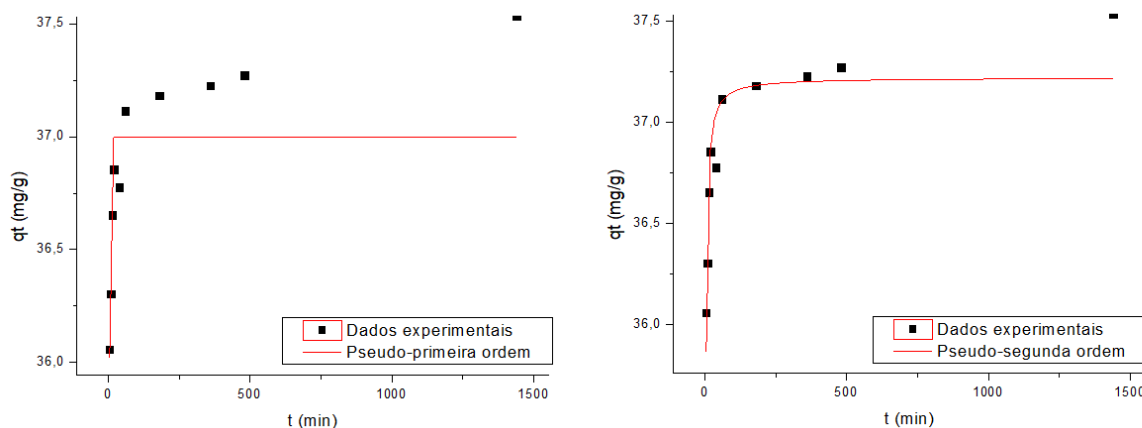
ordem foi o que também teve um melhor ajuste para Jaiswal, et al., (2013), que estudaram a goetita como adsorvente de Cu(II) e Cd(II). No entanto, para a nanopartícula de hematita, Rocha, et al., (2014), obtiveram um resultado diferente, apresentando que o melhor ajuste para seu estudo foi o pseudo-primeira ordem, porém, este resultado pode ser devido ao uso de dopantes que alteram a superfície utilizados nas nanopartículas.

Nota-se que o valor de q_e obtido para o efluente está de acordo com os dados encontrados na literatura, como é o caso dos estudos elaborados por Mohammed, et al, (2017), os quais encontraram um valor de q_e equivalente a 34,96 mg/g utilizando nanopartícula de goetita modificada para remover manganês.

O tempo de equilíbrio de adsorção nas nanopartículas, tanto para hematita quanto para goetita, foi de 500 min de adsorção, chegando a 92% de remoção dos íons de chumbo. Para as duas nanopartículas não foi verificada diferença significativa, com um p-valor de 5%, para a remoção de chumbo em uma faixa de tempo de 15 min a 1440 min de adsorção. A adsorção de íons de chumbo aumentou com o aumento do tempo de equilíbrio, porém possuindo altas taxas de remoção no início, que podem ser explicadas pelo fato de haver maior número de sítios disponíveis para adsorção (JAISWAL, et al., 2013).

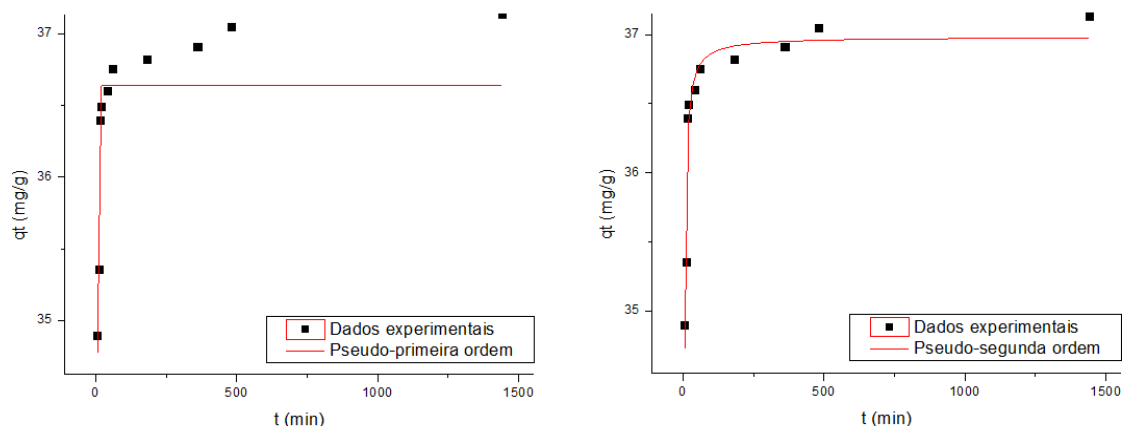
A comparação entre os dados obtidos e os ajustes para os modelos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda estão apresentados na Figura 16 para nanogoetita e Figura 17 para nanohematita.

Figura 16 - Ajustes cinéticos para os modelos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem obtidos na remoção de chumbo com a nanopartícula de goetita



Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 17 - Ajustes cinéticos para os modelos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem obtidos na remoção de chumbo com a nanopartícula de hematita



Fonte: Autoria própria (2019).

6.5 AJUSTE AOS MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Utiliza-se as isotermas de adsorção para descrever a relação de equilíbrio entre a quantidade de poluente presente na fase fluida e a quantidade adsorvida no material utilizado como adsorvente. No presente trabalho, a concentração do efluente, para obter as isotermas, variou de 100 a 1000 mg/L e os dados ajustados aos modelos de Freundlich e Langmuir. Os parâmetros obtidos para os ajustes de isotermas estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 6 - Valores dos parâmetros obtidos nos ajustes de isotermas de adsorção na remoção de chumbo a partir de nanopartículas de goetita e hematita

	Langmuir			Freundlich		
	K_L	q	R^2	K_F	n	R^2
Hematita	$0,016 \pm 0,029$	1061 ± 1635	0,68	$18,19 \pm 8,595$	$1,102 \pm 0,253$	0,67
Goetita	$2,971 \pm 0,050$	$649,58 \pm 1,103$	0,63	$7,722 \pm 4,547$	$0,674 \pm 0,137$	0,74

Fonte: Autoria própria (2019).

Observando o coeficiente R^2 , percebe-se que os dois ajustes indicaram valores baixos – quanto mais próximo de 1 melhor, indicando que os dados experimentais do presente trabalho não se encaixam nos ajustes dos modelos de Freundlich e Langmuir, logo, estes não representam bem os dados. Porém, a partir

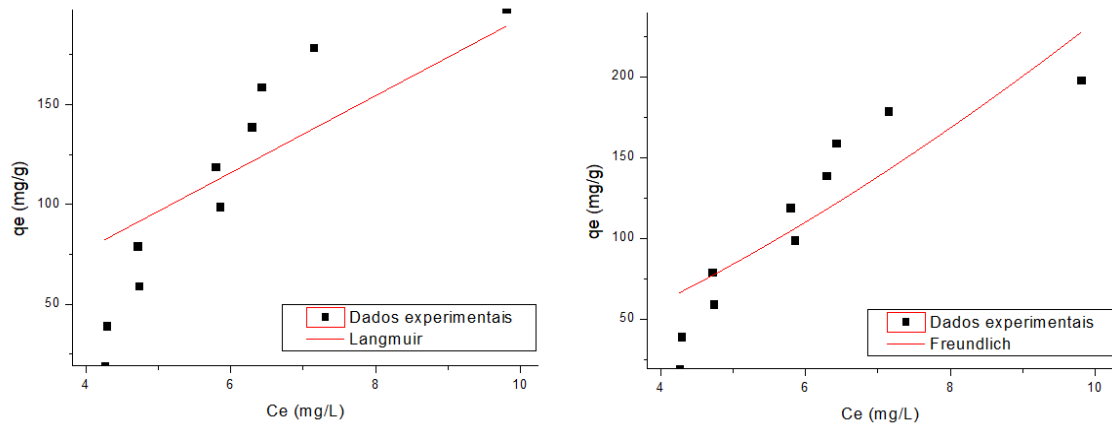
destes resultados, o modelo de Freundlich é melhor para a nanopartícula de goetita, e, para a nanopartícula de hematita, os dois modelos tiveram resultados praticamente iguais. Em seu estudo, utilizando a goetita como adsorvente de manganês, Mohammed, et al. (2017), obtiveram resultados diferentes ao apresentado para hematita, sendo que os ajustes para dos dois modelos foram parecidos e muito próximos a 1. Jacobson e Fan (2018) estudaram a remoção de arsênio de selênio pela goetita e o modelo que mais se adequou aos dados experimentais, mesmo com pouca diferença, foi o modelo de Langmuir.

O modelo de Langmuir pressupõe que a adsorção ocorre em locais homogêneos específicos no adsorvente e é usado com sucesso em muitos processos de adsorção em monocamada. Por outro lado, a isoterma de Freundlich descreve as energias heterogêneas da superfície por adsorção multicamada. Ainda, o modelo de isotermas de Freundlich propõe que o número de sítios de adsorção é muito maior que o número de moléculas de soluto, sendo assim, acumuladas na superfície sem atingir a saturação do adsorvente (NASSAR, 2010).

No entanto, estas conclusões não podem ser tomadas a partir dos modelos descritos e utilizados no presente estudo para os dados experimentais obtidos. Muitos fatores podem influenciar, como condições laboratoriais no momento das análises, soluções em discordância e utilização de equipamentos distintos que podem interferir na tomada de decisão e conseqüentemente nas condições de afinidade entre o poluente com o adsorvente.

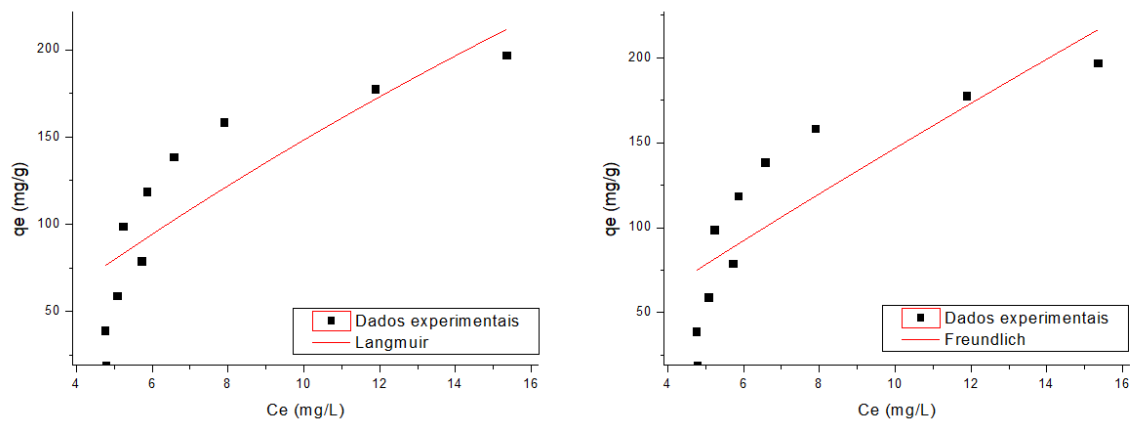
A comparação entre os dados obtidos e os ajustes para os modelos de Langmuir e Freundlich estão apresentados na Figura 18 para goetita e Figura 19 para hematita.

Figura 18 - Ajustes de isotermas para os modelos de Langmuir e Freundlich obtidos para remoção de chumbo a partir de nanopartícula de goetita



Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 19 - Ajustes de isotermas para os modelos de Langmuir e Freundlich obtidos para remoção de chumbo a partir de nanopartículas de hematita



Fonte: Autoria própria (2019).

7 CONCLUSÃO

A partir dos experimentos foi possível obter resultados consideráveis na remoção de íons de chumbo utilizando nanopartículas de óxidos de ferro através da adsorção, um método simples e de baixo custo. Embora que alguns resultados obtidos não foram satisfatórios, as amostras produzidas nesse trabalho apresentaram uma boa capacidade de adsorção de chumbo – observadas no estudo do efeito do pH, sendo possível alcançar uma remoção de mais de 90%. Neste caso, elas se configuram como bons materiais para serem empregados no tratamento terciário de efluentes por adsorção, porém algumas etapas e processos devem ser refeitos e melhorados, como por exemplo, como etapa inicial aplicar o peneiramento das partículas, influenciando assim em uma melhor caracterização e resultados mais efetivos como adsorventes.

Contudo, pelas análises realizadas:

- As nanopartículas possuem fases cristalinas associadas aos seus respectivos planos cristalográficos, apresentando predominantemente picos de intensidade característicos das suas fases;
- As nanopartículas apresentaram morfologia similares, de hábito irregular, feições granulares com pequenos aglomerados. A goetita apresenta arranjos ortorrômbicos predominantes e a hematita, arranjos romboédricos;
- As bandas visualizadas para ambas nanopartículas apresentaram os grupos funcionais característicos, indicando seus componentes principais. Algumas bandas de menor intensidade indicaram a presença de impurezas e outros componentes como a maghemita, mas as bandas atribuídas a hematita e goetita são bem mais evidentes;
- Pelo método BET, as duas nanopartículas apresentaram isotermas do tipo IV, indicando a presença de mesoporos e adsorção em monocamada, porém apresentando uma pequena histerese, indicando que ocorre também adsorção em multicamada;
- Pelo diâmetro médio dos poros, 28,2 nm para goetita e 25,5 nm para hematita, reafirma-se a presença de mesoporos segundo a IUPAC;

- A área superficial aparente da goetita apresentou um valor de $58,6 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e $66,8 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ para hematita;
- O ponto de carga zero para goetita e para hematita ficou entre 1 e 3;
- Na determinação do efeito do pH da goetita, o melhor valor foi igual a 4, com remoção de 94% dos íons de chumbo, e da hematita, o pH foi de 3, com remoção de 92%;
- O modelo pseudo-segunda ordem foi o que obteve um melhor ajuste aos dados experimentais de ambas nanopartículas, apresentando um coeficiente de correlação de 0,92 para hematita e 0,83 para goetita;
- O tempo de equilíbrio para ambas as nanopartículas foi de 500 min, apresentando altas taxas de remoção de chumbo no início pela alta quantidade de sítios disponíveis para adsorção;
- Quanto ao tempo, para as duas nanopartículas não foi verificada diferença significativa para a remoção de chumbo em uma faixa de tempo de 15 min a 1440 min de adsorção, alcançando aproximadamente 92% de remoção;
- Os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich não apresentaram bons ajustes aos dados experimentais;

8 PERSPECTIVAS FUTURAS

- Realizar novamente as análises das isotermas de adsorção e ajustar aos modelos de Langmuir e Freundlich;
- Realizar novos experimentos com as melhores condições encontradas no presente estudo com o efluente sintético;
- Realizar análises extras para melhor caracterização das nanopartículas, como Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Análise Termogravimétrica (TGA);
- Avaliar a toxicidade das nanopartículas;
- Aplicar as melhores condições encontradas com o efluente sintético em efluente real.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, Vol. 25, No. 6B, 1145-1154, 2002.
- AHMED, M. A.; ALI, S. M.; EL-DEK, S. I.; GALAL, A. Magnetite-hematite nanoparticles prepared by green methods for heavy metal ions removal from water. **Material Science and Engineering B**, 178, 2013, p.744-751.
- AKHTAR, N., IQBAL, J., IQBAL, M. Removal and recovery of nickel (II) from aqueous solution by loofa sponge-immobilized biomass of *Chlorella sorokiniana*: characterization studies, **Journal of Hazardous Materials**, B108, p. 85-94, 2004.
- ALVES, E. I. S.; TONANI, K. A. A.; NIKAIDO, M; CARDOSO, O. O.; TREVILATO, T. M. B.; SEGURA-MUÑOZ, S. I. Avaliação das concentrações de metais pesados em águas superficiais e sedimentos do Córrego Monte Alegre e afluentes, Ribeirão Preto, SP, Brasil. **Ambi-Agua**. Taubaté, v. 5, n. 3, p. 122-132, 2010.
- AMARAL, J. E.; KREBS, A. S. J. **Drenagem ácida da mineração de carvão e sua interrelação com metais pesados e recargas de aquíferos na bacia carbonífera do estado de Santa Catarina**. XVI Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, São Luís, MA, 2010.
- AMBASHTA R. D.; SILLANPÄÄ M. Water purification using magnetic assistance: a review. **Journal Hazard Mater**, 2010.
- AMORIM, F. A. C.; LOBO, I. P.; SANTOS, V. L. C. S.; FERREIRA, S. L. C. Espectrometria de absorção atômica: o caminho para determinações multi-elementares. **Química Nova**, vol.31, n.7, São Paulo, 2008.
- ANAWAR, H.M. **Sustainable rehabilitation of mining waste and acid mine drainage using geochemistry, mine type, mineralogy, texture, ore extraction and climate knowledge**. Journal of Environmental Management, 2015.
- ANDRADE, M. T.; VEADOR, M. A. R. V.; MENEZES, M. A. B.; ALÍPIO, V. C. **Análise da concentração de metais pesados no Rio Piracicaba, Minas Gerais**. XXX Encontro Nacional de Engenharia de Produção, São Carlos, SP, Brasil, 2010.

ANDERSEN, S. L. F.; FLORES, R. G.; MADEIRA, V. S.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M. Synthesis and characterization of acicular iron oxide particles obtained from acid mine drainage and their catalytic properties in toluene oxidation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 2012, 51, 767–774.

ANVISA. Resolução - RDC nº 42 de 29 de agosto de 2013. Dispõe sobre o Regulamento Técnico MERCOSUL sobre Limites Máximos de Contaminantes Inorgânicos em Alimentos. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF 30 de agosto de 2013.

ARAÚJO, J. A. de.; SOUZA, R. F. de. Aporte antropogênico de metais pesados em sedimentos de corrente de áreas de lixão, urbanizadas e agrícola, em Parelhas-RN, região semiárida do Brasil, **Geografia**, vol. 21, n.3, p. 5-22, 2012

ARAÚJO, M. H. P. O.; BARROS, E. B.; FREIRE, J. A. **Utilização de nanopartículas magnéticas na adsorção de metais pesados, uma revisão**. I Congresso internacional da diversidade do semiárido – CONIDIS, 2016.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 622 p.

BELÓ, A.; QUINAIA, S. P.; PLETSCH, A. L. Caracterização de sedimento superficial do Rio Jordão na região Centro-Sul do Estado do Paraná, Brasil. **Ambiente e água – an interdisciplinary Journal of Applied Science**, Taubaté, v. 5, n. 1, p. 134-144, 2010.

BEZERRA, P. S. S.; TAKIYAMA, L. R.; BEZERRA, W. B. **Complexação de íons de metais por matéria orgânica dissolvida: modelagem e aplicação em sistemas reais**. ACTA Amazônica, vol. 39(3), p. 639-648, 2009.

BRASIL. LEI Nº 6.938, DE 31 DE AGOSTO DE 1981. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. Disponível em:<
<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=313>>. Acesso em: 15 jan 2019.

BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; DEMING, W. E.; TELLER, E. Theory of the Van der Waals adsorption of gases. *Journal of the American Chemical Society*, 1940, 6, 21723-1732.

BULUT, Y; AYDIN, H. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. **Desalination**, v. 194, p. 259–267, 2006.

BURAKOV, A. E.; GALUNIN, E. V.; BURAKOVA, I. V.; KUCHEROVA, A. E.; AGARWAL, S. TKACHEV, A. G.; GUPTA, V. K. Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 2018, 702 – 712.

BWAPWA, J. K.; JAIYEOLA, A. T., CHETTY, R. Biorremediation os acid mine drainage using algae strains: A review. **South African Journal of Chemical Engineering**, vol. 24, p. 62-70, 2017.

CETESB. Chumbo e seus compostos. **Ficha de Informação Toxicológica**. São Paulo, 2012.

CEROVIC, L. S.; MILONJIC, S. K.; TODOROVIC, M. B.; TRTANJ, M. I.; POGOZHEV, Y. S.; BLAGOVESCHENSKII, Y.; LEVASHOV, E. A. Point of zero charge of different carbides. **Colloides and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 297, p. 1-6, 2007.

CONAMA. 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. Disponível em: < <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 10 jun. 2019.

CORNELL, PR. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides: structure, properties, reactions, ocurrences and uses**. Second ed. VCH, Weinheim, 2003.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I. MACHADO, G. **Miscroscopia eletrônica de varredura**: Aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DEOLIN, M. H. S.; FAGNANI, H. M. C.; ARROYO, P. A.; BARROS, M. A. S. D. **Obtenção do ponto de carga zero de materiais adsorventes**. VIII EPCC – Encontro Internacional de Produção Científica, Maringá, PR, 2013.

FAUST, S. D.; ALY, O. M. **Adsorption processes for water treatment**. Boston, MA: Butterworths, 1987.

FLORES, R. G.; ANDERSEN, S. L. F.; MAIA, L. K. K.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M. Recovery of iron oxides from acid mine drainage and their application as adsorbent or catalyst. **Journal of Environmental Management**, 2012, 111, 53-60.

FOUST, A. S.; WENZEL, A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEM, L. B. **Princípios das Operações Unitárias**. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos, 2ª Edição, 1982.

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management**, vol. 92, p. 407-418, 2011.

GEREMIAS, R.; LAUS, R.; FÁVERE, V. T.; PEDROSA, R. C. Adsorção de íons de Cu (II), Mn (II), Zn (II) e Fe (III), utilizando rejeito de mineração de carvão como adsorvente. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais** – Número 25. 2012.

GILES, C. H.; MACEWANTS, T. H.; NAKHWA, N.; SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and measurement of specific areas of solids. **Journal of the Chemical Society**, p.3973-3993, 1960.

GOMES, M. V. T.; SATO, Y. Avaliação da contaminação por metais pesados em peixes do Rio São Francisco à jusante da represa de Três Marias, Minas Gerais, Brasil. **Revista Saúde e Ambiente**, v. 6, n. 1, p. 24-30, 2011.

GUPTA, V. K.; ALI, I., Adsorbents for water treatment: Development of low-cost alternatives to carbon, **Encyclopedia of Surface and Colloid Science**, 2nd ed., Taylor & Francis: New York, p. 149 – 184, 2006.

HAN, Y., YOUM, S., OH, C., CHO, Y., AHN, J.S., 2015. **Geochemical and ecotoxicological characteristics of stream water and its sediments affected by acid mine drainage**. Catena, 2015.

HSU, P.H. Aluminum hydroxides and oxyhydroxides. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. **Minerals in soil environments**. Madison: Soil Science Society of America, 1989. p.331-378.

HU, J.; LO, M. C. I.; CHEN, G. H. Performance and mechanism of chromate(VI) adsorption by δ -FeOOH-coated maghemite (γ -Fe₂O₃) nanoparticles. **Sep Purif Technol**, 2007.

HUA, M. et al. Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 211-212, p. 317-331, 2012.

JACOBSON, A. T.; FAN, M. Evaluation of natural goethite on the removal of arsenate and selenite from water. **J. Environ. Sci.**, 2018.

JAISWAL, A.; BANERJEE, S.; MANI, R.; CHATTOPADHYAYA, M. C. Synthesis, characterization and application of goethite mineral as an adsorbent. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 2013, 281-289.

JEPPU, G. J.; CLEMENT, T. P. A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects **Journal of Contaminant Hydrology** 129–130, p. 46–53, 2012.

JEZINI, V. S. **Síntese e Caracterização de Óxido de Ferro e do Compósito Óxido de Ferro/Óxido de Grafeno Reduzido para Aplicações em Supercapacitores**. 2015. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharias de Materiais) – Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2015.

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**, vol. 37, p. 1805 – 1825, 2014.

KEFENI, K. K.; MSAGATI, T. A. M.; MAMBA, B. B. Acid mine drainage: Prevention, treatment options, and resource recovery: A review. **Journal of Cleaner Production**, 2017.

KOBIELSKA, P. A.; HOWARTH, A. J.; FARHA, O. K.; NAYAK, S. Metal-organic frameworks for heavy metal removal from water. **Coordination Chemistry Reviews**, 2018, 92-107.

LAWRENCE, M. A. M.; DAVIES, N. A.; EDWARDS, P. A.; TAYLOR, M. G.; SIMKISS, K. Can adsorption isotherms predict sediment bioavailability?. **Chemosphere** 41, 1091-1100, 2000.

LEOFANTI, G., et al. Catalyst characterization: characterization techniques, **Catal. Today**, v.34, n.3-4, p.307-327, 1997.

LIANG, M.; WANG, D.; ZHU, Y.; ZHU, Z.; LI, Y.; Huang, C. P. Nano-hematite bagasse composite (n-HBC) for the removal of Pb(II) from dilute aqueous solutions. **Journal of Water Process Engineering** 21 (2018) 69–76

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

LUPTAKOVA, A.; UBALDINI, S.; FORNARI, P.; MACINGOVA, E. Physical-chemical and biological-chemical methods for treatment of acid mine drainage. **Chemical Engineering Transactions**. Vol. 28, 2012.

MA, Z.; SHAN, C.; LIANG, J.; TONG, M. Efficient adsorption of Selenium (IV) from water by hematite modified magnetic nanoparticles. **Chemosphere** 193, 2018.

MADEIRA, V. S.; BAPTISTELLA, A. M. S.; ARAÚJO, A. A. **Obtenção de nanopartículas de óxidos de ferro (goetita e hematita) e avaliação de suas propriedades adsorptivas**. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Florianópolis, SC, 2014.

MALEKI, A.; HAYATU, 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**, 2016.

MOHAMMED, R.; EL-MAGHRABI, H. H.; YOUNES, A. A.; FARAG, A. B.; MIKHAIL, S.; RIAD, M. SDS-goethite adsorbent material preparation, structural characterization and the kinetics of the manganese adsorption. **Journal of Molecular Liquids**, 231, p.499-508, 2017.

MORAES, D. S. L.; JORDÃO, B. Q. Degradação de recursos hídricos e seus efeitos sobre a saúde humana. **Revista Saúde Pública**, v. 36, n. 3, p. 370-374, 2002.

MOREIRA, F.M.S.; SIQUEIRA, J.O. **Microbiologia e bioquímica do solo**. 2ª ed. Lavras: Editora UFLA, 2006. 729p.

MOREIRA, R. F. P. M.; VANDRESEN, S.; LUIZ, D. L.; JOSÉ, H. J.; PUMA, G. L. Adsorption of arsenate, phosphate and humic acids onto acicular goethite nanoparticles recovered from acid mine drainage. **Journal of Environmental Chemical Engineering** 5, 2017, 652-659.

NAMANE, A.; MEKARZIA, A.; BENRACHEDI, K.; BELHANECHÉ-BENSEMRA, N.; HELLAL, A. Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with $ZnCl_2$ and H_3PO_4 . **Journal of Hazardous Materials**, 2005, 119, 189-194.

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, 2014.

NASSAR, N. N. Rapid removal and recovery of Pb(II) from wastewater by magnetic nanoadsorbents. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 184, p. 538-546, 2010.

NOGUEIRA, F.G.E.; LOPES, J. H.; SILVA, A. C.; LAGO, R. M.; FABRIS J. M.; OLIVEIRA, L.. Catalysts based on Clay and iron oxide for oxidation of toluene. **Applied Clay Science**, v. 51, p. 385-389, 2011.

OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações e processos catalíticos: uma revisão. **Química Nova**, vol. 36, no.1, São Paulo, 2013.

ÖZACAR, M.; SENGIL I. A. Adsorption of metal complex dyes from aqueous solution by pine sawdust. **Bioresour Technol.** 2005.

PEREIRA, F. O. P.; SANTOS, L; SANCHES FILHO, P. J. Avaliação da contaminação ambiental por metais pesados, através da análise de peixes coletados da Lagoa Mangueira – RS. **Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais**, v.10, n. 1, 2019.

POZZA, A. A. A.; CURI, N.; COSTA, E. T. S.; GUIMARÃES, L. R.; MARQUES, J. J. G. S. M.; MOTTA, P. E. F. Retenção e dessorção competitivas de ânions inorgânicos em gibbsita natural de solo. **Pesquisa agropecuária brasileira**, Brasília, v.42, n.11, p.1627-1633, nov. 2007.

PRÉLOT, B.; VILLIÉRAS, F.; PELLETIER, M.; GERARD. G.; GABORIAUD. F.; EHRHARDT, J-J.; PERRONE, J.; FEDOROFF, M.; JEANJEAN, J.; LEFÈVRE, G.; MAZEROLLES, L.; PASTOL, J-L.; ROUCHAUD, J-C.; LINDECKER, C. Morphology and surface heterogeneities in synthetic goethites. **Journal of Colloid and Interface Science**, 2003, 261, 244-254.

PRIMO, D. C.; MENIZES, R. S. C.; SILVA, T. O. Substâncias húmicas na matéria orgânica do solo: uma revisão de técnicas analíticas e estudos no nordeste brasileiro. **Scientia Plena**, vol. 7, num. 5, 2011.

RABELO, D. S.; SALVI, J. S. Viabilidade de eichhornia crassipes (aguapé) como alternativa para filtração de água em Ji-Paraná/RO. **South American Journal of basic education technical and technological**, v. 5, n. 1, 2018.

REDDY, D. H. K.; LEE, S. Application of magnetic chitosan composites for the removal of toxic metal and dyes from aqueous solutions. **Advances in Colloid and Interface Science**, vol. 201-202, p. 68 – 93, 2013.

RAHIMI, S.; MOATTARI, R. M.; RAJABI, L.; DERAKHSHAN, A.A. Optimization of lead removal from aqueous solution using goethite/chitosan nanocomposite by response surface methodology **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects** 484, 2015, 216–225.

RAU, I.; MEGHEA, A.; PELEANU, I. Modelling the arsenic (V) and (III) adsorption. **Czechoslovak Journal of Physics** 53, 549–556, 2003.

ROCHA, V.M. S.; PEREIRA M. G.; TELES L.R.; SOUZA M.O. G. Effect of copper on the photocatalytic activity of semiconductor-based titanium dioxide (anatase) and hematite (α -Fe₂O₃). **Mat. Sci. Eng. B** 185 13–20 (2014).

RODRIGUES, G. Z. P.; MACHADO, A. B.; GEHLEN, G. Influência de metais no comportamento reprodutivo de peixes, revisão bibliográfica. **Revista Geama**, 2019.

RONG, S.; YONGFENG, J; CHENGZHI, W. Competitive and cooperative adsorption of arsenate and citrate on goethite, **J. Environ. Sci.**, 2009.

ROSA, C. M.; CASTILHOS, R. M. V. VAHL, L. C.; CASTILHOS, D. D.; PINTO, L. F. S.; OLIVEIRA, E. S.; LEAL, O. A. **Efeito das substâncias húmicas na cinética de absorção de potássio, crescimento de plantas e concentração de nutrientes em *Phaseolus vulgaris* L.** R. Bras. Ci. Solo, 33:959-967, 2009.

SCARATTI, G.; RAUEN, T. G.; BALDISSARELLI, V. Z.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M. Residue-based iron oxide catalyst for the degradation of simulated petrochemical wastewater via heterogeneous photo-Fenton process. **Environmental Technology**, 1479-487X, 2017.

SCHOENHALS, M.; OLIVEIRA, V.A.; FOLLADOR, F.A.C. Remoção de chumbo de efluente de indústria recicladora de baterias automotivas pela macrófita aquática *Eichhornia crassipes*. Engenharia Ambiental - Espírito Santo do Pinhal, v. 6, n. 2, p. 055-072, 2009.

SHARAH, F.; SHAHBAZI, A. Melamine-based dendrimer amine-modified magnetic nanoparticles as an eficiente Pb(II) adsorbent for wastewater treatment: Adsorption optimization by response surface methodology. **Chemosphere**, (2017).

SILVA, M. F.; PINEDA, E. A. G.; BERGAMASCO, R. Aplicação de óxidos de ferro nanoestruturados como adsorventes e fotocatalisadores na remoção de poluentes de águas residuárias. **Química Nova**, vol. 38, no.3, São Paulo, 2015.

SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity – Interneccional Union os Pure and Apllied Chemistry. **Pure e Appl. Chem.**, vol.54, no.11, pp.2201-2218, 1982.

SINGH, N., GUPTA, S.K. Adsorption of heavy metals: a review. **Internacional Journal Innovative Research in Science Engineering and Technology**, vol. 5, 2016, 2267–2281.

SINGH, K. P.; MOHAN, D.. TANDON, G. S.; GUPTA, G. S. D. Vapor-Phase adsorption of hexane and benzene on activated carbono fabric cloth: equilibrium and Rate Studies. **Ind. Eng. Chem. Res.** V. 41, p. 2480-2486, 2002.

SHRIMALI, K.; JIN, J.; HASSAS, B. V.; WANG, X.; MILLER, J. D. The surface state of hematite and its wetting characteristics. **Journal of Colloid and Interface Science**, 477 (2016) 16–24.

TAHAR, L. B.; OUESLATI, M. H.; ABUALREISH, M. J. A. Synthesis of magnetite derivatives nanoparticles and their application for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, 2017.

TURIEL, E., PEREZ-CONDE, C., MARTIN-ESTEBAN, A. Assessment of the crossreactivity and binding sites characterisation of a propazine-imprinted polymer using the Langmuir-Freundlich isotherm. **The Analyst** **128** (2), 137–141, 2003.

WANG, Y.; MURAMATSU, A.; SUGIMOTO, T. FTIR analysis os well-defined α -Fe₂O₃ particles. **Colloids Surf. A**, v.134, n.3, p.281-297, 1998.

WEILER, J.; AMARAL FILHO, J. R.; SCHNEIDER, I. A. H. Processamento de rejeito de carvão visando a redução de custos no tratamento da drenagem ácida de minas – estudo de caso na Região Carbonífera de Santa Catarina. **Eng. Sanit. Ambient.**, vol 21, no. 2, Rio de Janeiro, 2016.

XU, D.; TAN, X.; CHEN, C.; WANG, X. Removal of Pb(II) from aqueous solution by oxidized multiwalled carbon nanotubes. **Journal of Hazardous Materials** 154, 2008, 407-416.

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**, vol. 424, p. 1-10, 2012.

YAGUB, M. T. et al. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, vol. 209, p. 172-184, 2012.

YAO, S. Extended and improved Langmuir equation for correlating adsorption equilibrium data. *Separation and Purification Technology* 19, P. 237–242, 2000.

YOUSEFI, T.; GOLIKAND, A. N.; MASHHADIZADEH, M. H. Synthesis of iron oxide nanoparticles at low bath temperature: Characterization and energy storage studies. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 16, p. 1837 – 1841, 2013.