



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

ANDRÉ DE ANDRADE AIRES FERREIRA LIMA

Emprego de bentonita funcionalizada com nanopartículas de magnetita sintetizadas a partir de lama de mineração para a remoção de ferro e manganês da água

ANDRÉ DE ANDRADE AIRES FERREIRA LIMA

Emprego de bentonita funcionalizada com nanopartículas de magnetita sintetizadas a partir de lama de mineração para a remoção de ferro e manganês da água

Tese de doutorado apresentada ao programa de pós-graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina como requisito parcial para obtenção do título de doutor em química inorgânica.

Orientadora: Prof^a.Dr^a.Maria Josefa Santos Yabe

Londrina

2022

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

L732e Lima, André de Andrade Aires Ferreira.
Emprego de bentonita funcionalizada com nanopartículas de magnetita sintetizadas a partir de lama de mineração para a remoção de ferro e manganês da água / André de Andrade Aires Ferreira Lima. - Londrina, 2022. 112 f.

Orientador: Maria Josefa Santos Yabe.
Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2022.
Inclui bibliografia.

1. Nanomateriais - Tese. 2. Lama de mineração - Tese. 3. Sorção e dessorção - Tese. 4. Ferro e Manganês - Tese. I. Yabe, Maria Josefa Santos. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 54

ANDRÉ DE ANDRADE AIRES FERREIRA LIMA

Emprego de bentonita funcionalizada com nanopartículas de magnetita sintetizadas a partir de lama de mineração para a remoção de ferro e manganês da água

Tese de doutorado apresentada ao programa de pós-graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina como requisito parcial para obtenção do título de doutor em química inorgânica.

BANCA EXAMINADORA

Prof^a.Dr^a.Maria Josefa Santos Yabe
Departamento de Química/UEL: Londrina-PR
(Orientadora)

Prof.Dr.Odair Pastor Ferreira
Departamento de Química/UEL: Londrina-PR

Prof.Dr.Lucio César de Almeida
Departamento de Química/UEL: Londrina-PR

Prof.Dr^a.Márcia Cristina Bisinoti
Departamento de Química/UNESP: São José do Rio
preto - SP

Prof.Dr.Alexandre Urbano
Departamento de Física/UEL: Londrina-PR

Londrina, 14 de dezembro de 2022.

Dedicatória

À minha amada mãe, Odila

Agradecimentos

- À professora Dr^a Maria Josefa por sua orientação, suporte e todos os ensinamentos durante as etapas de pós-graduação e graduação;
- Ao estagiário de IC Rafael Cavina e à doutoranda Juliana Quirino pela grande ajuda no desenvolvimento experimental desta tese;
- Aos meus colegas de laboratório do LEEIMA por todos esses anos de convivência, e pela união de nosso grupo;
- À Universidade Estadual de Londrina, por minha formação acadêmica até agora e ao programa de pós-graduação em Química;
- Aos coordenadores e técnicos dos laboratórios LAPA, DIA, ESPEC, LARX da UEL e ao laboratório de microscopia eletrônica de alta resolução da Unesp-Araraquara;
- À Capes pelo suporte financeiro da bolsa de estudos;
- À minha família pelo apoio, amor e carinho, que foram fundamentais para a minha caminhada até aqui, principalmente aos meus pais Odila e Ariberto e ao meu irmão Fábio;
- À minha namorada Priscila por seu companheirismo, amor e paciência;
- Aos meus amigos Andrei Drummond, Bruno Sacco, Rafael Segato e Lycio Watanabe.

LIMA, A.A.F. **Emprego de bentonita funcionalizada com nanopartículas de magnetita sintetizadas a partir de lama de mineração para a remoção de ferro e manganês da água.** Número total de folhas (112). Tese de doutorado em química inorgânica- Universidade Estadual de Londrina, LONDRINA, 2022.

RESUMO

Nanopartículas de magnetita foram sintetizadas a partir da lama de mineração (Mag-NPR) pelo método de co-precipitação com hidróxido de amônio. O material Mag-NPR foi utilizado para revestimento em bentonita (B-Mag) para a remoção de ferro e manganês da água. Mag-NPR e B-Mag foram caracterizados por técnicas como difração de raios-X, infravermelho, fisissorção em nitrogênio e microscopia de varredura eletrônica. Observou-se semelhança estrutural de ambos os materiais com os padrões descritos pela literatura. A capacidade máxima de sorção de B-Mag foi consideravelmente maior quando comparada à bentonita pura na remoção dos íons Fe(II), Fe(III) e Mn(II), bem como na sorção competitiva em amostras de água superficial da bacia do Rio Doce. Observa-se uma certa especificidade de B-Mag em sorver os íons Fe e Mn, com eficácia praticamente acima de 90% na remoção de íons metálicos em água natural, estabelecendo viabilidade para aplicação em sistemas de tratamento de água. Embora o custo estimado de B-Mag nas condições dadas para sistemas de tratamento de água tenha sido muito baixo (US\$:1,73/ habitante.mês em novembro de 2022) e a produção de B-Mag possa ser economicamente viável, uma estimativa de custos deve ser dedicada a cada unidade de tratamento em questão. As novas propriedades magnéticas tornam B-Mag um material reutilizável, facilmente separado da solução aquosa, além de remover cor, cheiro e turbidez durante a remoção de íons Fe e Mn da água em tratamento. Portanto, B-Mag sintetizado é considerado um material de grande potencial tecnológico.

Palavras-chave: Nanopartículas magnéticas, magnetismo, sorção, remoção de metais, mobilização, resíduo de mineração

LIMA, A.A.F. **Employment of bentonite functionalized by magnetite nanoparticles synthesized from Southeastern Brazilian mining waste to remove Fe and Mn ions from water.** Pages (112).- Universidade Estadual de Londrina, LONDRINA, 2022.

ABSTRACT

Magnetite nanoparticles were synthesized from mining sludge (Mag-NPR) by coprecipitation with ammonium hydroxide. The Mag-NPR material was used to coat bentonite (B-Mag) to remove iron and manganese from freshwater. Mag-NPR and B-Mag were characterized by techniques such as X-ray diffraction, infrared, nitrogen physisorption, and scanning electron microscopy. Both materials had a structural similarity with the patterns described in the literature. The maximum sorption capacity of B-Mag was considerably higher when compared to pure bentonite in the removal of Fe(II), Fe(III), and Mn(II) ions, as well as in competitive sorption in water samples from the Rio Doce basin. A particular specificity of B-Mag was observed in the sorption of Fe and Mn ions, with effectiveness practically above 90% in removing metallic ions from freshwater, establishing viability for application in water treatment systems. Although the estimated cost of B-Mag under the given conditions for water treatment systems was low (US\$:1.73 per inhabitant per month, in November 2022) and the production of B-Mag may be economically viable, an estimate of costs must be dedicated to each treatment unit in question. The new magnetic properties make B-Mag a reusable material, quickly separated from the aqueous solution, in addition to removing color, smell, and turbidity while removing Fe and Mn ions from the freshwater treatment. Therefore, synthesized B-Mag is considered a material of great technological potential.

Keywords: Magnetic nanoparticles, magnetism, sorption, metal removing, mobilization, mining waste.

Sumário

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

Lista de Abreviações e Siglas

1	Introdução	20
2	Objetivo Geral	22
2.1	Objetivos Específicos	22
3	Revisão Bibliográfica	23
3.1	Ocorrência de ferro e manganês e seus efeitos nos organismos vivos	23
3.2	Problemática da presença de ferro e manganês na água de distribuição	24
3.3	Remoção de ferro e manganês por métodos convencionais de tratamento de água	26
3.4	A atividade mineradora no Brasil	29
3.4.1	As cooperativas de mineração brasileiras	29
3.4.2	A legislação ambiental aplicada às atividades de mineração	29
3.4.3	A negligência ambiental das mineradoras e suas consequências	30
3.5	Nanotecnologia e nanomateriais	31
3.5.1	Aplicações gerais	31
3.5.2	Nanopartículas baseadas em carbono	32
3.5.3	Nanopartículas baseadas em cerâmicas e polímeros	32
3.5.4	Nanopartículas baseadas em metais e óxidos metálicos	32
3.5.5	Aplicações para o tratamento de água	33
3.5.6	Nanopartículas supermagnéticas de magnetita (Fe_3O_4)	33

3.6	O argilomineral bentonita	36
3.7	Processos de sorção e dessorção	37
3.7.1	Isotermas de sorção e dessorção	38
4	Materiais e métodos	40
4.1	Amostras e reagentes	40
4.2	Caracterização da lama de mineração	40
4.2.1	Composição química	40
4.2.2	Quantificação de metais a partir da lama de mineração	41
4.3	Extração de Fe a partir da lama de mineração	41
4.4	Quantificação de Fe(II) e Fe(III) na lama de mineração pelo método da 1,10-fenantrolina	41
4.5	Síntese de nanopartículas de Fe ₃ O ₄ (Mag-NPR) a partir do extrato de Fe da lama de mineração	43
4.6	Revestimento da Bentonita com Mag-NPR (B-Mag)	43
4.7	Caracterização dos materiais	44
4.7.1	Composição química das nanopartículas de magnetita (Mag-NPR)	44
4.7.2	Difração de raios-X (DRX)	44
4.7.3	Espectroscopia no infravermelho (IV)	45
4.7.4	Área superficial específica e distribuição de tamanho dos poros	45
4.7.5	Análises físico-químicas da bentonita	46
4.7.6	Microscopia de varredura eletrônica (MEV)/espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS) e Microscopia de transmissão de alta resolução (HR-MET)	47
4.7.7	Magnetrômetro de amostra vibrante (VSM)	48
4.7.8	Potencial Zeta (ζ) da bentonita e do sistema nanoparticulado Mag-NPR e B-Mag	48
4.8	Experimentos de sorção e dessorção	49
4.8.1	Estudo do efeito de dosagem, tempo e pH na sorção de Fe(II) e Mn(II) em Bentonita e B-Mag	49

4.8.2	Sorção e dessorção de Fe(II) e Mn(II) em Bentonita e B-Mag	49
4.8.3	Sorção competitiva de Fe(III) e Mn(II) em B-Mag	50
4.8.4	Modelagem matemática das isotermas de sorção e dessorção	50
4.8.5	Ciclos de reutilização para a remoção de Fe e Mn em B-Mag	51
4.8.6	Remoção de Fe e Mn em águas superficiais da Bacia do Rio Doce	52
5	Resultados e Discussão	53
5.1	Composição química da lama de mineração	53
5.2	Metais na lama de mineração	53
5.3	Fe(II) e Fe(III) na lama de mineração pelo método da 1,10-fenantrolina	53
5.4	Caracterização das amostras	56
5.4.1	Composição química das nanopartículas de magnetita - Mag-NPR	58
5.4.2	Difração de Raios X (DRX)	59
5.4.3	Espectroscopia no infravermelho (IV)	59
5.4.4	Área superficial específica e distribuição de tamanho dos poros	62
5.4.5	Análises físicas e químicas da bentonita	62
5.4.6	Microscopia de varredura eletrônica (MEV) e espectroscopia de raios-X de energia dispersiva (EDS)	64
5.4.7	Magnetrômetro de amostra vibrante (VSM)	67
5.4.8	Potencial Zeta (ζ) da bentonita e do sistema nanoparticulado Mag-NPR e B-Mag	69
5.5	Estudo da variação de dosagem, tempo e pH para a sorção de Fe(II) e Mn(II)	71
5.6	Isotermas de Sorção e dessorção de Fe(II) e Mn(II) em bentonita e B-Mag	72
5.7	Sorção e dessorção competitiva para Fe(III) e Mn(II) em B-Mag	82
5.8	Ciclos de reutilização de B-Mag para a remoção de Fe(III) e Mn(II)	86
5.9	Remoção de Fe e Mn em amostras de água superficiais da bacia do Rio Doce	87
5.10	Viabilidade econômica na produção do material B-Mag para o tratamento de água: Uma aproximação	91
5.11	Conclusão	92

Referências

94

.1	Anexo A	103
.2	Anexo B	104
.3	Anexo C	105
.4	Apêndice A	106
.5	Apêndice B	106

Lista de Figuras

3.1	Estrutura de espinélio inverso do óxido de ferro: magnetita Fe_3O_4	34
3.2	Arranjo tetraédrico e octaédrico dos átomos de Fe na magnenita. Fe^{tet} representa os átomos de ferro em sítios tetraédricos, Fe^{oct} representa os átomos de ferro em sítios octaédricos e μ o momento magnético	34
3.3	Diferentes arranjos de dipolos magnéticos: a) Ferromagnetismo, b) Antiferromagnetismo (material diamagnético) e c) Ferrimagnetismo	35
3.4	Nanopartículas em pó de a) magnetita e b) maghemita	35
3.5	Estrutura do argilomineral bentonita	36
4.1	Complexação do Fe(II) com 1,10-fenantrolina	42
4.2	Sistema acoplado para a síntese de Mag-NPR. Adição de FeCl_2 e FeCl_3 na proporção 1:2 em água e atmosfera controlada de $\text{N}_2(g)$. A precipitação da Mag-NPR ocorre com a adição de NH_4OH 25% (v/v) e posterior decantação magnética	44
5.1	Curva analítica para a quantificação de Fe total e de Fe(II) a 510 nm	55
5.2	Espectro de absorção no UV-Vis do complexo $[\text{Fe}(\text{o-phen})_3]^{2+}$ a 510 nm	56
5.3	Coloração dos materiais: a) Bentonita, b) Mag-NPR, c) Maghemita, (material Mag-NPR exposto ao oxigênio durante 10 dias) e d) B-Mag	57
5.4	a) Bentonita, b) Mag-NPR, c) B-Mag e d) ímã de neodímio: $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	57
5.5	Dispersão em água de a) Bentonita, b) Mag-NPR e c) B-Mag; após interação magnética, a bentonita permanece turva e os demais materiais permanecem límpidos	58
5.6	Difratogramas dos materiais Bentonita, Mag-NPR e B-Mag. Os planos descritos por (*) são referentes à magnetita Fe_3O_4 e (**) ao cloreto de amônio (NH_4Cl)	60
5.7	Espectros de absorção no infravermelho dos materiais bentonita, Mag-NPR e B-Mag	61
5.8	Isotermas de fisissorção de Mag-NPR por BET e BJH a 77 K	63

5.9	Isotermas de fisissorção de: a) Bentonita e b) B-Mag por BET e BJH a 77 K	63
5.10	Imagens por microscopia de varredura eletrônica de alta definição a) Bentonita 20,000×, b) Mag-NPR 50,000x, c) B-Mag 20,000×, d) B-Mag 50,000×	65
5.11	Histograma/Distribuição de partículas do material Mag-NPR	65
5.12	Espectro EDS dos materiais Mag-NPR e B-Mag	66
5.13	Imagens por MET do material Mag-NPR	67
5.14	Imagens por MET do material B-Mag. a), c) campo claro, b) campo escuro, d) planos de difração	68
5.15	Curvas de magnetização dos materiais Mag-NPR e B-Mag	69
5.16	Variação do potencial Zeta (ζ) em relação à intensidade do sinal para a) bentonita, b) Mag-NPR e c) B-Mag. Experimentos realizados em triplicata	70
5.17	Isotermas de sorção e dessorção de Fe(II) em bentonita e B-Mag. Os experimentos de sorção foram realizados com um tempo de agitação de 90 min e temperatura de $22\pm 2^\circ\text{C}$. A concentração inicial C_{in} variou de 5,0 a 50 mg L ⁻¹ . A dessorção fracionada foi realizada a partir da concentração sorvida máxima ($C_{sorb-max}$) durante 6 dias. O intervalo de confiança de 95% é mostrado em cada ponto em triplicata	74
5.18	Isotermas de sorção e dessorção de Mn(II) em bentonita e B-Mag. Os experimentos de sorção foram realizados com um tempo de agitação de 90 min e temperatura de $22\pm 2^\circ\text{C}$. A concentração inicial C_{in} variou de 5,0 a 50 mg L ⁻¹ . A dessorção fracionada foi realizada a partir da concentração sorvida máxima ($C_{sorb-max}$) durante 6 dias. O intervalo de confiança de 95% é mostrado em cada ponto em triplicata	75
5.19	Variação de pH pré e pós-sorção de a) Fe(II) e b) Mn(II) em B-Mag. O intervalo de confiança de 95% é demonstrado em cada ponto em duplicata	77
5.20	Variação de pH pré e pós-sorção de a) Fe(II) e b) Mn(II) em bentonita. O intervalo de confiança de 95% é demonstrado em cada ponto em duplicata	78
5.21	Variação do pH nos processos de dessorção fracionada de Fe(II) e Mn(II) em B-Mag. Temperatura: $22\pm 2^\circ\text{C}$	79
5.22	Variação do pH nos processos de dessorção fracionada de Fe(II) e Mn(II) em bentonita. Temperatura: $22\pm 2^\circ\text{C}$	80

5.23	Isotermas de sorção e dessorção competitiva de Fe(III) e Mn(II) em B-Mag. Os experimentos de sorção foram realizados com um tempo de agitação de 90 min e temperatura de $22\pm 2^{\circ}\text{C}$. A concentração inicial C_{in} variou de 10 a 250 mg L^{-1} . A dessorção fracionada foi realizada a partir da concentração sorvida máxima ($C_{sorb-max}$) durante 7 dias. O intervalo de confiança de 95% é mostrado em cada ponto em triplicata	83
5.24	Variação de pH pré e pós-sorção competitiva de a) Fe(III) e b) Mn(II) em B-Mag. O intervalo de confiança de 95% é demonstrado em cada ponto em duplicata	85
5.25	Variação do pH nos processos de dessorção fracionada competitiva de Fe(III) e Mn(II) em B-Mag. Temperatura: $22\pm 2^{\circ}\text{C}$	86
5.26	Ciclos de reutilização do material B-Mag para a remoção de Fe(III) e Mn(II). Ef (%) é o fator de eficácia. O intervalo de confiança de 95% é demonstrado em cada ponto em triplicata.	88
5.27	Análise multivariada de componentes principais (PCA) para os íons Fe, Mn, Pb, Cd e Ag nas amostras de água da bacia do Rio Doce pós-sorção em B-Mag; a) P1 e b) P2. PC: são as componentes principais	90
1	Diagramas de Pourbaix para o sistema Fe-O-H. Eh (potencial)-pH	103
2	Diagramas de Pourbaix para o sistema Mn-O-H. Eh (potencial)- pH	104
3	Triângulo de análise textural para solos	105
4	Curvas de titulação para a determinação do ponto de carga zero da bentonita com eletrólito de suporte KCl em 10^{-1} ; 10^{-2} e $10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$	106
5	Variação da massa de B-Mag na remoção de Fe(II) em solução aquosa. Parâmetros fixos: tempo: 90 min pH: 5,02; concentração inicial: $5,0\text{ mg L}^{-1}$; temperatura: $22\pm 2^{\circ}\text{C}$	106
6	Variação do tempo de agitação da amostra de bentonita na remoção de Fe(II) em solução aquosa. Parâmetros fixos: massa: 0,20 g, pH: 5,02, concentração inicial: $5,0\text{ mg L}^{-1}$; temperatura: $22\pm 2^{\circ}\text{C}$	107
7	Variação de pH da amostra de B-mag na remoção de Fe(II) em solução aquosa. Parâmetros fixos: massa: 0,20 g; tempo: 90 min; concentração inicial: $5,0\text{ mg L}^{-1}$; temperatura: $22\pm 2^{\circ}\text{C}$	107

8	Variação da massa de B-Mag na remoção de Mn(II) em solução aquosa. Parâmetros fixos: tempo: 90 min; pH: 5,62; concentração inicial: 5,0 mg L ⁻¹ ; temperatura: 22±2°C	108
9	Variação do tempo de agitação de B-Mag na remoção de Mn(II) em solução aquosa. Parâmetros fixos: massa: 0,20 g; pH: 5,62; concentração inicial: 5,0 mg L ⁻¹ ; temperatura: 22±2°C	108
10	Variação do pH de B-Mag na remoção de Mn(II) em solução aquosa. Parâmetros fixos: massa: 0,20 g; tempo: 90 min; concentração inicial: 5,0 mg L ⁻¹ ; temperatura: 22±2°C	109
11	Variação da massa de bentonita na remoção de Fe(II) em solução aquosa. Parâmetros fixos: tempo: 90 min; pH: 5,95; temperatura: 22±2°C	109
12	Variação do tempo de agitação de bentonita na remoção de Fe(II) em solução aquosa. Parâmetros fixos: massa: 0,20 g, pH: 5,95; concentração inicial: 5,0 mg L ⁻¹ ; temperatura: 22±2°C	110
13	Variação de pH de bentonita na remoção de Fe(II) em solução aquosa. Parâmetros fixos: massa: 0,20 g; tempo: 90 min; concentração inicial: 5,0 mg L ⁻¹ ; temperatura: 22±2°C	110
14	Variação da massa de bentonita na remoção de Mn(II) em solução aquosa. Parâmetros fixos: tempo: 90 min; pH: 5,95; concentração inicial: 5,0 mg L ⁻¹ ; temperatura: 22±2°C	111
15	Variação do tempo de agitação da bentonita na remoção de Mn(II) em solução aquosa. Parâmetros fixos: massa: 0,20 g; pH: 5,95; concentração inicial: 5,0 mg L ⁻¹ ; temperatura: 22±2°C	111
16	Variação do pH da bentonita na remoção de Mn(II) em solução aquosa. Parâmetros fixos: massa: 0,20 g; tempo: 90 min; concentração inicial: 5,0 mg L ⁻¹ ; temperatura: 22±2°C	112

Lista de Tabelas

3.1	Principais formas de ferro e manganês no ambiente e no meio aquático	24
3.2	Proporção estequiométrica para a obtenção do precipitado $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ a partir da oxidação do $\text{Fe}(\text{II})_{(aq)}$ por diferentes oxidantes	27
3.3	Proporção estequiométrica para a obtenção do precipitado $\text{MnO}_{2(s)}$ a partir da oxidação do $\text{Mn}(\text{II})_{(aq)}$ por diferentes oxidantes	27
3.4	Distribuição de todas as barragens rompidas ou transbordadas no território Brasileiro	30
3.5	Nanomateriais utilizados para o tratamento de água em relação a poluentes alvo. NPM (nanopartículas magnéticas), NP(nanopartículas)	33
5.1	Composição da lama de mineração por fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDXRF)	53
5.2	Íons metálicos quantificados na lama de mineração por espectroscopia de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)	54
5.3	Concentração de Fe total e de Fe(II) pelo método da 1,10 fenantrolina a 510 nm, cubeta de quartzo 10 mm, Shimadzu UVmini-1240. Concentração com fator de diluição incluído. LD- limite de detecção e LQ- limite de quantificação	55
5.4	Composição química do material Mag-NPR, determinada por ICP-OES. ^a -não detectado	58
5.5	Características de superfície e de poros de bentonita, Mag-NPR e B-Mag por BET e BJH	62
5.6	Características de superfície e de poros de bentonita, magnetita e Fe-Bent por BET e BJH segundo Yan et al. (2016a)	62
5.7	Caracterização física e química da bentonita. Resultado \pm desvio padrão. CTC - capacidade de troca catiônica; $\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{KCl}} - \text{pH}_W$; MO - matéria orgânica; pH_{PCZ} - ponto de carga zero; elementos majoritários avaliados por EDXRF . .	64
5.8	Valores de magnetização utilizando o modelo de Langevin para os materiais Mag-NPR e B-Mag. $M_{s,exp}$ e M_s são valores experimentais e calculados, respectivamente	69

5.9	Potencial Zeta (ζ) para bentonita, Mag-NPR e B-Mag	71
5.10	Variação dos parâmetros massa, tempo e pH nos processos de sorção de bentonita e B-Mag. Ao variar um parâmetro, os outros dois permanecem constantes; m(g)/t(min)/pH. Ef: fator de eficácia (%). O Ef é máximo a partir de valor mínimo (ideal) de m/t/pH	72
5.11	Parâmetros ajustados das isotermas de sorção e dessorção para Fe(II) e Mn(II) em amostras de bentonita e B-Mag. K_j, b_j, n_j são parâmetros do modelo duplo de F-L. FM - fator de mobilização.	73
5.12	Parâmetros ajustados das isotermas de sorção e dessorção competitiva para Fe(III) e Mn(II) em B-Mag. K_j, b_j, n_j são parâmetros ajustados do modelo duplo de Freundlich-Langmuir. FM - fator de mobilização	82
5.13	Capacidade máxima de sorção ($C_{sorb,max}$) para B-Mag e outros materiais sorventes para Fe and Mn. B-Mag é o único material que está em modo de sorção competitiva entre os íons Fe(III) e Mn (II)	86
5.14	Fator de eficácia Ef (%) durante os ciclos de reutilização do material B-Mag. Concentração inicial: 100 mg L ⁻¹ , massa de B-Mag 0,1 g, eletrólito Ca(NO ₃) ₂ 0,1 mol L ⁻¹	87
5.15	Concentração pseudo-total de íons metálicos (mg L ⁻¹) nas amostras do rio Doce (P1 e P2). Resultados obtidos em triplicata por ICP-MS.	88
5.16	Concentração de íons metálicos pós-sorção nas amostras de água da bacia do Rio Doce nos pontos P1 e P2. C_{eq} e C_{sorb} são as concentrações em equilíbrio e concentrações sorvidas, Kd é o coeficiente de distribuição, Ef o fator de eficácia, r_i o raio iônico e $2S+1$ a multiplicidade do momento angular de spin. Os resultados foram obtidos em triplicata por ICP-OES, ^a - não detectado . . .	91
5.17	Discriminação dos valores de reagentes para síntese de 5,0 g de B-Mag	91
5.18	Valores de B-Mag por habitante a cada mês. Cálculo aproximado para uma população de 100.000 habitantes com consumo médio de 110 L por dia	92

Lista de Abreviações e Siglas

POAs Processos oxidativos avançados

Mag-NP Nanopartículas de magnetita

Mag-NPR Nanopartículas de magnetita do Resíduo de Mineração

CONAMA Conselho Nacional do Meio Ambiente

FAAS Espectrometria de Absorção Atômica em Chama

B-Mag Bentonita magnética

DRX Difração de Raios-X

IV Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

BET Brunauer, Emmett, Teller

BJH Barrett, Joyner e Halenda

MEV Microscopia de varredura eletrônica

EDS Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia

EDXRF Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva

CTC Capacidade de Troca Catiônica

MO Matéria Orgânica

PCZ Ponto de carga zero

DOU Diário oficial da união

ONU Organização das nações unidas

1 Introdução

Centenas de barragens de contenção têm acumulado mais de 400 milhões de m³ de resíduo de mineração na bacia hidrográfica do Rio Doce - MG, com enorme risco de ruptura e, conseqüentemente, de acidentes ambientais. O maior desastre ambiental Brasileiro ocorreu no dia 5 de novembro de 2015 no município de Mariana - MG com o rompimento da barragem de Fundão, bem como parte da barragem de Santarém, ambas pertencentes à empresa Samarco, liberando por volta de 60 milhões de m³ de resíduo, e resultando na morte de 18 pessoas (SILVA et al., 2018; FRACHINI et al., 2021). O desastre foi classificado como o maior do mundo considerando o rompimento de barragens de resíduo (GOVERNO-MG, 2016). A lama proveniente do resíduo de mineração foi transportada por toda a bacia hidrográfica, liberando metais potencialmente tóxicos como ferro (Fe), alumínio (Al), manganês (Mn), prata (Ag), chumbo (Pb) e cádmio (Cd), prejudiciais à saúde humana, com forte impacto sobre todo o ambiente (FRACHINI et al., 2021).

O resíduo de mineração tem sido negligenciado quanto à qualidade e viabilidade de reuso. O resíduo tem enorme valor agregado quando se trata de uso para aplicações nobres como extração de metais de praticamente toda a tabela periódica, bem como a produção de novos materiais. A elevada quantidade de ferro (55%) (FRACHINI et al., 2021) torna o resíduo adequado para a síntese de nanomateriais magnéticos para aplicações em diversos setores, como o industrial e o ambiental.

Com base na possibilidade da produção de nanomateriais para o tratamento de água, é possível sintetizar em um primeiro momento nanopartículas de magnetita (Fe₃O₄/Mag-NPR) a partir do método de co-precipitação (IYENGAR et al., 2014). Mag-NPR é um importante material, que vem sendo utilizado para a remoção de metais em água, com baixo custo e alta efetividade. Tem importantes propriedades como alta capacidade de sorção, aumento da atividade catalítica, alto grau de dispersão e comportamento magnético (GIRALDO; EROTO; MORENO-PIRAJAN, 2013). Os óxidos inorgânicos são atrativos para o meio industrial, por serem biologicamente compatíveis com o corpo humano e não prejudicarem a saúde da população (CHEN et al., 2011; SILVA et al., 2016). Entretanto, não é recomendada a utilização do material Mag-NPR puro em sistemas de tratamento de água, devido à sua alta tendência de aglomeração e, portanto, de difícil separação em fase aquosa (AHMED; ISRAA, 2018).

Para melhorar o desempenho da capacidade de sorção, estudos têm sugerido a produção de materiais associados, garantindo novas propriedades como o aumento da área superficial e magnetismo (AHMED; ISRAA, 2018; IYENGAR et al., 2014). Portanto, em um segundo momento, busca-se neste estudo associar Mag-NPR à bentonita para obter propriedades mais funcionais quanto à remoção de metais.

A bentonita é um argilomineral formado por camadas tetraédricas intercaladas com camadas octaédricas, e é bem conhecida como material potencial para a remoção de metais, sendo disponibilizada facilmente ao redor do mundo e com baixo custo. Assim, o material Mag-NP tem sido utilizado no revestimento de um argilomineral como a bentonita, para obter um novo material tecnológico capaz de remover metais da água de forma mais eficaz (AHMED; ISRAA, 2018; MOHAMMED et al., 2018).

A problemática referente à elevada concentração de Fe e Mn em água se dá pelo aparecimento de gosto e odor na água, incrustações, surgimento de bactérias ferruginosas e manchas em roupas e aparelhos sanitários (LIMA, 1996). As concentrações máximas permitidas de Fe e Mn são 0,3 e 0,1 mg L⁻¹, respectivamente, para águas doces de Classe 1 pela resolução CONAMA 357 (CONAMA, 2005). No entanto, concentrações bastante mais elevadas, de até 50,0 mg L⁻¹ (Fe) e 3,91 mg L⁻¹ (Mn), têm sido encontradas em águas naturais passíveis de tratamento para potabilização (AMERICAN, 2015; HOMONCIK et al., 2010). A saúde e o bem estar populacional são pontos a destacar como estímulo para o desenvolvimento tecnológico para a remoção de Fe e Mn das águas tratadas. Problemas no sistema nervoso têm sido diagnosticados e relacionados a altas concentrações de Fe, além de casos de síndrome epilética pela intoxicação de Mn devido a efeitos neurotóxicos e neuropsicológicos de atraso intelectual em crianças (HERNANDEZ et al., 2002; GONZALEZ; ALVAREZ; MORENO, 2007).

Considerando a hipótese de que materiais associados em nanoescala tem suas propriedades de remoção de metais melhoradas, neste estudo tem-se considerado a remoção de íons Fe(II), Fe(III) e Mn(II) provenientes de soluções aquosas e águas superficiais a partir de um novo material. Mag-NPR tem sido aqui sintetizadas a partir da lama de mineração e utilizadas na magnetização de uma bentonita brasileira. O novo material B-Mag é um material simples, de baixo custo e promete grande efetividade na remoção de íons Fe e Mn da água, além de diversas outras aplicações.

2 Objetivo Geral

Desenvolver um material tecnológico magnético de baixo custo e reutilizável a partir das Mag-NPR sintetizadas a partir da lama de mineração para a magnetização da bentonita (B-Mag), com potencial de uso em uma das etapas do tratamento de água para solucionar problemas quanto a elevada concentração de íons Fe e Mn.

2.1 Objetivos Específicos

- Sintetizar nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4 ; Mag-NPR) a partir de lama de mineração proveniente das barragens de contenção;
- Magnetizar a bentonita com Mag-NPR sintetizada a partir de lama de mineração para a produção de um argilomineral magnético;
- Caracterizar os materiais sintetizados pelas técnicas de difração de raios-X (DRX), infravermelho com transformada de Fourier (IV), análise de área superficial (método BET e BJH), microscopia de varredura eletrônica (MEV), espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS), magnetização por magnetômetro de amostra vibrante (VSM) e determinação de carga superficial por potencial zeta (ζ);
- Caracterizar física e quimicamente a bentonita por fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDXRF), capacidade de troca catiônica (CTC), pH, matéria orgânica (MO) e análise granulométrica;
- Avaliar isotermas de sorção e dessorção de Fe(II) e Mn(II) na bentonita pura e no material magnetizado B-Mag; avaliar as isotermas de sorção competitiva e dessorção de Fe(III) e Mn (II) em B-Mag e determinar os parâmetros ajustáveis dos modelos por modelagem matemática;
- Relacionar a caracterização dos materiais com resultados de sorção e dessorção de Fe(II) e Mn(II), sorção competitiva Fe(III) e Mn (II), e estabelecer sua mobilidade;
- Realizar a remoção de Fe e Mn em amostras de água superficiais da bacia do rio Doce, contendo vários íons metálicos em competição e estabelecer a viabilidade econômica de uso do material B-Mag no sistema de tratamento de água.

3 Revisão Bibliográfica

3.1 Ocorrência de ferro e manganês e seus efeitos nos organismos vivos

O ferro é o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre, correspondendo a aproximadamente 4,7% na forma de minerais como magnetita (Fe_3O_4), hematita (Fe_2O_3) e siderita (FeCO_3). Os compostos primordiais de ferro são responsáveis pela geração parcial de oxigênio na atmosfera, de extrema importância para a vida na terra. O Fe é nutriente essencial para todos os organismos vivos. Nos mamíferos é utilizado principalmente para a síntese da hemoglobina, responsável pelo transporte de oxigênio, ocupando o centro de coordenação como Fe^{2+} na estrutura cíclica, onde é oxidado na corrente sanguínea a Fe^{3+} e assim transportado pela proteína transferrina. É envolvido no processo de homeostase, condição necessária para o organismo realizar adequadamente suas funções e manter o equilíbrio (L. et al., 1996; PAREY, 1999). O Fe pode ser substituído nos organismos por outros metais de transição como Mn e Co (L. et al., 1996; PAREY, 1999). O Fe também é um cofator importante para enzimas da cadeia mitocondrial e na fixação de nitrogênio, e conseqüentemente na síntese do DNA e metabolismo energético. Uma pessoa adulta possui de 4,0 a 5,0 g de Fe no organismo, sendo 2,5 g na forma de hemoglobina. Sua deficiência implica em doenças como anemia e total desregulação do metabolismo. Seu acúmulo pode promover a síntese de espécies bastante reativas, compostas por oxigênio, com toxicidade e capazes de lesar proteínas, lipídeos e o DNA (GROTTO, 2008).

O Fe ($[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$) possui estados de oxidação que variam de II a VI, sendo II e III os mais comuns. No ambiente é oxidado facilmente da forma ferrosa (Fe^{2+}) à férrica (Fe^{3+}). Em meio aquoso pode ser encontrado na forma iônica ou complexado com a matéria orgânica. As espécies de ferro são altamente dependentes do pH podendo estar sob a forma de Fe^{2+} , $[\text{Fe}(\text{OH})]^+$ e $[\text{Fe}(\text{OH})_3]^-$ para o estado de oxidação II, e de Fe^{3+} , $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ e $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$ para o estado de oxidação III (CLEASBY, 1975). Os complexos de Fe podem ser inorgânicos, a partir de bicarbonatos, sulfatos e fosfatos, e orgânicos, provenientes de ácidos húmicos e fúlvicos. Fe(III) pode formar quelatos de alta estabilidade. Suas formas insolúveis podem ser encontradas como $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ e FeCO_3 ($K_{ps} = 3,13 \times 10^{-11}$) e também $\text{Fe}(\text{OH})_3$ extremamente insolúvel ($K_{ps} = 2,79 \times 10^{-39}$) (CLEASBY, 1975) (USP, 2020).

O Mn, também um nutriente importante para o organismo, é encontrado em todos os tecidos do corpo humano. É necessário para muitas reações enzimáticas, incluindo síntese de aminoácidos, lipídeos e carboidratos (DOBSON; ERIKSON; ASCHNER, 2004). É um metal bastante abundante na crosta de terrestre (12^o). Sua configuração eletrônica é dada por Mn: [Ar] 3d⁵4s², com estados de oxidação que variam de -III a VII, sendo II, IV e VII os mais comuns. No ambiente é encontrado nas formas de dióxido de manganês (MnO₂) e rodocrosita (MnCO₃), e em meio aquoso pode estar na forma de Mn²⁺, [Mn(OH)]⁺ e [Mn(OH)₃]⁻, dependendo do pH. Suas formas insolúveis são encontradas como MnO₂, Mn(OH)₂ (Kps = 2,0×10⁻¹³) e MnCO₃ (Kps = 2,24×10⁻¹¹) (CLEASBY, 1975; USP, 2020; SKOOG et al., 2014).

A Tabela 3.1 ilustra as possíveis formas de Fe e Mn encontradas no ambiente e no meio aquático.

Tabela 3.1: Principais formas de ferro e manganês no ambiente e no meio aquático

	Ferro
Ambiente	Fe ²⁺ , Fe ³⁺
Meio aquático (Estado II)	Fe ²⁺ , [Fe(OH)] ⁺ , [Fe(OH) ₃] ⁻
Meio aquático (Estado III)	Fe ³⁺ , [Fe(OH)] ²⁺ , [Fe(OH) ₄] ⁻
Forma precipitada	[Fe(OH) ₂] ⁺ , FeCO ₃
	Manganês
Ambiente	MnO ₂ , MnCO ₃
Meio aquático (Estado II)	Mn ²⁺ , [Mn(OH)] ⁺ , [Mn(OH) ₃] ⁻
Forma precipitada	MnO ₂ , Mn(OH) ₂ , MnCO ₃

Fonte: Adaptado de Cleasby (1975)

3.2 Problemática da presença de ferro e manganês na água de distribuição

A problemática referente à contaminação por ferro e manganês na água se dá pelo aparecimento de gosto (sabor metálico), odor, incrustações em tubulações, manchas em roupas e aparelhos sanitários e o surgimento de bactérias ferruginosas dos gêneros *Crenothrix* e *Lepthothrix*. O gosto e o odor na água ocorrem a partir da morte e decomposição de bactérias. Bactérias *Crenothrix* surgem quando a concentração de Fe ultrapassa 0,2 mg L⁻¹ (LIMA, 1996). As concentrações máximas permitidas de Fe e Mn variam de 0,1 a 0,3 mg L⁻¹ para águas doces de classe 1, e 0,5 a 5,0 mg L⁻¹ de classe 3, pela resolução 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2005). A classificação de água doce varia de 1 a 4: (i) Classe 1: águas destinadas ao consumo humano após tratamento simplificado e demais atividades; (ii) Classe 2: águas destinadas ao consumo humano após tratamento convencional e demais atividades; (iii) Classe 3: águas destinadas ao consumo humano após tratamento convencional e avançado, pesca amadora e dessedentação animal; (iv) Classe 4: navegação e

harmonia paisagística.

O padrão de potabilidade da água também é descrito pela resolução 357, seguindo como condições para Classes 1 e 2 a não verificação de efeito tóxico crônico a organismos, ausência de materiais flutuantes; óleos e graxas; gosto e odor; corantes provenientes de fontes antrópicas e resíduos sólidos objetáveis. Para coliformes termotolerantes, não deverá ser excedido um limite de 200 coliformes termotolerantes a cada 100 mL em 80% ou mais, de pelo menos 6 amostras, coletadas durante o período de um ano, com frequência bimestral, segundo a resolução 274 (CONAMA, 2000). O pH deve estar na faixa de 6,0 a 9,0 e a demanda bioquímica de oxigênio (DBO_5) em 3 mg L^{-1} a 20°C durante 5 dias.

Estudos sobre danos à saúde humana com respeito a concentrações acima das normas brasileiras para Fe e Mn na água não têm sido muito divulgados. No entanto, casos de síndrome epilética por intoxicação de manganês, além de efeitos neurotóxicos e casos de atraso intelectual em crianças têm sido diagnosticados (HERNANDEZ et al., 2002). Estudos indicam neurotoxicidade gerando um distúrbio neurodegenerativo conhecido como manganismo. As características desta doença são similares à doença de Parkinson (DOBSON; ERIKSON; ASCHNER, 2004). Complicações sobre a saúde populacional advindas da qualidade da água, sem dúvida, são questões a considerar.

Um grande problema é a complexação de Fe e Mn com a matéria orgânica do meio, podendo formar complexos com ligantes monodentados e quelatos, cujo aumento de solubilidade na água torna ainda mais difícil sua remoção. A estabilidade do complexo depende da constante de formação, proporcional à carga do íon metálico, dada pelas Eqs. (3.1) e (3.2) (SNOEYINK; JENKINS, 1981):



$$K_n = \frac{[ML_n]}{[M_{n-1}][L]^n} \quad (3.2)$$

Íons Fe(II) podem formar complexos com ésteres, aldeídos, dicetonas e álcoois. O Fe(III) pode complexar com os ligantes citados para Fe(II), além de éteres e fenóis. No caso do Mn, a forma Mn(IV) é mais rara pelo fato da ligação iônica $[Mn^{4+}][OH^-]$ ser bastante forte, sendo predominante a forma Mn(II) com menor constante de formação do que os complexos de Fe (CONNOR; BENSON, 1971).

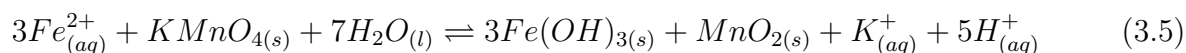
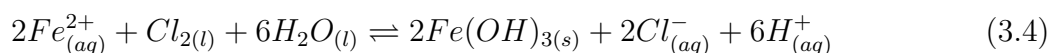
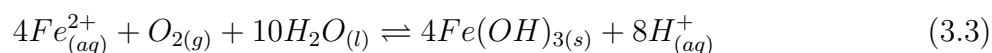
É importante observar que estes problemas devem ser resolvidos antes da entrada da água potável na rede de distribuição, evitando comprometer a confiabilidade pública em seu tratamento e servir uma água de melhor qualidade.

3.3 Remoção de ferro e manganês por métodos convencionais de tratamento de água

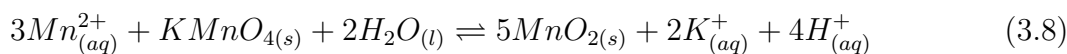
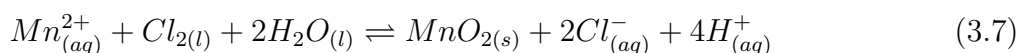
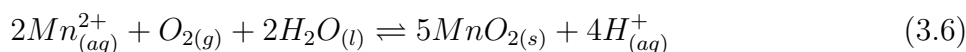
Os processos mais utilizados para a remoção de Fe e Mn da água são os de oxidação e precipitação. Oxidantes fortes como permanganato de potássio (KMnO_4), cloro (Cl_2), dióxido de cloro (ClO_2) e ozônio (O_3) são bastante empregados, causando a precipitação de Fe em $\text{pH} > 6,5$ e de Mn em $\text{pH} > 8,0$, bem como processos de aeração seguidos de sedimentação e filtração. A aeração por gravidade, aspersão, difusão ou forçada, é uma etapa importante, porque promove a transferência gasosa de substâncias solúveis da atmosfera para a água aumentando a quantidade de oxigênio (O_2) e nitrogênio (N_2), além de transferir substâncias voláteis de água para o ar, removendo gás carbônico (CO_2) em excesso, Cl_2 e substâncias aromáticas. Também proporciona oxidação e precipitação no caso de Fe e Mn. Se a concentração de Fe e de Mn estiver acima de $10,0 \text{ mg L}^{-1}$, a sedimentação é um tratamento interessante após a oxidação. No entanto, não é muito efetiva devido ao tempo de espera para que ocorra a formação de flocos, com filtração sequencial (BERNARDO; DANTAS, 2006). A maior desvantagem da aeração é o alto custo inicial, podendo ser necessário tratamento complementar com oxidantes químicos, dependendo da concentração do metal contaminante no meio (WONG, 1984). Outros métodos envolvem a troca iônica, que consiste na utilização de grânulos de resina com estrutura formada por radicais ácidos ou básicos, dependendo do caso, passíveis de troca por outros íons em solução. Os íons fixos da resina de troca iônica são substituídos pelos íons contaminantes Fe e Mn na solução de forma eficiente. Entretanto, é um processo de alto custo e utilizado principalmente pela indústria farmacêutica para garantir água de alta pureza na fabricação de medicamentos e afins. A recomendação para este tipo de tratamento é que a concentração de Fe e Mn seja muito baixa (menor que $0,5 \text{ mg L}^{-1}$) para garantir sua remoção e a alta pureza da água (BERNARDO; DANTAS, 2006).

Raramente se faz a remoção de Fe e Mn em conjunto com as outras etapas do tratamento de água, sendo destinada etapa específica para este fim. Como mencionado, nos processos de oxidação ocorre a formação de precipitados, seguida de filtração para remoção. As seguintes reações envolvendo os processos de oxidação com diferentes oxidantes (O_2 , Cl_2 e KMnO_4) são descritas para Fe: Eqs. (3.3) a (3.5) e Mn: Eqs. (3.6) a (3.8):

Ferro:



Manganês:



A proporção da quantidade de matéria (mol) formada é importante para eventuais cálculos, envolvendo a massa de cada precipitado e seus coeficientes estequiométricos, de acordo com as Tabelas 3.2 e 3.3 (CLEASBY, 1975).

Tabela 3.2: Proporção estequiométrica para a obtenção do precipitado $Fe(OH)_{3(s)}$ a partir da oxidação do $Fe(II)_{(aq)}$ por diferentes oxidantes

$Fe(II)_{(aq)}$ (mol)	Oxidante	$Fe(OH)_{3(s)}$ (mol)	Proporção molar
4	O_2	4	1:1
2	Cl_2	2	1:1
3	$KMnO_4$	3	1:1

Fonte: adaptado de Cleasby (1975)

Tabela 3.3: Proporção estequiométrica para a obtenção do precipitado $MnO_{2(s)}$ a partir da oxidação do $Mn(II)_{(aq)}$ por diferentes oxidantes

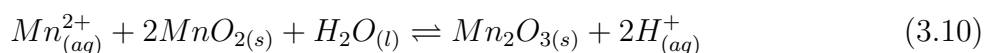
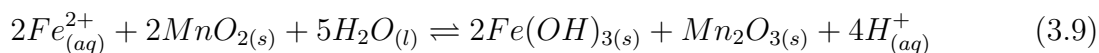
$Mn_{(aq)}^{2+}$ (mol)	Oxidante	$MnO_{2(s)}$ (mol)	Proporção molar
2	O_2	1	2:1
1	Cl_2	1	1:1
3	$KMnO_4$	5	3:5

Fonte: Adaptado de Cleasby (1975)

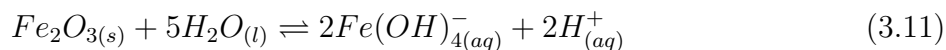
As Eqs. (3.3) e (3.6) descrevem o processo de aeração-filtração, no qual $O_{2(g)}$ da atmosfera reage com Fe e Mn na água para produzir óxidos insolúveis de Fe e Mn. A velocidade da reação de oxidação é altamente dependente do pH, podendo ser necessário um grande tempo. Se a concentração de Fe e de Mn for maior que $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ pode ser necessário um processo de sedimentação para separar os sólidos em suspensão. Sua maior desvantagem é o alto custo inicial com equipamentos de aeração, tanques e filtros.

As Eqs. (3.4) e (3.7) se referem ao processo de cloração-filtração, um método simples e de baixa exigência quanto a quantidades do oxidante (Cl_2 ou $HClO$). O método exige um tanque para controle de pH com $NaOH$ ou $Ca(OH)_2$. As Eqs. (3.5) e (3.8) demonstram a oxidação com $KMnO_4$, seguida de filtração em rocha calcária para a troca de elétrons com as espécies solúveis de Fe e Mn, favorecendo a oxidação. É um processo semelhante à cloração, utilizando uma solução de 1 a 4% de $KMnO_4$. Entretanto, é um processo limitado. Caso as espécies não sejam totalmente oxidadas a $Fe(III)$ e $Mn(IV)$, o leito de filtração pode ser oxidado e assim danificado. Possui alto custo operacional devido ao uso de oxidantes. Em alguns casos Cl_2 é associado para reduzir custos (CLEASBY, 1975).

Segundo estudos de Lin et al. (2022), a utilização de oxidantes químicos para remoção de Fe e Mn não é tão efetiva, sendo necessário otimizar processos de separação sólido-líquido. Assim, um fator preponderante é conhecer o pH e o potencial de oxirredução das espécies para definir o ponto exato de oxidação dos compostos menos solúveis (CARLSON; KNOCKE; GERTIG, 1997). Ambos os íons são removidos com o aumento do pH, e na prática, a quantidade de KMnO_4 utilizada pode ser menor que a obtida estequiometricamente, devido à ação catalítica do MnO_2 na oxidação de Fe e Mn. A concentração de Mn influencia a velocidade da reação auto catalítica. O processo é demonstrado pelas Eqs. (3.9) e (3.10):



Para a remoção do Fe, é necessária oxidação de Fe(II) a Fe(III) na forma de hidróxido, como citado anteriormente. A solubilidade do Fe(OH)_3 diminui com o aumento do pH. Entretanto, isto é válido para valores de pH a partir de 10, para evitar a dissociação no ânion Fe(OH)_4^- ainda solúvel, como mostra a Eq. (3.11), com Fe sob a forma de hematita (Fe_2O_3) (IGOR et al., 1999):



O processo de oxidação necessário de Mn(II) a Mn(IV) é muito lento ao considerar apenas a aeração com o O_2 da atmosfera, como demonstrado na Eq. (3.6). Com o KMnO_4 , a oxidação ocorre em apenas 5 min em pH 7,5 a 8,0, comuns ao processo de tratamento de água.

Em águas contendo matéria orgânica, a oxidação de Fe(II) e Mn(II) tem-se mostrado ineficiente devido à alta estabilidade dos complexos formados. Portanto, os valores de pH para o tratamento de água têm sido estabelecidos entre 5,5 e 6,5, visando a remoção dos compostos orgânicos. Os oxidantes têm sido utilizados em valores de pH abaixo dos recomendados (BENSCHOTEN et al., 1992). Estudos sobre a investigação da cinética de oxidação do Fe(II) e Mn(II) com KMnO_4 e ClO_2 realizados por Benschoten et al. (1992), mostram que a oxidação do Mn(II) é rápida mesmo na presença de matéria orgânica, exceto em baixos valores de pH e temperatura, e a de Fe(II) é inibida na presença da matéria orgânica. A baixa remoção do Mn está associada à ineficiente captura coloidal de espécies MnO_x (CHRYSIKOPOULOS; KATZOURAKIS, 2015). A sequência dos oxidantes pode influenciar o processo de remoção. Dosagens maiores que as requeridas estequiometricamente (de 150 a 200%) têm sido utilizadas.

O alto custo de produção, além de grandes quantidades de oxidantes requeridas e ineficiência no tratamento de água para distribuição leva à necessidade do desenvolvimento de novos métodos. A busca de materiais eficientes e de baixo custo, coloca atenção nas nanopartículas magnéticas, cujas características de remoção de espécies indesejadas podem ser bem aplicadas. Tais nanopartículas podem ser sintetizadas a partir de rotas inéditas como por exemplo o uso de resíduos de mineração com alto teor de ferro. O manejo de resíduos permite a atuação em duas áreas muito importantes, a ambiental e a de materiais. Para contextualizar a origem dos resíduos, será discutida brevemente a atividade de mineração no Brasil.

3.4 A atividade mineradora no Brasil

3.4.1 As cooperativas de mineração brasileiras

Previsto na constituição federal de 1988 o cooperativismo mineral tem a finalidade de extrair, lavar, industrializar, comercializar, importar e exportar produtos minerais. Os bens minerais são de domínio da união federal (art. 20; CF-1988). Entretanto, as cooperativas possibilitam o acesso a tais bens da melhor forma possível, atendendo a critérios econômicos, sociais e ambientais (FREITAS et al., 2021). Nas últimas décadas as atividades de mineração cresceram significativamente no Brasil e no restante do mundo, gerando muitos empregos e contribuindo para o desenvolvimento econômico, principalmente de países em desenvolvimento (ALVES; FERREIRA; ARAUJO, 2017). Para criar uma exploração mineral sustentável e alcançar benefícios coletivos para todos os envolvidos, foram criadas as cooperativas de mineração (ALVES; FERREIRA; ARAUJO, 2017; FRANKS et al., 2011). Apesar dos benefícios gerados, os impactos ambientais são a maior preocupação referente às atividades de mineração, podendo causar sérios danos ao solo, à água e conseqüentemente à população quando rompidas as barragens de contenção dos resíduos (FRANKS et al., 2011). Vale destacar que a legislação empregada pela organização das nações unidas (ONU) é moderna e fortemente discutida. No entanto, sua aplicação é complexa e falha quando dos desastres ambientais relativos à mineração no Brasil (SALVADOR et al., 2020).

3.4.2 A legislação ambiental aplicada às atividades de mineração

A primeira assembléia geral da ONU estabeleceu um documento sobre a declaração do ambiente humano em Estocolmo-Suécia em 1972. Desde então, ocorreram diversos outros eventos com o objetivo de preservar o ambiente além de estabelecer a regulação sobre o desenvolvimento econômico e social, com destaque para a ECO-92 no Rio de Janeiro-Brasil (FREITAS et al., 2021). As conferências sobre o ambiente proporcionaram o aperfeiçoamento

da legislação ambiental. Para a atividade de mineração destaca-se a Lei nº 97.507 – D.O.U. 14.02.1989 sobre o licenciamento de atividade mineral, a Lei nº 97.632 – D.O.U. 10.04.1989 que estabelece instruções sobre empreendimentos destinados à exploração de recursos minerais, e as resoluções do CONAMA, a Resolução nº 009 – D.O.U. 28.12.1990 que estabelece a necessidade de uma licença ambiental para extração de substâncias minerais através de um guia de utilização e a Resolução nº 010 – D.O.U. 28.12.1990 sobre a necessidade de licença ambiental para extração mineral a partir do regime de licenciamento (FREITAS et al., 2021). As aplicações práticas da legislação seguem os princípios da legalidade, sustentabilidade ambiental e tolerabilidade. Entretanto, muitas cooperativas de mineração tem negligenciado vários princípios da lei por questões econômicas, políticas e sociais, gerando acidentes com severas consequências.

3.4.3 A negligência ambiental das mineradoras e suas consequências

O Brasil é o segundo maior produtor de minério do mundo e a partir da negligência sobre as normas da atividade, a quantidade de desastres e acidentes ambientais tem aumentado. Nota-se principalmente a negligência das cooperativas de mineração quanto à prevenção de acidentes. As instalações de armazenamento somam hoje aproximadamente 600 unidades no Brasil e nos últimos 8 anos ocorreram 6 desastres ambientais envolvendo o armazenamento de resíduos de mineração. Recentemente o número de barragens rompidas tem sido motivo de preocupação no mundo todo devido aos impactos ambientais extremamente severos. A Tabela 3.4 mostra a distribuição de barragens rompidas ou transbordadas em território Brasileiro.

Tabela 3.4: Distribuição de todas as barragens rompidas ou transbordadas no território Brasileiro

Ano	Barragem	Minério	Razão	Localização
2019	VM	Ouro	Ruptura	N.S.do Livramento – MT
2019	Metalmig	Estanho	Transbordou	Machadinho D’Oeste – RO
2019	B1	Ferro	Ruptura	Brumadinho – MG
2018	Barcarena	Bauxita	Transbordou	Barcarena – PA
2015	Fundão	Ferro	Ruptura	Mariana – MG
2014	Herculano	Ferro	Ruptura	Itabirito – MG
2009	Barcarena	Bauxita	Transbordou	Barcarena – PA
2007	Miraí	Bauxita	Ruptura	Miraí – MG
2001	Rio Verde	Ferro	Ruptura	Nova Lima – MG
1986	Itabirito	Ferro	Ruptura	Itabirito – MG

Fonte: Adaptado de Salvador et al. (2020)

Percebe-se que a maioria dos acidentes ocorreram no estado de Minas Gerais com as barragens de B1, Fundão, Herculano, Miraí, Rio Verde e Itabirito. Um dos maiores desastres ambientais do mundo envolvendo barragens ocorreram em Brumadinho – MG com o rompimento da barragem B1 com 700 m de comprimento e 86 m de altura, de responsabi-

lidade da empresa VALE em 2019. No rompimento foram despejados 12 milhões de m³ de resíduo matando centenas de pessoas, 259 mortes e 14 desaparecidos (SALVADOR et al., 2020; GOVERNO-MG, 2016). O desastre de Brumadinho estampou a negligência normativa por ter ocorrido após o mega desastre ambiental de Mariana-MG, quatro anos antes, em novembro de 2015, com o rompimento da barragem de Fundão no distrito de Bento Rodrigues na bacia do rio Doce, de responsabilidade da mineradora Samarco, liberando cerca de 60 milhões de m³ de resíduos. O acidente resultou na morte de 18 pessoas e 1 desaparecido. Ambas as barragens foram utilizadas para armazenar os resíduos gerados durante o enriquecimento de minério de ferro (FRACHINI et al., 2021; SALVADOR et al., 2020; SILVA et al., 2018).

O aumento na concentração de metais-traço levanta grandes preocupações sobre os impactos gerados no ecossistema, podendo haver severas consequências ao longo dos anos. Mesmo regiões não afetadas podem ainda ser contaminadas pela mobilização de metais pela bacia do Rio Doce (GOMES et al., 2017). Por mais que a legislação citada seja considerada avançada, pode estar havendo um enfraquecimento das sanções por parte dos próprios legisladores. Muitos estados brasileiros têm dependência econômica das atividades de mineração, como Minas Gerais e Pará, e as complexas relações entre economia, política e consciência ambiental acabam protelando a solução, ficando ainda mais distante do ideal (SALVADOR et al., 2020). É necessário portanto o desenvolvimento de métodos mais eficientes para a estocagem e reciclagem destes resíduos. Uma das mais nobres maneiras de utilizar o resíduo de mineração do ferro, como aqui se propõe, é transformá-lo em um nanomaterial tecnológico de variada aplicabilidade – as nanopartículas de óxido de ferro, mais especificamente as nanopartículas de magnetita (Fe₃O₄).

3.5 Nanotecnologia e nanomateriais

3.5.1 Aplicações gerais

A nanotecnologia e os nanomateriais vem revolucionando a ciência no mundo moderno e possui aplicações em diversas áreas como medicina, biomedicina, biotecnologia, indústria de alimentos e ambiente (FORMOSO et al., 2016; SALEM et al., 2022). Nanomateriais são caracterizados pelo tamanho menor ou igual a 100 nm, cujas propriedades são distintas do material em escala macroscópica (SERRANO, 2010; SALEM et al., 2022). Nanopartículas (NP) podem ser utilizadas no diagnóstico, detecção e tratamento de câncer devido a interações covalentes com moléculas biológicas como proteínas, peptídeos e ácidos nucleicos (NIE et al., 2007; AHMED et al., 2022). Nanopartículas superparamagnéticas de óxido de ferro são utilizadas como agente de contraste para identificação de câncer de próstata (NIE et al., 2007). Na indústria alimentar são utilizadas nanopartículas micelares e biopoliméricas, além

do desenvolvimento de nanobiossensores para garantir a segurança dos alimentos, protegendo da oxidação e detectando patogênicos (SOZER; KOKINI, 2009). As nanopartículas podem ser classificadas em diferentes grupos, dependendo da morfologia, tamanho e características físicas e químicas (KHAN; SAEED; KHAN, 2019).

3.5.2 Nanopartículas baseadas em carbono

Há três tipos principais de nanopartículas baseadas em carbono: (i) fulerenos (C₆₀), classificados como molécula de carbono de natureza esférica ligadas por uma cadeia insaturada com carbonos de hibridação sp². A estrutura é composta por até 1500 átomos de carbono com diâmetros de 8,2 nm para monocamadas e de 4 a 36 nm para multicamadas (SALEM et al., 2022; PATEL; SINGH; KIM, 2018). Devido à condutividade elétrica, alta resistência e estrutura esférica, fulerenos têm vasto interesse comercial; (ii) grafeno, um dos alótropos do carbono, é o primeiro nanomaterial bidimensional formado por uma rede hexagonal, com características como alta resistência, condutividade e principalmente leveza, que lhe conferem um alto interesse comercial (SALEM et al., 2022); (iii) nanotubos de carbono (NTC), formados a partir de arranjos hexagonais de carbono com estrutura cilíndrica, podendo variar de 0,7 nm para monocamadas (parede simples) a 100 nm para multicamadas (MOHANTA et al., 2019). Outros nanomateriais baseados em carbono são as nanofibras, semelhantes aos NTC mas com formato cônico, e o carbon black, um material amorfo, esférico, com tamanho variando de 20 a 70 nm, podendo agregar e atingir até 500 nm.

3.5.3 Nanopartículas baseadas em cerâmicas e polímeros

As nanopartículas de cerâmica são sólidos inorgânicos e não metálicos. Podem vir de várias formas e tamanhos, incluindo materiais amorfos, policristalinos e ocos. Suas principais aplicações se concentram nas áreas de catálise e fotocatálise e na degradação de diversos corantes (OTITOJU et al., 2020). As nanopartículas poliméricas são baseadas em compostos orgânicos e possuem formato esférico ou em capsula. São simples de funcionalizar e possuem diversas aplicações descritas em processos biológicos e tratamento de câncer (DACRORY; HOSNY; HASANIN, 2021).

3.5.4 Nanopartículas baseadas em metais e óxidos metálicos

As nanopartículas metálicas podem ser constituídas a partir de vários metais como Al, Cd, Co, Cu, Au, Fe, Tb, Ag e Zn, com tamanho variando de 10 a 100 nm (JAGADEESAN et al., 2021). Os metais podem ser associar ao oxigênio na formação de óxidos metálicos, como os de Fe₃O₄, Fe₂O₃, ZnO, NiO, entre outros, com propriedades distintas como tamanho de

poro, tamanho de superfície, formatos, colorações, reatividade e sensibilidade. Apresentam diversas aplicações em catálise, processos biológicos e no ambiente, além de ter alto valor agregado no meio industrial (SALEM et al., 2022).

3.5.5 Aplicações para o tratamento de água

Os tratamentos convencionais como sedimentação, floculação/coagulação, osmose reversa, fotocatalise, sorção e biorremediação não são capazes de remover todos os contaminantes da água (SHARMA et al., 2009). A utilização de nanosorventes pode melhorar a qualidade de água devido à sua alta capacidade de sorção e alta área superficial. Os mais utilizados são nanopartículas magnéticas (NPM) e nanotubos de carbono (NTC). Entretanto, estudos sugerem toxicidade para o ambiente a partir da utilização de NTC (FIRME; BANDARU, 2010). As NPM podem remover metais, corantes, pesticidas, herbicidas, compostos fenólicos, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, entre outros. Seu baixo custo, alta área superficial, superfície ajustável, regeneração e recuperação as tornam muito atrativas para processos de sorção (NIE et al., 2007). A Tabela 3.5, adaptada de Formoso et al. (2016), ilustra nanomateriais e suas utilizações no tratamento de água.

Tabela 3.5: Nanomateriais utilizados para o tratamento de água em relação a poluentes alvo. NPM (nanopartículas magnéticas), NP(nanopartículas)

Nanomaterial	Aplicações	Poluentes
NPM	Sorção, detecção e monitoramento	Metais, corantes, pesticidas e compostos orgânicos
Si-NP	Sorção, detecção e monitoramento	Metais e corantes
NTC	Sorção, controle microbiano e desinfecção	Metais, corantes, microorganismos
Fe-NP (valência zero)	Redução eletroquímica	Metais e radionuclídeos
TiO ₂ -NP	Fotocatalise, monitoramento e desinfecção	Corantes e microorganismos
NP Bi-metálicas	Redução eletroquímica	Metais e bifenilos policlorados

Fonte: Adaptado de Formoso et al. (2016)

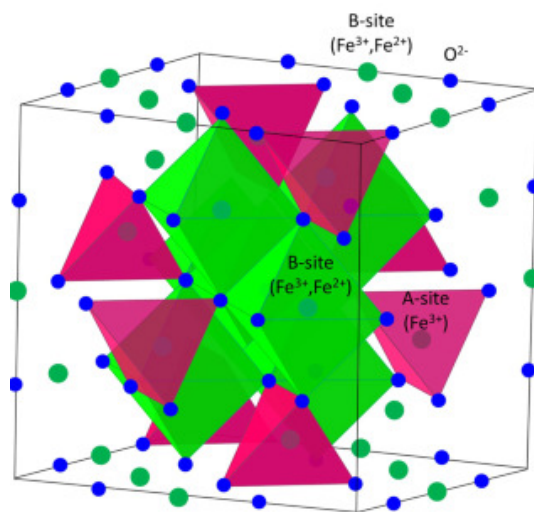
São também destacadas as nanopartículas de Si para a remoção de metais e de TiO₂ com importante aplicação em fotocatalise e interesse comercial (MITAL; TRIPATHI, 2011). Nanopartículas de magnetita é que foram utilizadas nos processos de tratamento de água.

3.5.6 Nanopartículas supermagnéticas de magnetita (Fe₃O₄)

Um dos óxidos de ferro mais importantes é a magnetita (Fe₃O₄) ou Fe³⁺[Fe³⁺Fe²⁺]O₄, um sólido de coloração preta que contém íons Fe(II) e Fe(III) formando dois tipos de arranjos

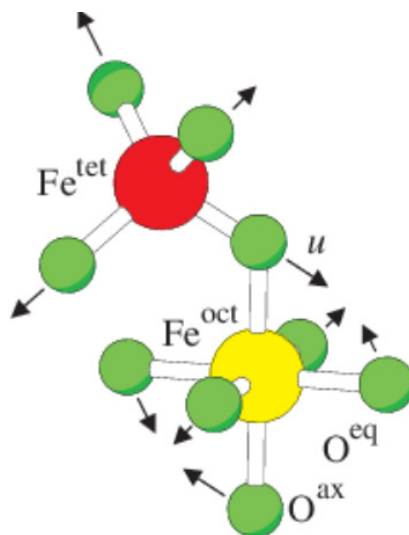
entre si: Os íons Fe(III) ocupam espaços tetraédricos e octaédricos enquanto os íons Fe(II) ocupam apenas espaços octaédricos, constituindo um material com camadas tetraédricas e octaédricas mistas do tipo espinélio inverso, conforme as Figs. 3.1 e 3.2.

Figura 3.1: Estrutura de espinélio inverso do óxido de ferro: magnetita Fe_3O_4



Fonte : Kozlenko et al. (2019)

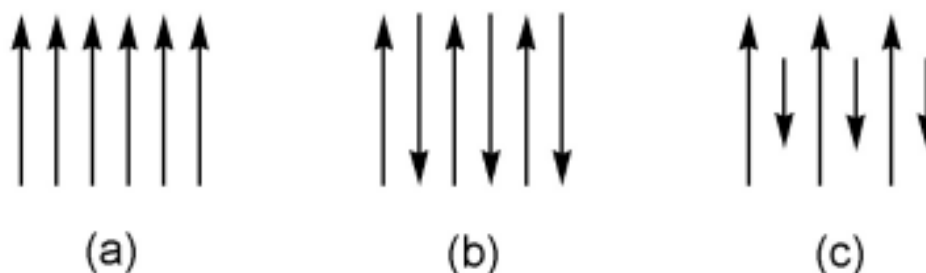
Figura 3.2: Arranjo tetraédrico e octaédrico dos átomos de Fe na magnetita. Fe^{tet} representa os átomos de ferro em sítios tetraédricos, Fe^{oct} representa os átomos de ferro em sítios octaédricos e μ o momento magnético



Fonte : Bressan et al. (2019)

Abaixo da temperatura de Curie (850 K) os momentos angulares de spin dos sítios tetraédricos e octaédricos são antiparalelos com diferentes magnitudes, causando o efeito de ferrimagnetismo na magnetita, uma propriedade importante para diversas aplicações. Os diferentes tipos de magnetismo são representados na Fig. 3.3.

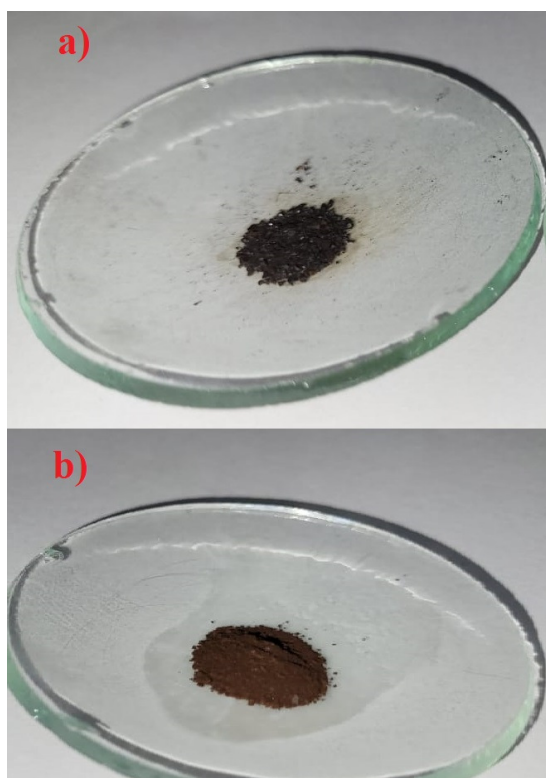
Figura 3.3: Diferentes arranjos de dipolos magnéticos: a) Ferromagnetismo, b) Antiferromagnetismo (material diamagnético) e c) Ferrimagnetismo



Fonte : Bressan et al. (2019)

A maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) é a forma oxidada da magnetita, não possuindo mais íons Fe^{2+} , ocupantes de sítios octaédricos. Portanto, o maior número de sítios vazios octaédricos diminui o caráter magnético. A $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ é caracterizada por coloração marrom avermelhada, preservando equilíbrio entre as duas formas. A Fig. 3.4 mostra a magnetita e a maghemita na forma sólida, com as devidas características de coloração e aspecto de pó.

Figura 3.4: Nanopartículas em pó de a) magnetita e b) maghemita



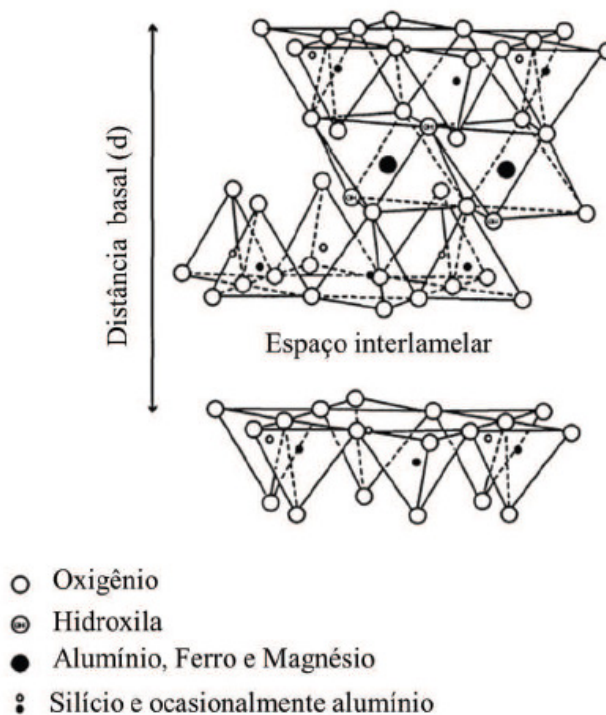
Fonte : Do Autor 2022

As características magnéticas das nanopartículas de magnetita podem ser associadas a outros materiais como argilominerais, para incrementar propriedades e aplicações.

3.6 O argilomineral bentonita

Bentonita é um argilomineral caracterizado como argiloso pelo triângulo textural (Anexo C) composto principalmente por montmorilonita do grupo das esmectitas, podendo apresentar componentes como feldspatos, anfíbios, quartzo e cristobalita (CAGLAR et al., 2009). As esmectitas possuem forma lamelar, com duas camadas de tetraedros de sílica envolvendo uma camada de octaedros de alumínio, nas proporções 2:1. A Fig. 3.5 ilustra a estrutura.

Figura 3.5: Estrutura do argilomineral bentonita



Fonte: (CARLSON, 2004)

A cela unitária das esmectitas pode ser representada por $\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ para as dioctaédricas e por $\text{Si}_8\text{Al}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ para as trioctaédricas. Nestes materiais pode ocorrer o fenômeno de substituição isomórfica, total ou parcial, dos cátions nas camadas tetraédricas e octaédricas. Nos sítios tetraédricos, íons tais como Si(IV) podem ser substituídos por Al(III). Nos sítios octaédricos, íons Al(III) podem ser substituídos por Mg(II), Fe(III), Fe(II), Li(I), Zn(II). As substituições isomórficas são responsáveis pela origem da carga negativa na superfície do material e consequente capacidade de sorção de cátions (FONSECA et al., 2005).

No Brasil, as reservas de bentonita chegam a 31 milhões de ton, concentrando 48,2% no Paraná, 24,5% na Paraíba, 17,9% em São Paulo e 9,4% na Bahia. O principal produtor de bentonita se encontra em Boa Vista - Paraíba (GOVERNO-BRASILEIRO, 2014). De fácil obtenção, a bentonita possui diversas aplicações na indústria, agricultura e ambiente, devido

a propriedades como alta capacidade de troca catiônica (CTC) (400 a 1500 meq kg⁻¹), alta área superficial, capacidade de expansão e hidratação, que conferem capacidade sortiva de poluentes ambientais. O grau de expansão varia de acordo com a natureza do cátion interplanar, carga lamelar, natureza dos sítios de carga gerados e às vezes alguns contaminantes. Como exemplo cita-se a fácil hidratação de íons Na⁺ na bentonita sódica, o que confere alto grau de expansão, variando de 9,8 Å quando a argila é exposta ao ar a um máximo de 40,0 Å, quando a argila é totalmente dispersa em meio líquido (VELDE, 1992). A natureza do cátion interplanar é portanto um fator importante, podendo melhorar a qualidade do material quanto às propriedades de sorção.

3.7 Processos de sorção e dessorção

Os processos físicos e químicos que caracterizam a transferência de uma espécie química (moléculas, íons) da solução para a superfície ou interior de um sólido são denominados sorção. A espécie acumulada na superfície é denominada sorvato e o material sólido sorvente. A sorção também descreve os processos de adsorção e absorção (difusão), quando o mecanismo ainda não é totalmente conhecido (BRADL, 2004). Da mesma forma que moléculas e/ou íons podem sorver na superfície de um determinado material, também podem ser liberados em um processo inverso, a dessorção. A intensidade da dessorção reflete a mobilidade das espécies sorvidas, sendo um fator importante na determinação do grau de reversibilidade do processo de sorção (BOEIRA; SOUZA, 2004).

Há basicamente dois tipos de sorção: a sorção específica ou de esfera-interna e a não-específica, de esfera-externa (CAMARGO; ALLEONI; CASAGRANDE, 2001). A complexação de esfera-interna exhibe caráter mais covalente, quando as interações entre as espécies são mais intensas, enquanto a de esfera-externa exhibe interações mais fracas, consideradas eletrostáticas (SPARKS, 2005; SPOSITO, 2008; FORD; SCHEINOST; SPARKS, 2001). A valência dos íons é de extrema importância porque determina a seletividade no processo de sorção. Quanto maior a carga e menor o raio, maior a densidade de carga, e portanto maior a probabilidade do íon ser sorvido. Se possuir a mesma valência, íons hidratados com menor raio de hidratação tem preferência, sendo mais intensamente retidos (RAIJ, 1991; JI; LI, 1997).

Para a interpretação dos fenômenos de sorção, modelos matemáticos são usados para o cálculo de parâmetros ajustáveis na descrição da sorção e da dessorção. Os parâmetros ajustados às isotermas por modelos adequados permitem prever o comportamento das espécies durante os processos, fornecendo informações importantes quanto a capacidade máxima de sorção, índice de histerese e fator de mobilização (GALUNIN et al., 2014).

3.7.1 Isotermas de sorção e dessorção

Uma isoterma relaciona a concentração do sorvato na fase sólida (mg kg^{-1}) com a concentração em solução após o equilíbrio (mg L^{-1}), considerando temperatura e pressão constantes, força iônica e pH (ESSINGTON, 2015). Podem ser consideradas 4 classes de isotermas (GILES et al., 1960; FONTES; FERREIRA; ALLEONI, 2006): (i) a isoterma de formato em S possui uma curvatura característica, indicando que a sorção ocorre mais facilmente em concentrações mais elevadas de soluto, quando há uma competição entre as espécies de soluto e solvente pelos sítios ativos do sorvente; ocorre também uma interação específica entre o sorvato e o sorvente; (ii) a isoterma em forma de L indica uma alta afinidade do sorvato pelo sorvente. Quanto maior a sorção, maior a dificuldade para que as moléculas de soluto encontrem sítios de sorção disponíveis, quando o meio é concentrado; (iii) na isoterma em forma de H, uma variante do tipo L, a interação do sorvato com o sorvente se dá em soluções muito diluídas, resultando em sorção praticamente total; (iv) a isoterma em forma de C exibe uma relação linear entre a quantidade de soluto sorvido e a concentração na solução em equilíbrio. Este perfil de curva é observado quando se tem um soluto para dois solventes imiscíveis, também conhecido como sorção hidrofóbica (ALCALA, 2007).

Os modelos matemáticos para as isotermas de sorção mais conhecidos são os de Langmuir (LANGMUIR, 1916) e Freundlich (FREUNDLICH, 1906). Outros modelos têm sido aplicados para o ajuste de isotermas, considerando mais de um tipo de sítio de sorção como o de SIPS (SIPS, 1948). O modelo utilizado depende do objetivo do estudo, pois cada um possui características específicas para o tipo de isoterma de sorção a ser obtida.

O modelo de Langmuir é representado na Eq. (3.12) (LANGMUIR, 1916; BLAHOVEC; YANNIOTIS, 2009):

$$C_{sorb} = \frac{bKC_{eq}}{1 + bC_{eq}}, \quad (3.12)$$

na qual C_{sorb} é a concentração sorvida no equilíbrio, b a quantidade máxima de sorção para a formação de uma monocamada completa, K a constante de Langmuir correspondente à afinidade sorvente-sorvato e C_{eq} a concentração do sorvato no equilíbrio.

O modelo de Langmuir foi originalmente desenvolvido para descrever a adsorção de gás em sólido. É um modelo empírico e assume sorção em sítios ativos uniformes com recobrimento em monocamada. A sorção só pode ocorrer em um número finito de sítios localizados, idênticos e equivalentes sem interação lateral e impedimento estérico entre moléculas de sorvato, mesmo em sítios adjacentes.

No modelo de Freundlich, descrito pela Eq. (3.13) (FREUNDLICH, 1906; BLAHOVEC;

YANNIOTIS, 2009):

$$C_{sorb} = K_f C_{eq}^n, \quad (3.13)$$

C_{sorb} é a concentração sorvida no equilíbrio, K_f a constante de Freundlich, C_{eq} a concentração do sorvato no equilíbrio, n a intensidade de sorção, além da heterogeneidade da superfície.

O modelo de Freundlich considera a sorção não-ideal e reversível, a heterogeneidade dos sítios com distribuição não-uniforme estimada pelo parâmetro n , além de não ser restrito à sorção em monocamada (DO, 1998). O modelo tem sido amplamente aplicado a sistemas heterogêneos, especialmente para compostos orgânicos (FOO; HAMEED, 2010). Sítios de interação mais energéticos são os primeiros a ser ocupados. O aumento na quantidade de sítios ocupados está diretamente relacionado à diminuição na intensidade das interações (YOUSEF; EL-ESWED; AL-MUHTASEB, 2011).

Em alguns casos, o modelo que mais se ajusta à isoterma de sorção é o modelo duplo de Langmuir-Freundlich, devido à ocorrência de sítios com diferentes afinidades sorvato-sorvente. A Eq. (3.14), descreve mais de um tipo de sítio de sorção (GALUNIN et al., 2010; CONSTANTINO et al., 2018):

$$C_{sorb} = \sum_{j=1}^J \frac{b_j (K_j C_{eq})^{n_j}}{1 + (K_j C_{eq})^{n_j}}, \quad (3.14)$$

na qual j representa os diferentes tipos de sítios de sorção, b_j (mg kg^{-1}) a capacidade máxima de sorção ou número de sítios disponíveis, K_j (L kg^{-1}) o parâmetro de afinidade entre sorvato e sorvente e n_j a heterogeneidade dos sítios de sorção (GALUNIN et al., 2010). Quanto menor o valor de n_j , mais irreversível é a sorção (DO, 1998).

Modelos matemáticos adequados serão usados para ajuste das isotermas e determinação de parâmetros ajustáveis para descrever os processos de sorção e dessorção envolvidos na remoção de Fe(II) e Mn(II) da água usando o material desenvolvido com magnetita em recobrimento à bentonita, B-Mag.

4 Materiais e métodos

4.1 Amostras e reagentes

Amostras de lama de mineração foram coletadas no município de Bento Rodriguez após 5 meses do desastre ambiental no ponto de coleta 20°14'13.2"S e 43°25'20.2"W, próximo ao local do rompimento da barragem de Fundão. As amostras de águas superficiais foram coletadas na bacia do Rio Doce nos pontos P1 (20°16'39.2"S 43°26'16.9"W) logo no início do rompimento da barragem e P2(19°38 '39.9"S 39°49'27.0"W) no final da bacia. Todas as amostras foram armazenadas em frascos de polietileno previamente descontaminadas com HNO₃ 10%. Para garantir a armazenagem adequada as amostras de água também foram acidificadas com HNO₃ ultra puro, garantindo sua conservação. A bentonita é proveniente do município de Vitória da Conquista - Bahia, cedida pela empresa Aligra de Taubaté-SP. Os reagentes utilizados foram Ca(NO₃)₂·4H₂O (Dinâmica, analytical grade), FeCl₂ (Sigma-Aldrich, 98,0%), NH₄OH (Synth, analytical grade), FeCl₂·4H₂O (Dinâmica, analytical grade), FeCl₃·4H₂O (Dinâmica, analytical grade), solução padrão de Mn 1,000 mg L⁻¹ (ICP, Certipur Merck), solução padrão de Fe 1,000 mg L⁻¹ (ICP, Certipur Merck), [Fe(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O] (Nuclear, analytical grade), 1,10-fenantrolina C₁₂H₈N₂·H₂O (Sigma Aldrich, 99%), cloridrato de hidroxilamina NH₂OH·HCl (Sigma Aldrich, 99%), KCl (Synth, analytical grade), H₂SO₄ (Synth, 98%), HCl (Synth, 37%), HNO₃ (Synth, 63%), NaOH (Dinâmica, analytical grade), NaNO₃ (Dinâmica, analytical grade) A água utilizada foi obtida pelo sistema de purificação Milli-Q[®] Simplicity 185.

4.2 Caracterização da lama de mineração

4.2.1 Composição química

Todos os experimentos envolvendo a caracterização da lama foram efetuados a partir da mesma amostra de lama utilizada por Frachini et al. (2021). A composição química da lama foi determinada por fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDXRF, Ray-Ny EDX 720 Shimadzu). As amostras foram colocadas em um filme fino de poliéster (Chemplex) no modo quantitativo com colimador de 10 mm, detectores de Si(Li) em dois canais, Ti-U em

50 kV, corrente de 13 μA e Na-Sc a 15 kV, corrente de 202 μA e tempo de análise 100 s.

4.2.2 Quantificação de metais a partir da lama de mineração

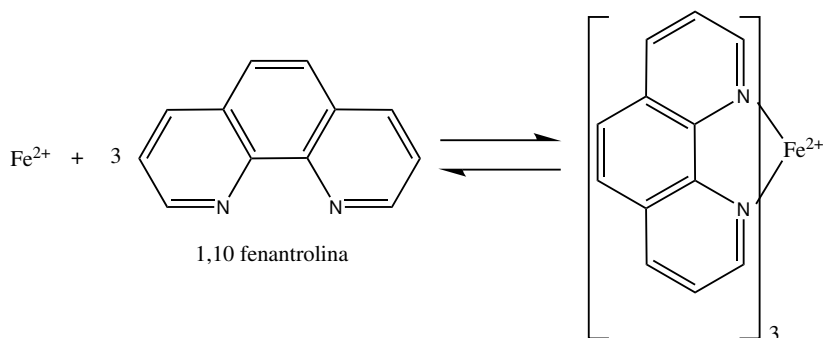
Os metais quantificados na lama foram principalmente Fe, Mn e Al, além de Cu, Ag, Pb, Cr, Zn, Cd, Ni e Co. Para a quantificação, 250 mg de amostra foi submetida a uma digestão ácida com 8,0 mL de HNO_3 e 2,0 mL de água em um micro-ondas (Ethos One), em uma potência de 1200 W com rampas de temperaturas variando de 0° a 80° , 80° a 120° e 120° a 210°C durante 60 min. As soluções resultantes foram diluídas, filtradas em membrana de nylon (Filtril 0.22 μm) e analisadas por espectroscopia de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS, Varian-820). Os parâmetros utilizados pela técnica de ICP-MS consistem em potência de rádio frequência de 1,4 kW, tempo de análise de 30 s por amostra, fluxo de argônio de nebulização 0,21 L min^{-1} e do plasma 17,0 L min^{-1} .

4.3 Extração de Fe a partir da lama de mineração

As amostras de lama passaram por um processo de homogeneização. Em seguida foram secas em estufa, pulverizadas em uma malha de inox de 2,0 mm e estocadas em frascos de polietileno devidamente descontaminados com solução de HNO_3 10% (v/v). 107 mL de HCl 30% (v/v) foram adicionados a 50,0 g da lama e a mistura foi aquecida em banho de óleo até 100°C por 1,5 h sob agitação constante. O produto obtido (líquido) que contém o extrato de Fe foi filtrado e utilizado posteriormente para a síntese de nanopartículas de magnetita. O resíduo sólido foi seco em temperatura ambiente e levado ao forno mufla a 900°C para outros usos não incluídos neste estudo (YU; XUE; HUANG, 2009).

4.4 Quantificação de Fe(II) e Fe(III) na lama de mineração pelo método da 1,10-fenantrolina

O princípio do método se baseia na complexação do Fe(II) pela 1,10 fenantrolina, formando um complexo de cor alaranjada $[\text{Fe}(\text{o-phen})_3]^{2+}$, descrita na Fig. 4.1. O fato da 1,10 fenantrolina ser específica para o Fe(II), possibilita quantificar Fe(II) por técnica espectrofotométrica (FORTUNE; MELLON, 1938).

Figura 4.1: Complexação do Fe(II) com 1,10 fenantrolina

Fonte: Do Autor, 2021

Todas as soluções foram preparadas utilizando água ultra-pura Milli-Q. Preparou-se uma solução estoque de 200 mg L^{-1} do padrão sulfato ferroso amoniacal $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ utilizando $0,2 \text{ mL}$ de H_2SO_4 para garantir completa solubilização para a forma iônica Fe(II) e construção da curva analítica. Adicionalmente, foram preparadas soluções de cloridrato de hidroxilamina $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 10% para redução de Fe(III) a Fe(II) e de 1,10-fenantrolina $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 1,0% (m/v) com 2 gotas de HCl para complexação do Fe(II).

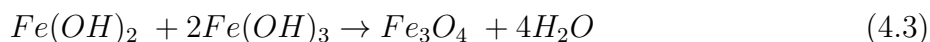
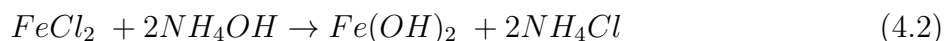
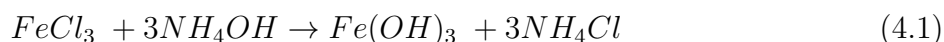
Para a quantificação de Fe(II) e Fe(III), a amostra de lama de mineração foi tratada de acordo com a NTS 010 (SABESP, 2001), seguindo as mesmas etapas da curva de calibração. O extrato de ferro obtido a partir da lama de mineração foi diluído para chegar a uma faixa de $0,1$ a $1,0 \text{ mg L}^{-1}$. Os procedimentos foram adaptados de Fortune e Mellon (1938) e Yih-Wen, Santhanam e Allen (1981). Para a quantificação de Fe(II) e Fe(III) no extrato diluído, foram preparados $10,0 \text{ mL}$ de soluções variando de $0,2$ a $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe(II) e de ferro total usando a solução estoque de 200 mg L^{-1} de $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, resultando em duas curvas analíticas: uma para Fe(II) e a outra para Fe total. A cada diluição foram adicionados $0,2 \text{ mL}$ HCl para garantir a solubilização de todo o ferro. Foram quantificados Fe total e Fe(II). Na quantificação de Fe total foram utilizados [$0,1 \text{ mL}$ de hidroxilamina + $0,25 \text{ mL}$ de 1,10-fenantrolina] para a redução de Fe(III) a Fe(II) e complexação nas soluções da curva e nas amostras de lama diluídas. Na quantificação de Fe(II) foi utilizado apenas $0,25 \text{ mL}$ de 1,10-fenantrolina em cada solução. As amostras foram analisadas em espectrofotômetro de absorção molecular UV-VIS Shimadzu UVmini-1240 a 510 nm com cubeta de quartzo de 10 mm , em duplicata. A concentração de Fe(III) foi determinada pela diferença entre Fe total e Fe(II); $[C_{\text{Fe}_{total}} = C_{\text{Fe}^{2+}} + C_{\text{Fe}^{3+}}]$. A análise deve ser feita logo em seguida ao tempo de complexação de 10 a 15 min , devido à estabilidade da solução.

4.5 Síntese de nanopartículas de Fe₃O₄ (Mag-NPR) a partir do extrato de Fe da lama de mineração

A síntese do material segue a metodologia de co-precipitação de Shen, Laibinis e Hatton (1999) e Iyengar et al. (2014). O sistema é descrito na Fig. 4.2. Um Erlenmeyer de 250 mL contendo 35,0 mL de água destilada foi acoplado a um cilindro de nitrogênio de 10 m³ (5.0 analítico, 99,99% White Martins) para desoxigenação da água por 30 min. Em seguida, dissolveu-se 4,2 mmol de FeCl₂.4H₂O e 8,4 mmol do extrato de Fe da lama de mineração obtido na etapa de extração descrita na seção 4.2, na proporção 1:2. Um termômetro foi acoplado para medir a temperatura e o sistema foi aquecido a 33°C sob agitação magnética. Em alguns minutos a cor amarelada passou a laranja, indicando a completa hidrólise do cloreto ferroso e férrico. Após aquecer a mistura reacional, 7,0 mL de NH₄OH 25% (v/v) foram adicionados sob vigorosa agitação. A cor laranja passou então a uma cor preta indicando a formação da Mag-NPR. A temperatura foi mantida em 33°C por mais 30 min para garantir a máxima formação de nanopartículas.

O experimento inteiro foi cuidadosamente realizado em atmosfera de N₂ para evitar a oxidação do material. A suspensão foi resfriada em temperatura ambiente e decantada magneticamente, utilizando um ímã de Nd₂Fe₁₄B e lavando 5 vezes com metanol e acetona na proporção 1:1 (ZUIN et al., 2017), até atingir pH 7,0. Ao final da lavagem o precipitado foi seco à vácuo em temperatura ambiente, totalizando aproximadamente 1,0 g.

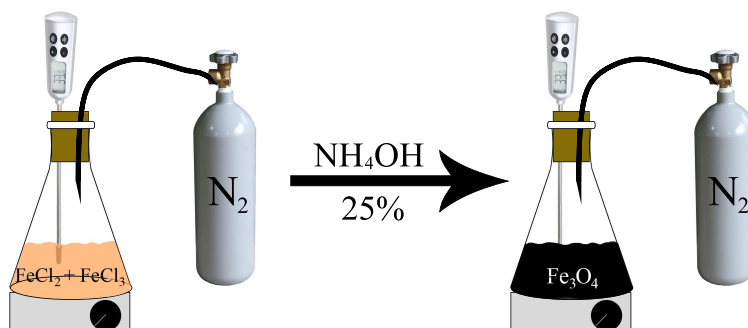
A sequência de formação de Mag-NP a partir de FeCl₂ e FeCl₃ em meio alcalino é descrita pelas Eqs. (4.1) a (4.3), considerando a co-precipitação com a solução de NH₄OH 25% (IYENGAR et al., 2014):



4.6 Revestimento da Bentonita com Mag-NPR (B-Mag)

O argilomineral bentonita foi revestido com o material Mag-NPR sintetizado anteriormente. Foram adicionados 5,0 g de bentonita e 1,0 g de Mag-NPR em 100 mL de água destilada (AHMED; ISRAA, 2018; MOHAMMED et al., 2018) em um Erlenmeyer de 250 mL. A mistura foi levemente agitada em agitador orbital (EV020, EVlab) durante 1 h. Em seguida, foi aplicado um campo magnético na solução para separar o sólido do sobrenadante por de-

Figura 4.2: Sistema acoplado para a síntese de Mag-NPR . Adição de FeCl_2 e FeCl_3 na proporção 1:2 em água e atmosfera controlada de $\text{N}_2(g)$. A precipitação da Mag-NPR ocorre com a adição de NH_4OH 25% (v/v) e posterior decantação magnética



Fonte: Do Autor 2022

cantação magnética. O novo material, denominado bentonita magnética (B-Mag), foi seco em estufa a 50°C durante 3 h e armazenado em dessecador à vácuo (SHAHWAN et al., 2010).

4.7 Caracterização dos materiais

4.7.1 Composição química das nanopartículas de magnetita (Mag-NPR)

Para quantificar os metais em Mag-NPR, 10,0 mg de material foram eluídos com 1,0 mL de HNO_3 ultra puro. O volume foi completado para 10 mL com água ultra pura e a suspensão foi agitada em dispositivo orbital durante 30 min até destruição completa do sólido. A amostra foi filtrada em membrana de nylon $0,22 \mu\text{m}$ e analisada por Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES, Perkin Elmer-Optima 8000) nas seguintes condições: Potência RF de 1500 W, fluxo de argônio do plasma 15 L min^{-1} , fluxo de argônio de nebulização $0,42 \text{ L min}^{-1}$. O experimento foi realizado em triplicata para a quantificação de Fe, Mn, Cu, Ni, Pb, Cd e Ag.

4.7.2 Difração de raios-X (DRX)

As medidas de difração de raios-X (DRX) foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios-X do LARX-UEL, em um difratômetro da marca PANalytical modelo XPert PRO MPD, com radiação CuK_α , na técnica conhecida como Θ - 2Θ , geometria Bragg Brentano. A tensão e a corrente foram 40 kV e 30 mA, respectivamente. O intervalo de varredura 2Θ foi

de 5° a 80° com passo angular de $0,03^\circ$. O tempo de contagem por ponto foi de 2,0 s. Para desprezar possíveis orientações preferenciais no processo de preparação, as amostras foram giradas ciclicamente durante a medida com um período de 1 s. O tamanho do cristalito (D) para a Mag-NPR foi determinado pela equação de Scherrer (CHEN et al., 2020) segundo a Eq. (4.4):

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\Theta)}, \quad (4.4)$$

na qual K é uma constante dependente do formato da partícula esférica (0,94), λ o comprimento de onda (0,15406 nm), $\beta(2\Theta)$ a largura na metade da altura máxima do pico de difração (FWHM) e Θ o ângulo de difração.

4.7.3 Espectroscopia no infravermelho (IV)

Espectros de infravermelho foram obtidos em um espectrômetro Prestige-21 (Shimadzu, Kyoto, Japão), com resolução de $2,0 \text{ cm}^{-1}$ e varredura variando de 4000 a 400 cm^{-1} . As amostras foram analisadas em discos de brometo de potássio (KBr) com 1% de carga de massa.

4.7.4 Área superficial específica e distribuição de tamanho dos poros

A área superficial e a distribuição do tamanho de poros foram determinadas pela fissorção de N_2 e os dados obtidos pelos métodos BET(Brunauer, Emmett, Teller) e BJH (Barrett, Joyner, Halenda) a 77 K utilizando um analisador de superfície (Quantachrome Instruments). As análises foram conduzidas em amostras pulverizadas de bentonita, Mag-NPR e B-Mag após secagem à vácuo a 200°C durante 2h. (IYENGAR et al., 2014; THOMMES et al., 2015). O método BET se dá pelo equilíbrio entre um gás (a fase gasosa, N_2) e a fase sorvida (o material a ser estudado), considerando que a velocidade de sorção é igual a de dessorção e quando a pressão de equilíbrio (P) do sistema é igual à pressão de saturação (P_0), o vapor é condensado e considera-se o número de sítios de sorção infinitos. Assim tem-se a Eq. 4.5 do BET como:

$$\frac{P}{n(P_0 - P)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} \frac{P}{P_0}, \quad (4.5)$$

na qual, n é a quantidade de gás sorvido (mol), n_m a quantidade de gás adsorvido em uma monocamada (mol), C a constante que relaciona a energia no processo sorção em múltiplas camadas, R constante dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T temperatura absoluta (77K) (THOMMES et al., 2015). O cálculo da área superficial se dá pela relação linear entre os termos da

Eq. 4.5, $\frac{P}{n(P_0-P)}$ e $\frac{P}{P_0}$, conforme a Eq.4.6:

$$A_{BET} = \frac{1}{a+b} N a_m, \quad (4.6)$$

na qual, A_{BET} é a área superficial do material ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), N o número de Avogadro ($6,02 \times 10^{-23} \text{mol}^{-1}$), $a_m(\text{N}_2)$ a área da molécula ($0,162 \times 10^{-18} \text{m}^2$), com $a = \frac{1}{n_m C}$ e $b = \frac{C-1}{n_m C}$.

Para determinar a distribuição de tamanho e volume de poros é utilizada a Eq. 4.7, do método BJH:

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{2}{r} \frac{\gamma V}{RT} \cos\Theta, \quad (4.7)$$

na qual, γ é a tensão superficial do líquido quando o gás é condensado (erg cm^{-2}), V o volume molar do sorvato ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$), Θ o ângulo de contato entre o material e a fase condensada e r o raio de curvatura médio do menisco do líquido (cm).

As medidas foram determinadas pela isoterma de dessorção devido à evaporação do gás ocorrer mais rapidamente do que sua condensação. A faixa do diâmetro de poro calculada pelo método de BJH pode variar de 1 a 25 nm considerando a condensação capilar do equilíbrio entre o $\text{N}_{2(l)}/\text{N}_{2(g)}$.

4.7.5 Análises físico-químicas da bentonita

O pH da bentonita foi medido em água e em solução de KCl na proporção de 1:2,5 solo:solução para calcular o ΔpH e determinar a carga da superfície. A matéria orgânica (MO) foi quantificada pela oxidação com dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$) em meio sulfúrico, utilizando o calor desprendido como fonte de energia (EMBRAPA, 2011; WALKLEY; BLACK, 1934). O experimento foi realizado em triplicata. 0,5 g de bentonita foi adicionado em Erlenmeyer de 250 mL, incluindo um branco. 10,0 mL de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ $0,067 \text{mol L}^{-1}$ em meio sulfúrico foram adicionados em cada frasco juntamente com um tubo de ensaio cheio de água, como um condensador, para que o vapor desprendido não fosse totalmente perdido. Os Erlenmeyers foram aquecidos em agitador magnético (Kasvi, K40-1810H) em fervura branda durante 5 min. Em seguida, 80 mL de água destilada, 2,0 mL de ácido ortofosfórico (H_3PO_4) e 3 gotas do indicador difenilamina foram adicionados. A solução resultante foi titulada com sulfato ferroso amoniacal [$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] $0,1 \text{mol L}^{-1}$ até que a cor azul passasse a verde. O cálculo da MO é baseado na quantidade de carbono orgânico no material, pelas Eqs. (4.8) e (4.9):

$$C = (40 - V)0,6f \quad (4.8)$$

$$MO = (1,724)C, \quad (4.9)$$

sendo C a concentração de carbono orgânico (g kg^{-1}) e f 40/V gasto de sulfato ferroso amoniacal na prova do branco. O fator 1,724 é relativo a uma participação de 58% de carbono na composição do húmus.

Para a determinação do pH_{PCZ} da bentonita (Apêndice A) foram utilizados 4,0 g de material individualmente em tubos falcon, numerados em três fileiras (I, II e III) de 1 a 15 cada. 10,0 mL de solução de KCl foram adicionados: 0,1 mol L^{-1} na fila I, 0,01 na fila II e 0,001 na fila III, alterando a força iônica do meio. Nos tubos de 1 a 7 foi adicionado HCl 0,01 mol L^{-1} e nos tubos 9 a 15 NaOH 0,01 mol L^{-1} até completar 20 mL (EMBRAPA, 2011). No tubo 8 não houve adição de ácido ou base. As soluções foram mantidas em temperatura de $22 \pm 2^\circ\text{C}$ e agitadas duas vezes por dia durante 4 dias. O pH de cada tubo foi medido para determinação do pH_{PCZ} pela intersecção das curvas de titulação a partir das soluções com diferentes forças iônicas (TSCHAPEK; TCHEICHVILIT; WASOWSKI, 1974).

A capacidade de troca catiônica (CTC) foi determinada pela soma das bases (K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) e alumínio trocável (H^+ + Al^{3+}). O K^+ foi quantificado por fotômetro de chama (Analyser,910) e Ca^{2+} e Mg^{2+} por titulação com EDTA 0,0125 mol L^{-1} em meio tamponado (tampão fosfato, $\text{pH} = 10$) com 4 gotas do indicador negro de eriocromo T.

Para as análises elementares foi utilizada a técnica de EDXRF em um equipamento no modo quantitativo com colimador de 3 mm, atmosfera de ar, tempo de análise de 50 s, 50 kV e corrente de 30 mA.

A análise granulométrica foi realizada pelo método da pipeta, adicionando 1,0 mL hidróxido de sódio (NaOH) 1,0 mol L^{-1} como dispersante, 9,0 mL de água destilada e 2,0 g de bentonita em um Erlenmeyer de 150 mL (CHENG; SCHACHMAN, 1955; EMBRAPA, 2011). A suspensão foi colocada em mesa agitadora orbital (Solab, SL-180) durante 16 h. Em seguida, o volume foi completado para 100 mL em proveta. O tempo de sedimentação pela lei de Stokes foi aguardado, em temperatura controlada de $22 \pm 2^\circ\text{C}$. A primeira camada (5,0 cm de profundidade) foi obtida em um tempo de 3h50min, correspondente à fração argila. A fração de areia foi determinada por peneiração e a de silte pela diferença entre a fração total e a de areia+argila (EMBRAPA, 2011).

4.7.6 Microscopia de varredura eletrônica (MEV)/espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS) e Microscopia de transmissão de alta resolução (HR-MET)

A morfologia dos materiais foi analisada por microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo de alta-resolução (Jeol,JSM-7500F), com o software PC-SEM v.2.1.0.3,

detector Everhart-Thornley (ETD), e por microscopia de transmissão de alta resolução (FEI Tecnai G² F20). A distribuição elementar para o MEV foi determinada utilizando detectores de espectroscopia de raios-X de energia dispersiva (EDS; Thermo Scientific, Ultra Dry), com o software NSS 2.3 (UNESP, 2022).

4.7.7 Magnetômetro de amostra vibrante (VSM)

As medidas magnéticas dos materiais Mag-NPR e B-Mag foram mensuradas a partir de 200 mg de cada amostra por VSM em um magnetômetro MicroSense EZ9, a 298 K para a determinação da saturação de magnetização. As curvas de magnetização foram ajustadas utilizando o modelo de Langevin conforme a Eq. (4.10). M é a magnetização (emu g^{-1}), N o número ideal de interação não superparamagnéticas, μ (emu (d)) o momento magnético, T (K) temperatura, H (Oe) campo magnético, e K_b ($1,373 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$) a constante de Boltzmann (IYENGAR et al., 2014; KUMAR; KUMAR, 2013).

$$M(H) = N\mu \left[e^{\frac{\mu H}{k_b T}} + 1 \right]^{-1} \left[e^{\frac{\mu H}{k_b T}} - 1 \right] - \frac{k_b T}{\mu H} \quad (4.10)$$

4.7.8 Potencial Zeta (ζ) da bentonita e do sistema nanoparticulado Mag-NPR e B-Mag

Para a determinação da carga superficial total dos materiais, o potencial zeta foi medidos no sistema coloidal de -100 a 150 mV, adicionando $10,0$ mg de material em 10 mL de água, em triplicata. As análises foram efetuadas em um zetasizer nano ZS90 (Malvern panalytical) utilizando o software Zetasizer 7.13. Na medida do potencial ζ , um campo elétrico é aplicado na amostra e o movimento eletroforético é mensurado pela técnica de velocimetria a laser baseada no efeito Doppler. A Eq. (4.11) descreve a quantificação do potencial (CLOGSTON; PATRI, 2011):

$$U_e = \frac{2\varepsilon\zeta f(k_a)}{3\eta} \quad (4.11)$$

Rearranjando na Eq. (4.12):

$$\zeta = \frac{U_e 3\eta}{2\varepsilon f(k_a)}, \quad (4.12)$$

U_e é a mobilidade eletroforética, ε a constante dielétrica do meio, η a viscosidade e $f(K_a)$ a função de Henry, representando a razão entre os raios das partículas com a espessura da dupla camada elétrica.

4.8 Experimentos de sorção e dessorção

4.8.1 Estudo do efeito de dosagem, tempo e pH na sorção de Fe(II) e Mn(II) em Bentonita e B-Mag

As soluções padrão de Fe(II) e Mn(II) foram preparadas em concentração de 100 mg L^{-1} em $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Foram variados os parâmetros massa, tempo e pH para obter as melhores condições experimentais. Pesou-se 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 e 0,25 g de bentonita e B-Mag, separadamente. Foram então adicionados 10,0 mL de Fe(II) e 10,0 mL de Mn(II) em concentração $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ (AHMED; ISRAA, 2018) a cada tubo. Para a variação de tempo, adicionou-se 0,2 g de cada material a 10,0 mL de solução $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ de cada íon metálico, variando o tempo de sorção em 30, 60, 90, 120 e 180 min (MOHAMMED et al., 2018). Para a variação do pH, adicionou-se 0,2 g de cada material separadamente a 10,0 mL de solução $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ de cada íon, variando o pH na faixa de 3,0 a 8,0 com HNO_3 ou NaOH (AHMED; ISRAA, 2018). As soluções de variação da massa e do pH foram colocadas sob agitação a 30 rpm em temperatura controlada ($22 \pm 2^\circ\text{C}$) durante 24 h, enquanto as soluções de variação do tempo foram mantidas sob a mesma temperatura e agitação no tempo descrito acima. Para B-Mag foi feita decantação magnética após o período de agitação utilizando o imã de neodímio durante 2 min em cada amostra. As amostras foram centrifugadas a 3048 rpm ($1350 \times g$) por 2 min (EV025 Evilab) e filtradas em membrana de nylon (Filtril $0.22 \mu\text{m}$). Preparou-se a curva analítica para a quantificação dos metais utilizando a técnica de espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS, Varian AA140), utilizando ar comprimido e acetileno em um fluxo de $1,5$ e $2,5 \text{ L min}^{-1}$, respectivamente, com a estequiometria de chama oxidante, nos comprimentos de onda de 372 nm (Fe) e 403 nm (Mn). A corrente da lâmpada foi mantida em 5 mA para ambos os metais (APHA, 2005). O fator de eficácia (%) foi calculado pela Eq. (4.13):

$$Ef = \frac{C_i - C_{eq}}{C_i}, \quad (4.13)$$

sendo C_{in} a concentração inicial (mg L^{-1}) e C_{eq} (mg L^{-1}) a concentração em equilíbrio.

4.8.2 Sorção e dessorção de Fe(II) e Mn(II) em Bentonita e B-Mag

Os experimentos de sorção e dessorção foram conduzidos em batelada. Foram utilizadas as soluções padrão de Fe(II) e Mn(II) preparadas anteriormente variando as concentrações de $5,0$ a 50 mg L^{-1} para a construção das isotermas. A cada C_{in} , uma massa de 0,2 g de bentonita ou 0,2 g de B-Mag foi adicionada e o volume completado para 10,0 mL com $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para regular a força iônica do meio. A temperatura foi controlada em $22 \pm 2^\circ\text{C}$. As amostras foram agitadas durante 24 h. A B-Mag foi decantada magneticamente, e as demais amostras foram centrifugadas e filtradas nas condições descritas anteriormente

para a análise por FAAS.

A dessorção foi realizada de forma fracionada durante 6 dias. Para a dessorção foi utilizado o ponto de sorção máximo ($C_{sorb-max}$), fracionando cada ponto pela retirada de 5,0 mL do sobrenadante (concentração em equilíbrio) e adição de 5,0 mL de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 mol L^{-1} , reduzindo a concentração em equilíbrio pela metade a cada dia. Da mesma forma que na sorção, as amostras foram agitadas, decantadas magneticamente no caso da B-Mag, centrifugadas e filtradas para análise por FAAS.

4.8.3 Sorção competitiva de Fe(III) e Mn(II) em B-Mag

Considerando a grande presença de óxidos de Fe e Mn nas águas da região do Paraná e a presença significativa de Fe(III) e Mn(II) em águas superficiais devido as condições de pH-Eh, a sorção competitiva de Fe(III) com Mn(II) foi avaliada em uma amostra sintética. As suspensões foram preparadas com 0,1 g de B-Mag adicionadas a soluções de Fe(III) e Mn(II) variando de 5,0 a 250 mg L^{-1} de cada íon em competição. O volume foi completado para 10,0 mL com $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 mol L^{-1} como regulador de força iônica. As suspensões foram agitadas durante 90 min e após a sorção, B-Mag foi decantada magneticamente e o sobrenadante filtrado em membrana de nylon 0,22 μm e analisado por FAAS, de forma semelhante aos processos já descritos. O procedimento de dessorção também foi realizado como descrito anteriormente.

4.8.4 Modelagem matemática das isothermas de sorção e dessorção

O modelo duplo de Freundlich-Langmuir foi utilizado para ajustar as isothermas de sorção e dessorção (LANGMUIR, 1916; BLAHOVEC; YANNIOTIS, 2009) utilizando o software MatLab[®] R2010. A concentração sorvida (C_{sorb} , mg kg^{-1}) foi calculada pela diferença entre a concentração inicial (C_{in} , mg L^{-1}) e a concentração em equilíbrio (C_{eq} , mg L^{-1}), considerando a massa de bentonita (m , kg) e o volume volume (V , L), conforme a Eq. (4.14):

$$C_{sorb} = \frac{(C_{in} - C_{eq})V}{m} \quad (4.14)$$

Nos experimentos de dessorção, diluições foram preparadas a partir da concentração máxima de sorção após o equilíbrio. A partir da primeira diluição, a C_{in} se torna metade da C_{in} da etapa anterior, e é obtido um novo valor de $C_{eq(s)}$ em cada etapa pelo balanço de massas demonstrado na Eq. (4.15), com a etapa s variando de 0 a 5 (CONSTANTINO et al., 2018; GALUNIN et al., 2014; LIMA et al., 2022). Quando $s = 0$, a concentração sorvida é a máxima obtida na isoterma de sorção:

$$C_{sorb(s)} = \frac{(C_{in(s-1)} - \frac{C_{eq(s-1)}}{2} - C_{eq(s)})V}{m} \quad (4.15)$$

As isotermas são descritas por [concentração sorvida *vs* concentração em solução] após o equilíbrio. O experimento foi realizado todo em triplicata. O modelo duplo foi melhor ajustado às isotermas que extrapolaram as limitações de Langmuir quanto aos sítios de sorção (GALUNIN et al., 2010; CONSTANTINO et al., 2018; LIMA et al., 2022). No modelo, demonstrado pela Eq. (3.14), é adicionado o parâmetro de heterogeneidade, inicialmente da equação de Freundlich.

O coeficiente de determinação (R^2) e a raiz do erro quadrado médio na Eq. (4.16) a um intervalo de confiança de 95% foram utilizados para ajustar o modelo:

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N-p} \sum_{i=1}^N (C_{sorb_i} - \hat{C}_{sorb_i})^2}, \quad (4.16)$$

sendo C_{sorb_i} e \hat{C}_{sorb_i} a concentração sorvida experimental e a concentração predita pela Eq. (3.14), respectivamente, N o número de pontos, e p o número de coeficientes estimados pelo modelo, *i.e.*, $p = |\mathcal{S}| = 3J$ é a cardinalidade de

$$\mathcal{S} = \{b_1, b_2, \dots, b_J, K_1, K_2, \dots, K_J, n_1, n_2, \dots, n_J\}$$

A diferença entre a área da isoterma de dessorção e de sorção dividida pela área da isoterma de dessorção segundo a Eq. (4.17) (GALUNIN et al., 2014) resulta no índice de histerese (HI):

$$HI = \frac{(A_{des} - A_{sor})}{A_{des}}, \quad (4.17)$$

que por sua vez resulta no fator de mobilização (FM) normalizado, na Eq. (4.18), sendo B um valor constante como resultado da diferença entre a área da isoterma de dessorção experimental e a área da isoterma de dessorção ideal, na Eq. (4.19):

$$FM = (1 - HI) * B \quad (4.18)$$

$$B = \frac{1 - A_{des}}{A_{des.ideal}} \quad (4.19)$$

4.8.5 Ciclos de reutilização para a remoção de Fe e Mn em B-Mag

O reaproveitamento de B-Mag na remoção de Fe e Mn foi avaliado, adicionado 0,1 g de B-Mag a uma solução de 100 mg L⁻¹ de Fe(III) com Mn(II) de forma competitiva, sendo essa

concentração por volta 100 vezes maior que a encontrada nas amostras de água superficiais. A suspensão foi agitada por 90 min em agitação orbital e o material B-Mag decantado magneticamente. O sobrenadante foi filtrado e analisado por FAAS. O material resultante foi lavado com $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ por 30 min em agitação orbital em um ciclo de cinco vezes. Em cada ciclo foi analisado o sobrenadante em triplicata, até uma perda significativa do fator de eficácia para a remoção dos íons Fe e Mn.

4.8.6 Remoção de Fe e Mn em águas superficiais da Bacia do Rio Doce

Os metais presentes nas amostras de água P1 e P2 coletados na bacia do Rio Doce foram inicialmente analisados por ICP-MS nas mesmas condições descritas na seção 4.2.2. A seguir, 10,0 mg de B-Mag foram adicionados em 10,0 mL das amostras P1 e P2, separadamente. As suspensões foram agitadas por 90 min em agitador orbital. O sólido resultante foi decantado magneticamente e o sobrenadante filtrado em membrana de nylon $0,22 \mu\text{m}$. Os metais foram quantificados por ICP-OES nas mesmas condições descritas na seção 4.7.1. Os resultados foram interpretados com o auxílio de análise multivariada de componentes principais (SAFWAT et al., 2022; MURSHID et al., 2022), para interpretar a influência de cada parâmetro e seus respectivos pesos nos processos de remoção de íons Fe e Mn das amostras de água.

5 Resultados e Discussão

5.1 Composição química da lama de mineração

A técnica de EDXRF é um meio qualitativo para a detecção dos elementos químicos majoritários da amostra. A composição química da lama, determinada por EDXRF, é apresentada na Tabela 5.1. Fe (57,8%), Si (34,5%) e Al (7,10 %) compõem a maior parte em porcentagem em massa, seguidos de K, Mn e Ca. A elevada quantidade de Fe demonstra a possibilidade de síntese de materiais baseados neste elemento, como as nanopartículas magnéticas.

Tabela 5.1: Composição da lama de mineração por fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDXRF)

Elemento	Composição (%)	Desvio padrão
Fe	57,8	$\pm 0,57$
Si	34,5	$\pm 0,15$
Al	7,10	$\pm 0,48$
K	0,38	$\pm 0,04$
Mn	0,18	$\pm 0,01$
Ca	0,10	$\pm 0,01$

5.2 Metais na lama de mineração

A concentração dos íons metálicos, determinada por ICP-MS, consta na Tabela 5.2. Os íons em maior concentração foram Fe, Al e Mn, seguindo a ordem: $C_{Fe} > C_{Al} > C_{Ag} > C_{Mn} > C_{Cr} > C_{Cu} > C_{Pb} > C_{Cd} > C_{Co} > C_{Ni} > C_{Zn}$. Os resultados obtidos por ICP-MS estão de acordo com os obtidos por EDXRF em relação aos metais majoritários. Nota-se que a concentração de Fe ($136.218 \text{ mg kg}^{-1}$) e Al (6.582 mg kg^{-1}) são muito maiores que as dos demais metais presentes.

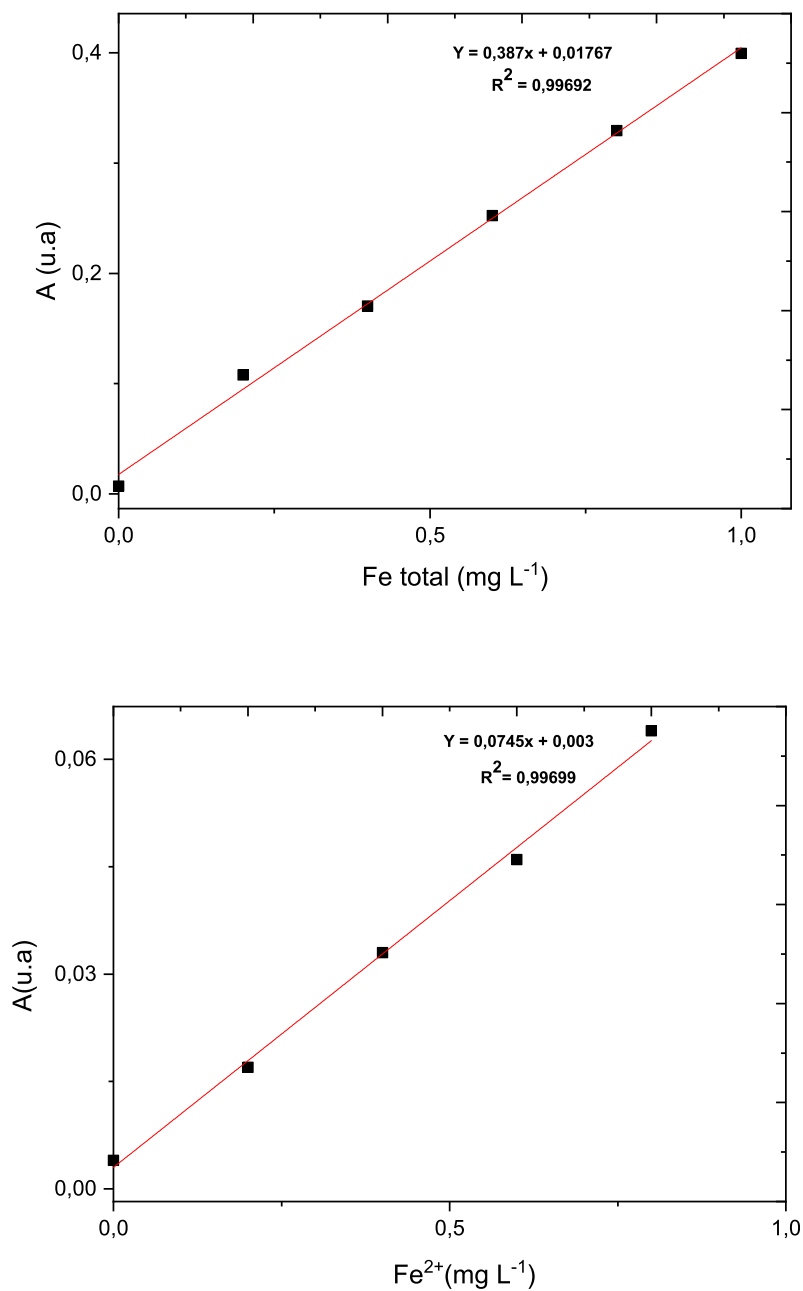
5.3 Fe(II) e Fe(III) na lama de mineração pelo método da 1,10-fenantrolina

As curvas de calibração para Fe total e Fe(II) são mostradas na Fig. 5.1 e os resultados na Tabela 5.3. O R^2 foi 0,997 para ambas as curvas, com limites de detecção (LD) e de

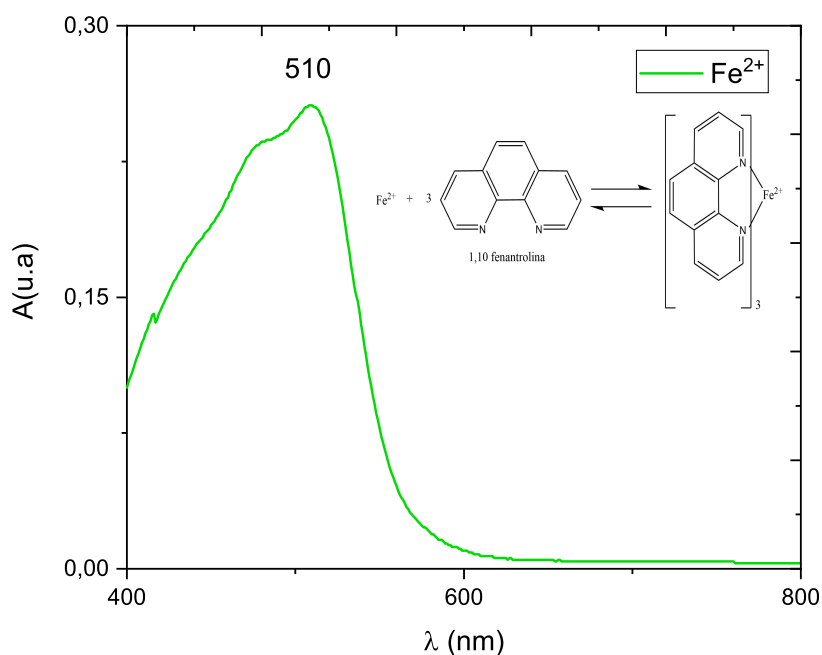
Tabela 5.2: Íons metálicos quantificados na lama de mineração por espectroscopia de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)

Metais	Concentração (mg kg ⁻¹)	Desvio padrão
Fe	136.218	± 4.959
Al	6.582	± 503
Ag	530	± 10,54
Mn	528	± 34,89
Cr	290	± 12
Cu	220	± 11
Pb	212	± 3,60
Cd	210	± 2,70
Co	207	± 1,44
Ni	197	± 7,50
Zn	193	± 9

quantificação (LQ) de 0,06 e 0,17 mg L⁻¹ para Fe total, e 0,05 e 0,16 mg L⁻¹ para Fe(II). A concentração de Fe(III) na amostra de lama de mineração foi 38.059 mg L⁻¹ considerando o fator de diluição, correspondendo a 99,00% da amostra. Quando hidroxilamina é adicionada, nota-se a presença de uma cor alaranjada intensa devido à redução de Fe(III) a Fe(II). No entanto, quando apenas a 1,10 fenantrolina é adicionada, a cor fica levemente laranja pelo fato de apenas o Fe(II), em concentração muito menor, complexar. Aqui a eficácia do método para quantificar as espécies está demonstrada, porque se determina a concentração somente de Fe(II) (FORTUNE; MELLON, 1938). Foi então obtido um espectro de absorção no UV-VIS da amostra complexada, [Fe(o-phen)₃]²⁺ de geometria octaédrica, com o ligante de campo forte e bidentado, conforme Fig. 5.2. A banda de absorção observada no espectro refere-se à transição de elétrons dos orbitais t_{2g} para e_g do campo octaédrico (MIESSLER; TARR, 2004; ESSINGTON, 2015).

Figura 5.1: Curva analítica para a quantificação de Fe total e de Fe(II) a 510 nm**Tabela 5.3:** Concentração de Fe total e de Fe(II) pelo método da 1,10 fenantrolina a 510 nm, cubeta de quartzo 10 mm, Shimadzu UVmini-1240. Concentração com fator de diluição incluído. LD- limite de detecção e LQ- limite de quantificação

Espécie	Concentração (mg L ⁻¹)	Regressão Linear	LD (mg L ⁻¹)	LQ (mg L ⁻¹)
Fe _{total}	38.440	y = 0,39x + 0,018	0,06	0,17
Fe(II)	380	y = 0,08x + 0,003	0,05	0,16

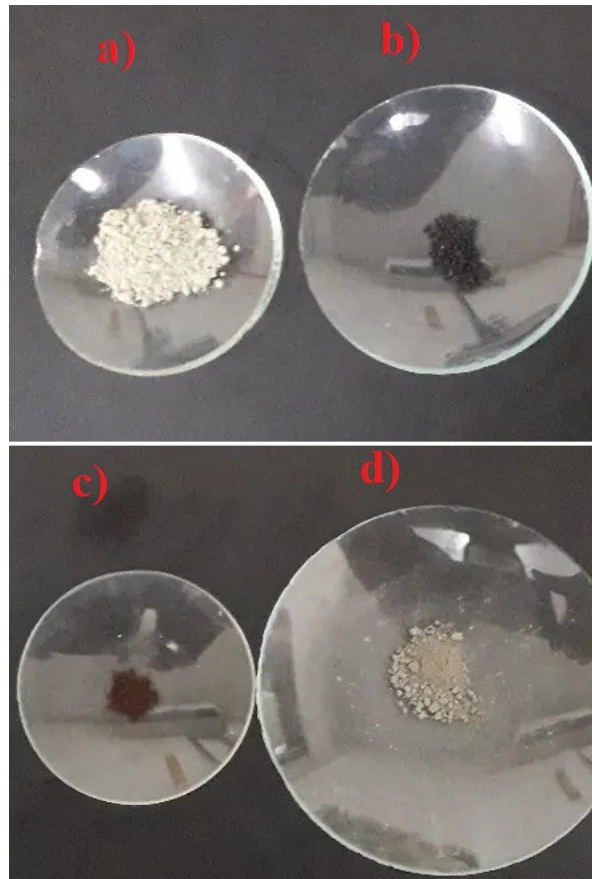
Figura 5.2: Espectro de absorção no UV-Vis do complexo $[\text{Fe}(\text{o-phen})_3]^{2+}$ a 510 nm

5.4 Caracterização das amostras

Mag-NPR foram sintetizadas por co-precipitação a 33°C . O sólido obtido apresentou coloração preta, indicando a magnetita como fase principal (IYENGAR et al., 2014). Mudanças físicas foram observadas a olho nu no material revestido B-Mag, com coloração mais cinza que a bentonita natural. Quando o material Mag-NPR é exposto a oxigênio atmosférico, ocorre oxidação a maghemita, com uma coloração marrom. A Fig 5.3 ilustra as mudanças de cor nos materiais. As Figs 5.4 e 5.5 demonstram as propriedades magnéticas dos materiais Mag-NPR e B-Mag e a dispersão em água

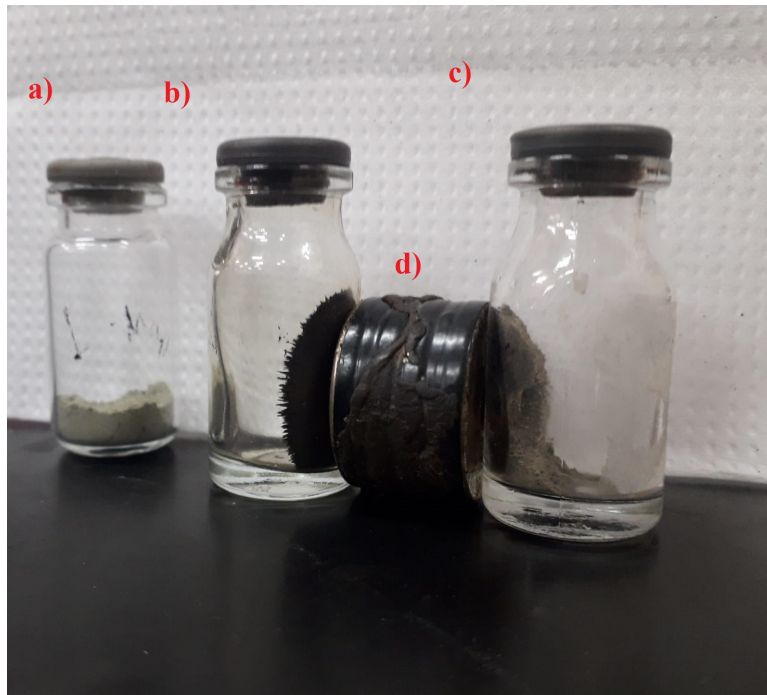
De acordo com Shouheng e Hao (2002), outros métodos de síntese têm sido descritos na literatura como o de decomposição térmica, com a utilização da mistura de acetilacetonato de Fe(III) $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ em éter fenílico na presença de álcool, ácido oleico e oleilamina, em atmosfera de nitrogênio. A mistura é aquecida a 200°C e resfriada a temperatura ambiente, resultando na formação de nanopartículas de Fe_3O_4 . O ácido oleico tem como função a proteção, criando uma camada entre as nanopartículas e o meio externo, reduzindo a interação das mesmas principalmente em soluções apolares (ZHANG; HE; GU, 2006).

Figura 5.3: Coloração dos materiais: a) Bentonita, b) Mag-NPR, c) Maghemita, (material Mag-NPR exposto ao oxigênio durante 10 dias) e d) B-Mag



Fonte: Do autor, 2022

Figura 5.4: a) Bentonita, b) Mag-NPR, c) B-Mag e d) ímã de neodímio: $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$



Fonte: Do autor, 2022

Figura 5.5: Dispersão em água de a) Bentonita, b) Mag-NPR e c) B-Mag; após interação magnética, a bentonita permanece turva e os demais materiais permanecem límpidos



Fonte: Do autor, 2022

5.4.1 Composição química das nanopartículas de magnetita - Mag-NPR

Durante a síntese das Mag-NPR utilizando a lama de mineração como precursor, alguns metais presentes podem acabar fazendo parte da composição química do material. A Tabela 5.4 mostra os metais quantificados nas nanopartículas.

Tabela 5.4: Composição química do material Mag-NPR, determinada por ICP-OES. ^a-não detectado

Íons metálicos	Concentração (g kg ⁻¹)	Composição química (%)
Fe	378,94 ± 9,61	99,2
Mn	2,84 ± 0,08	0,74
Cu	— ^a	—
Ni	0,03 ± 0,004	0,009
Pb	0,14 ± 0,001	0,03
Cd	0,046 ± 0,0001	0,012
Ag	—	—

Como esperado, o material Mag-NPR constitui mais de 99% de Fe. Os outros metais estão em baixa concentração e não são liberados da estrutura durante os processos de sorção e dessorção, garantindo segurança em sua utilização. A alta concentração de Fe se dá por dois fatores: a grande concentração de Fe na lama e a interação dos íons Fe(II) e Fe(III) com os grupos OH⁻¹ provenientes do NH₄OH. A interação se deve à polarizabilidade dos íons em questão. O Fe(III) atua como um ácido duro e o Fe(II) como um ácido de fronteira, enquanto o grupo OH⁻ é considerado uma base dura. Portanto, a interação OH⁻-Fe será mais pronunciada, além das relações entre os produtos de solubilidade, deixando grande parte dos outros íons metálicos em solução e uma pequena parcela na estrutura das Mag-NPR.

5.4.2 Difração de Raios X (DRX)

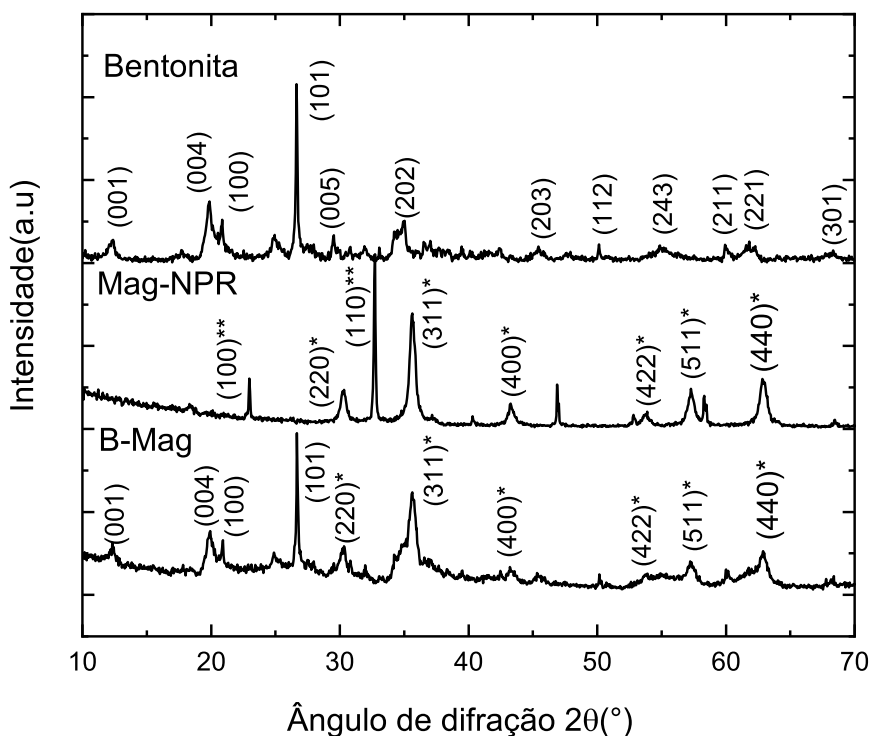
Diversas técnicas de caracterização foram aqui utilizadas para compreender as propriedades estruturais e morfológicas dos materiais. Os resultados de DRX dos materiais são apresentados na Fig 5.6. Os cartões JCPDS No. 19-0629 (magnetita) (OLGA et al., 2020; CHEN; KELONG; SUQIN, 2009; WU; ZHU; NAN, 2017) e JCPDS No. 07-0007 (NH_4Cl) (WIBOWO et al., 2021; SYAHIDA et al., 2021) foram utilizados como padrão para comparação com as amostras. O tamanho do cristalito para as nanopartículas Mag-NPR foi determinado pela Eq. de Scherrer (4.4) como 11,10 nm, a partir do pico de maior intensidade com reflexões em (331) e 2θ 35,45°. Observa-se a Mag-NPR é de estrutura cúbica de face centrada com o oxigênio na posição central da cela unitária. O sistema descrito é um espinélio inverso (grupo espacial: Fd3m No. 227), composto por ligações de átomos de Fe com oxigênio em estruturas octaédricas e tetraédricas (IYENGAR et al., 2014). São dispostos 32 átomos de oxigênio/cela unitária, 16 átomos de Fe/cela unitária em sítios octaédricos (8 Fe^{3+} e 8 Fe^{2+}) e 8 átomos de Fe^{3+} /cela unitária em sítios tetraédricos (BRESSAN et al., 2019; FRIAK; SCHEFFLER, 2007). Uma parte da magnetita aqui obtida pode ser oxidada na presença de oxigênio a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), produzindo uma mistura dos dois óxidos. A maghemita possui 40/3 átomos de Fe^{3+} , 8/3 de vazios em sítios octaédricos e 8 átomos de Fe^{3+} em sítios tetraédricos (SONIA; DEBORA, 2016).

Os picos (*) são referentes à magnetita. O pico de maior intensidade referente a reflexões em (311) com ângulo de difração 35,45°, está presente em ambos os materiais e indica a natureza nanocristalina das partículas, conforme o alargamento dos picos de difração e o tamanho de cristalito (GIRALDO; ERTO; MORENO-PIRAJAN, 2013; IYENGAR et al., 2014). Reflexões em (110);32,5° e as demais (**) representam a cristalização de NH_4Cl , de resquícios do NH_4OH que reagiu com o Cl^- , e se mostram muito mais intensas em Mag-NPR. O aumento na intensidade está relacionado à grande quantidade de íons Cl^- provenientes da lama de mineração, uma vez que a intensidade é proporcional ao número agrupamentos nos planos de reflexão. Para a bentonita, o padrão de difração mostra reflexões referentes à montmorilonita destacados pela letra M(hkl). Há picos de maior intensidade em (101);27,20° referentes ao quartzo, além de reflexões em caulinita. Em B-Mag se observa reflexões em (311), (511) e (440), também observadas em Mag-NPR, mostrando evidências sobre o revestimento das nanopartículas na bentonita (MOHAMMED et al., 2018).

5.4.3 Espectroscopia no infravermelho (IV)

Os espectros de IV dos materiais são apresentados na Fig 5.7. Mag-NPR demonstra uma banda em 580 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação Fe–O em sítios octaédricos e tetraédricos, característicos da rede cristalina do Fe_3O_4 e espinélios (IYENGAR et al., 2014).

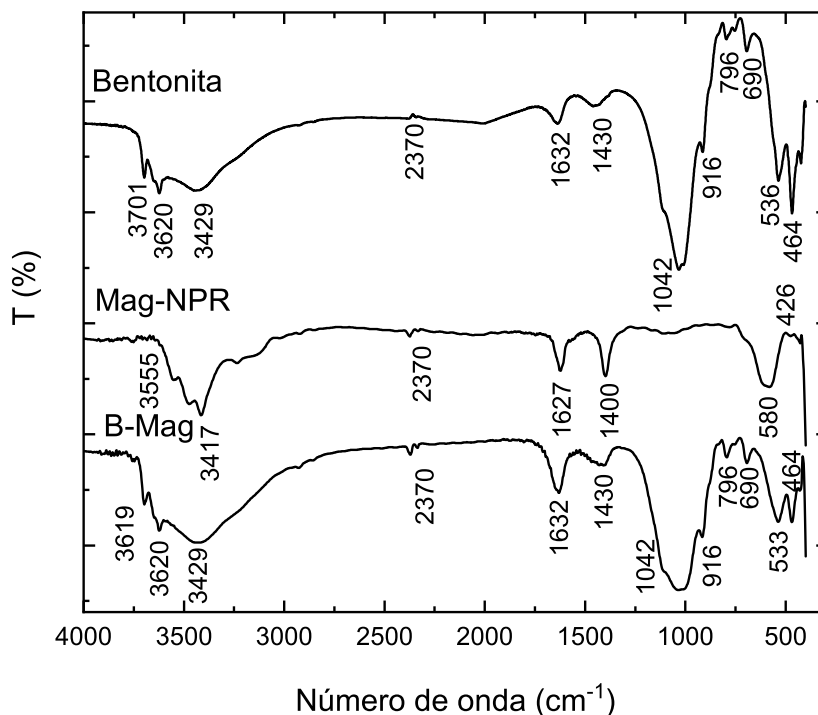
Figura 5.6: Difratogramas dos materiais Bentonita, Mag-NPR e B-Mag. Os planos descritos por (*) são referentes à magnetita Fe_3O_4 e (**) ao cloreto de amônio (NH_4Cl)



A banda em 426 cm^{-1} é referente ao estiramento Fe–O em sítios octaédricos apenas. As bandas em 3555 e 3417 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento da ligação O–H e 1627 e 1630 cm^{-1} à deformação angular da ligação O–H, atribuída à presença de grupos O–H coordenados ou moléculas de H_2O com os átomos de ferro (AHMED; ISRAA, 2018; IYENGAR et al., 2014). A banda em 1400 cm^{-1} está relacionada à vibração do grupo C–O proveniente do ânion CO_3^{2-} devido à atmosfera de CO_2 . Mag-NPR possui estrutura cristalina de espinélio inverso, confirmada por DRX e IV (IYENGAR et al., 2014; GIRALDO; ERTO; MORENO-PIRAJAN, 2013). Para a bentonita nota-se a atribuição da banda de estiramento O–H de hidroxilas isoladas em 3701 e 3620 cm^{-1} . Em 3429 cm^{-1} está atribuído o estiramento O–H de hidroxilas vicinais ao grupo Al–OH da camada octaédrica. As bandas em 1632 cm^{-1} estão relacionadas à deformação angular da água (AZEVEDO; COLLINS, 2011). Em 1430 e 1042 cm^{-1} se atribui deformação angular do CaCO_3 e estiramento assimétrico de SiO_2 de camadas tetraédricas. A banda em 796 cm^{-1} corresponde ao estiramento da ligação Si–O e em 917 cm^{-1} à deformação angular da ligação Al–OH. As bandas em 522 e 466 cm^{-1} estão relacionadas a deformações angulares das ligações Si–O–Si e Si–O–Al (BINITHA; SUGUNAN, 2006).

Para a B-Mag, as bandas em 533 e 464 cm^{-1} estão relacionadas ao estiramento da ligação Fe–O, de acordo com diversos autores (LOU et al., 2015; OUYANG et al., 2015; MA et al., 2003; YAMAURA et al., 2004). Essas bandas são resultado de uma divisão da banda em 580 cm^{-1} ,

Figura 5.7: Espectros de absorção no infravermelho dos materiais bentonita, Mag-NPR e B-Mag



relativa ao estiramento de Fe–O na magnetita. O deslocamento da banda em 533 cm^{-1} pode estar atribuído a ligações Si–O–Fe, considerando que o Fe é um átomo mais pesado que o Si, gerando uma frequência vibracional menor durante o estiramento da ligação e consequentemente menor energia e menor número de onda, justificando o pequeno deslocamento e dando mais evidências sobre o recobrimento. Segundo os estudos de Yan et al. (2016a), um material semelhante foi sintetizado pelo revestimento da bentonita com a magnetita (Fe-Bent) pelo método solvotermal. O método consiste em um sistema fechado com alta temperatura e pressão para promover a reação dos precursores, FeCl_3 dissolvido em etileno glicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$), com adição de acetato de sódio (NaAc) e etilenodiamina ($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$) (YAN et al., 2015; SHAN et al., 2014). Nos espectros de IV para o material Fe-Bent, foram utilizadas diferentes proporções de magnetita e bentonita, dadas pela razão de Fe/bentonita de 1:2 e 1:5. Os autores identificaram uma banda em 595 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação Fe–O com bastante intensidade na razão 1:2, devido à maior massa de magnetita no material. No espectro de razão 1:5 não identificaram a mesma banda, devido à maior proporção de bentonita, resultando em uma sobreposição da banda de O–Si–O na banda de Fe–O e vice-versa para a proporção 1:2. Vale observar que o mesmo evento ocorreu com a B-Mag descrita na Fig.5.7. Ainda, a proporção 1:5 resultou em uma maior área superficial ($124\text{ m}^2\text{g}^{-1}$) apesar da menor quantidade de magnetita quando comparada à proporção 1:2 ($110,7\text{ m}^2\text{g}^{-1}$) (YAN et al., 2016a). Entretanto, é possível observar nos espectros de infravermelho de Mag-NPR e B-Mag

a mesma angulação da banda referente ao estiramento Fe–O diferente do espectro da bentonita, mostrando que a banda realmente existe na B–Mag. Como a composição de magnetita é pequena em B–Mag, a intensidade da banda acaba diminuindo proporcionalmente.

5.4.4 Área superficial específica e distribuição de tamanho dos poros

Os resultados da análise de superfície pelos métodos BET e BJH são mostrados na Tabela 5.5. Alterações de superfície, como o aumento de 52,2% da área superficial do material B–Mag pelo método BET, em adição à diminuição do diâmetro de poro pelo método BJH em relação à bentonita (AHMED; ISRAA, 2018), sugerem que o material sintetizado B–Mag pode apresentar resultados melhores em relação à sua capacidade de sorção (MOHAMMED et al., 2018). As Figs. 5.8 e 5.9 ilustram as isotermas de fisissorção dos materiais com o $N_{2(g)}$. Estudos comparativos utilizando a bentonita, nanopartículas de magnetita e um material semelhante ao B–Mag (Fe–Bent, 1:5), sintetizados por Yan et al. (2016a), indicam uma área superficial de 65,0 , 20,5 e 124,0 m^2g^{-1} , com valores bem próximos aos obtidos neste estudo. A Tabela 5.7 ilustra os resultados obtidos por Yan et al. (2016a):

Tabela 5.5: Características de superfície e de poros de bentonita, Mag–NPR e B–Mag por BET e BJH

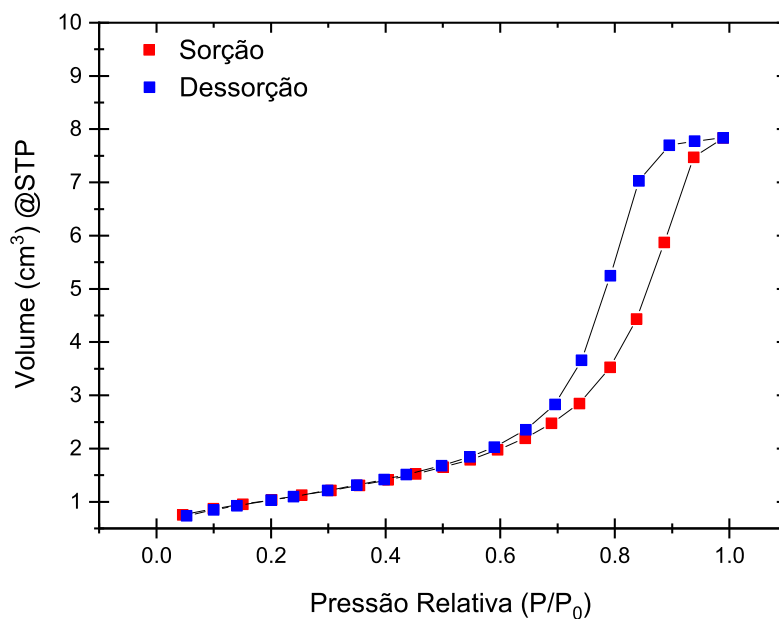
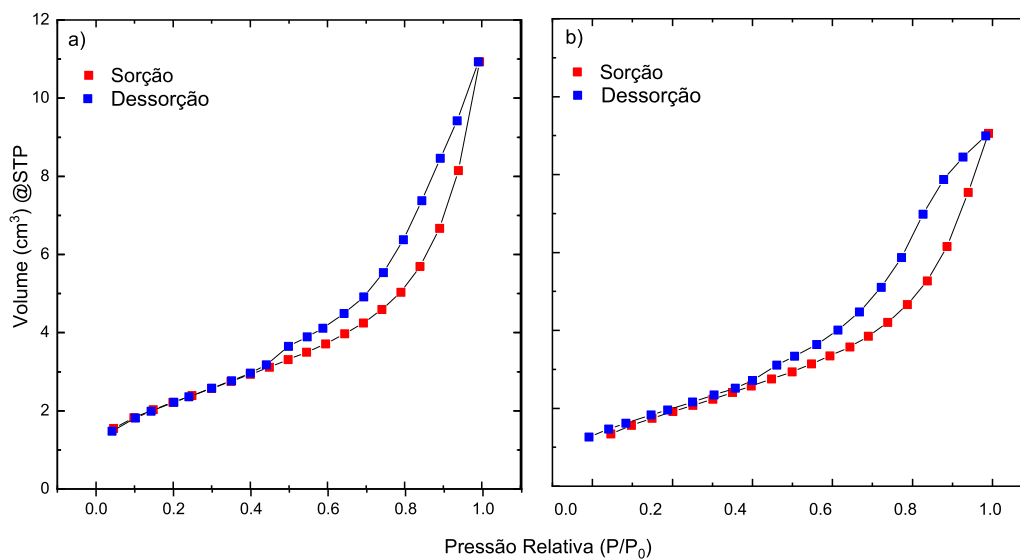
Característica	Bentonita	Mag–NPR	B–Mag
BET Área superficial específica (m^2/g)	75,20	44,87	114
Volume de poro total (cm^3/g)	0,16	0,14	0,19
BJH volume de poro da adsorção (cm^3/g)	0,14	0,15	0,18
BJH volume de poro da dessorção cm^3/g	0,15	0,15	0,20
BJH Diâmetro médio de poro (nm)	8,33	12,90	6,50

Tabela 5.6: Características de superfície e de poros de bentonita, magnetita e Fe–Bent por BET e BJH segundo Yan et al. (2016a)

Característica	Bentonita	Fe_3O_4 NP	Fe–Bent
BET Área superficial específica (m^2/g)	65,0	20,50	124,0
Volume de poro total (cm^3/g)	0,15	0,13	0,36
BJH Diâmetro médio de poro (nm)	9,08	25,7	11,2

5.4.5 Análises físicas e químicas da bentonita

A Tabela 5.7, mostra a caracterização física e química da bentonita. O valor do pH em água maior que o pH_{PZC} indica superfície do material negativamente carregada, com capacidade de sorver prioritariamente espécies positivas, no caso, íons metálicos (MEURER, 2000b). A CTC está de acordo com a literatura, variando entre 60 e 150 $cmol_c dm^{-3}$,

Figura 5.8: Isotermas de fisissorção de Mag-NPR por BET e BJH a 77 K**Figura 5.9:** Isotermas de fisissorção de: a) Bentonita e b) B-Mag por BET e BJH a 77 K

considerada elevada para a troca de cátions (SPOSITO, 1984; MEURER, 2000b). Os principais elementos que constituem a bentonita são Si, Fe e Al, além de matéria orgânica proveniente de ácidos húmicos e fúlvicos. A bentonita é caracterizada como um material argiloso pelo triângulo textural (EMBRAPA, 2011).

Tabela 5.7: Caracterização física e química da bentonita. Resultado \pm desvio padrão. CTC - capacidade de troca catiônica; $\Delta\text{pH} = \text{pH}_{KCl} - \text{pH}_W$; MO - matéria orgânica; pH_{PCZ} - ponto de carga zero; elementos majoritários avaliados por EDXRF

Característica	Bentonita
pH_w	7,33 \pm 0,10
pH_{KCl}	6,94 \pm 0,05
ΔpH	-0,39 \pm 0,06
pH_{PZC}	6,68 \pm 0,10
CTC ($\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$)	78,20 \pm 0,98
MO (%)	0,045 \pm 0,01
Elementos Majoritários (Si/Fe/Al)(%)	34,63/25,16/22,63
Textura (Argila/areia/silte)(%)	51/38/11

5.4.6 Microscopia de varredura eletrônica (MEV) e espectroscopia de raios-X de energia dispersiva (EDS)

A morfologia dos materiais foi estudada utilizando MEV antes e após o revestimento da bentonita com as Mag-NPR, mostrada na Fig 5.10. A bentonita apresenta padrões de forma irregular com diversos poros e cavidades. As Mag-NPR apresentam pequenas estruturas aglomeradas provando a formação do material em escala nanométrica. Algumas mudanças são significativas nos materiais. B-Mag exibe uma característica mais rugosa e áspera que a bentonita indicando revestimento bem sucedido. A presença de novos poros, ravinas e cavidades melhoram a capacidade de sorção do material, fazendo com que alguns íons metálicos que não estavam sorvidos possam penetrar profundamente nos sítios ativos do material sorvente (MOHAMMED et al., 2018).

O diâmetro das partículas, determinado por MEV, resultou em $34,53 \pm 4,90$ nm para a Mag-NPR (COLLINS, 2007). O cálculo foi baseado na distribuição de partículas, medindo o diâmetro uma a uma, utilizando o software Image-J. A Fig 5.11 mostra as distribuições para Mag-NPR.

As análises de EDS mostradas na Fig. 5.12 apresentam um resultado qualitativo a partir da detecção durante as análises de MEV. Os principais elementos mostrados para a Mag-NPR em maior intensidade foram Fe e O. Há também um pico referente ao Cl, proveniente do Cl^- dos padrões e do HCl utilizado no processo extração, bem como um resquício de Al devido à sua alta concentração no extrato. Para B-Mag, nota-se a grande intensidade dos picos de Si e Al resultantes da bentonita.

As análises por TEM são mostradas nas Figs 5.13 e 5.14. As Mag-NPR apresentam formato esférico assim como descrito na SEM, e com padrões muito semelhantes aos descritos na literatura (SHATOOTI et al., 2021; IYENGAR et al., 2014; YAN et al., 2016b). Seu tamanho de diâmetro foi calculado de forma mais precisa resultando em $17,07 \pm 1,89$ nm, diferente

Figura 5.10: Imagens por microscopia de varredura eletrônica de alta definição a) Bentonita 20,000 \times , b) Mag-NPR 50,000 \times , c) B-Mag 20,000 \times , d) B-Mag 50,000 \times

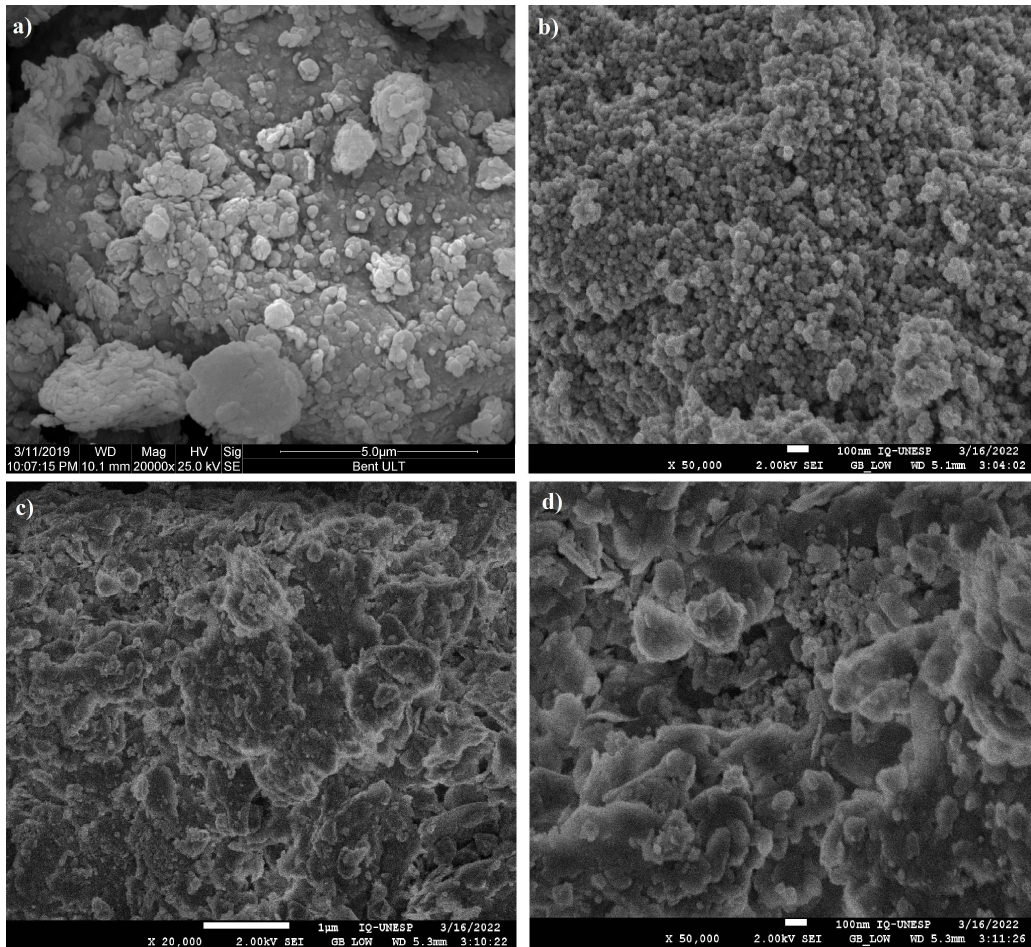


Figura 5.11: Histograma/Distribuição de partículas do material Mag-NPR

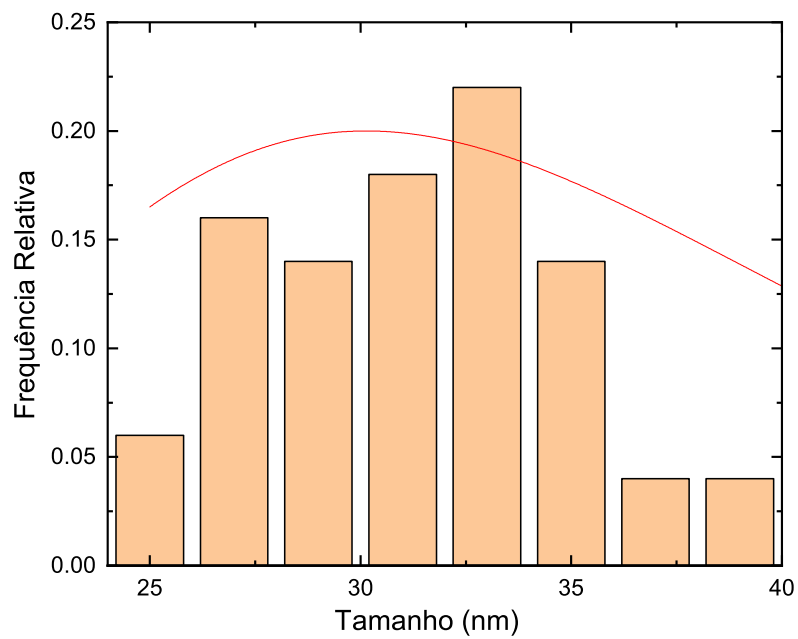
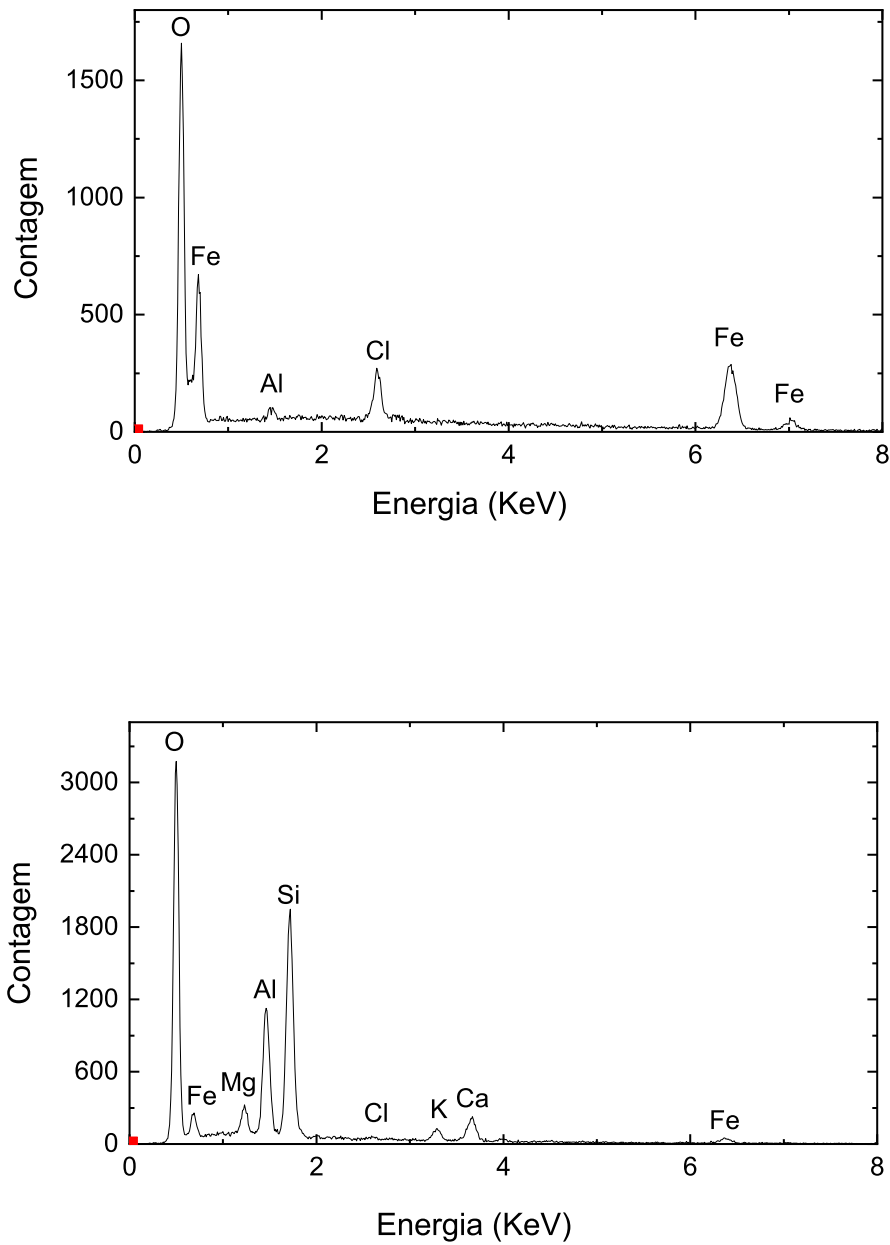
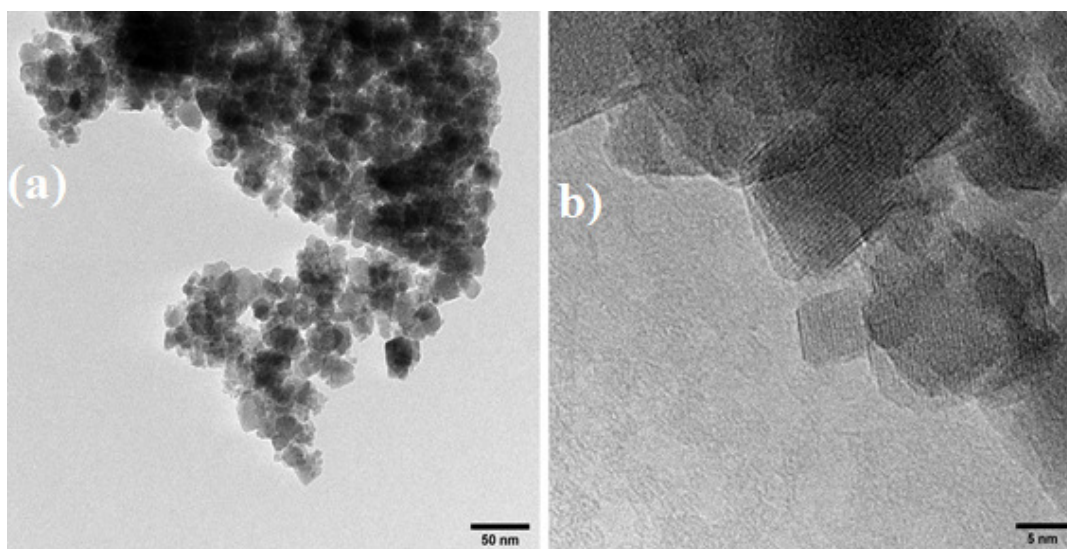


Figura 5.12: Espectro EDS dos materiais Mag-NPR e B-Mag

do valor obtido por SEM. As micrografias de transmissão da amostra B-Mag (Fig 5.14) mostram a existência de zonas mais escuras na matriz clara. As zonas escuras podem ser atribuídas à presença de magnetita numa matriz de bentonita, conforme mostrado pelas imagens em dark field (Fig 5.14 b). Essa hipótese é reforçada pela medida das distâncias interplanares visíveis nas imagens de MET (Fig 5.14 c,d) , onde é possível identificar duas famílias principais de planos, uma com espaçamento $d = 0,289$ nm, a qual pode ser atribuída aos planos (311) da magnetita presente no compósito e outra com espaçamento $d = 0,428$ nm, que pode ser identificada como pertencente à bentonita, o que é bastante próximo à distância correspondente ao pico de difração em $2\theta = 19,925^\circ$, indexado como (004) (Fig 5.6). A existência de fronteira entre os dois tipos de grãos (Fig 5.14 c) permite inferir que as duas fases interagem na formação do compósito, esses resultados são muito próximos aos descritos por (IYENGAR et al., 2014; YAN et al., 2016b).

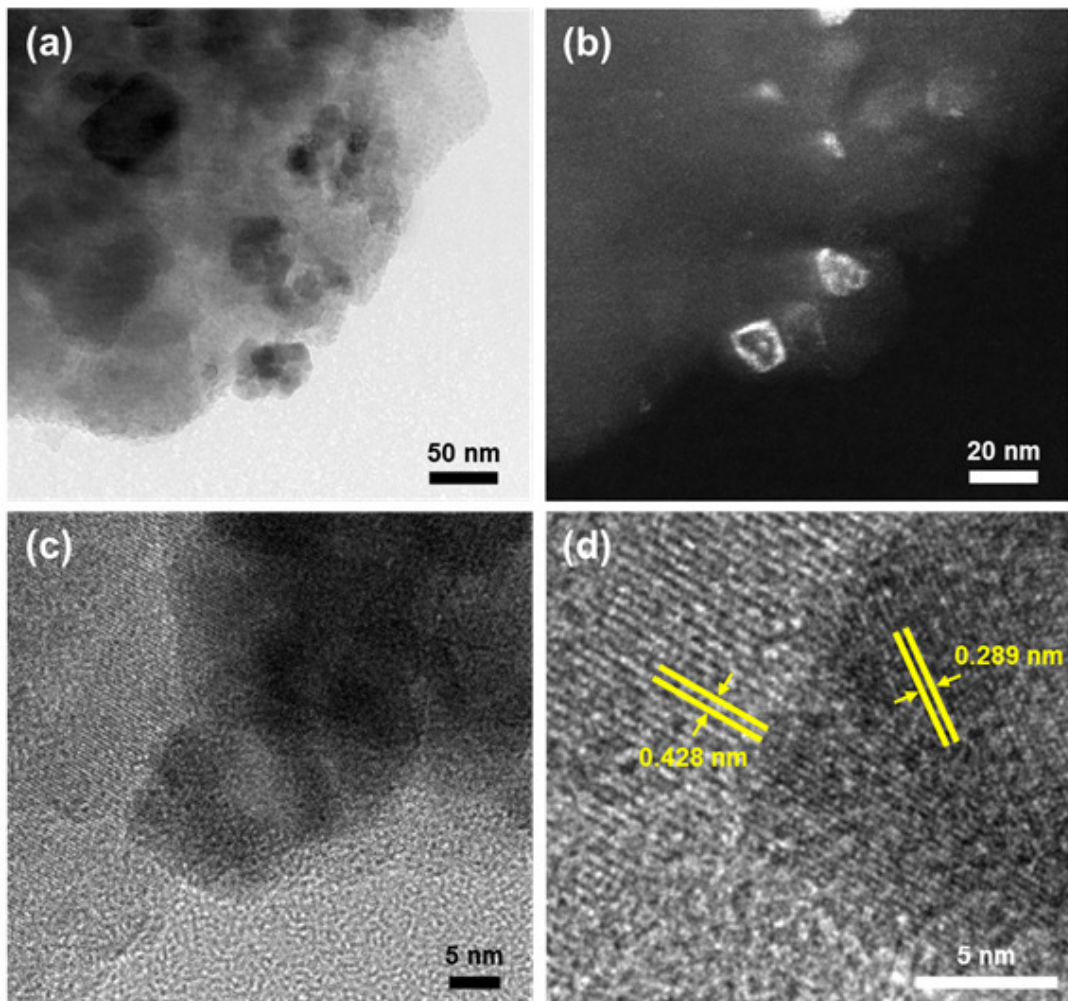
Figura 5.13: Imagens por MET do material Mag-NPR



5.4.7 Magnetômetro de amostra vibrante (VSM)

A Fig 5.15 demonstra as curvas de magnetização (histerese) das amostras de Mag-NPR e B-Mag. É possível notar valores praticamente nulos para coercitividade e remanescência para ambos os materiais considerando a curva de magnetização passando pela origem: essa característica é de materiais superparamagnéticos (LOU et al., 2015; IYENGAR et al., 2014; EL-MAGHRABI et al., 2021). A coercitividade e remanescência estão relacionadas à capacidade do material manter sua magnetização após a interação com um campo magnético externo. Caso o material não mantenha a resistência e desmagnetize ao mesmo tempo em que o campo magnético é retirado, é considerado um material macio. Os valores de magnetização referentes a Mag-NPR e B-Mag são mostrados na Tabela 5.8. Mag-NPR apresentou alta saturação de magnetização ($45,36 \text{ emu g}^{-1}$), indicando uma rápida resposta a um campo magnético externo. Uma resposta positiva também foi observada para B-Mag ($5,80 \text{ emu}$

Figura 5.14: Imagens por MET do material B-Mag. a), c) campo claro, b) campo escuro, d) planos de difração



g^{-1}), com um ganho de magnetização de 12,8%, quando comparado à bentonita, que não possui resposta ao campo magnético, justificando B-Mag como um material magnético e suportando indícios sobre o revestimento da bentonita com as Mag-NPR.

Figura 5.15: Curvas de magnetização dos materiais Mag-NPR e B-Mag

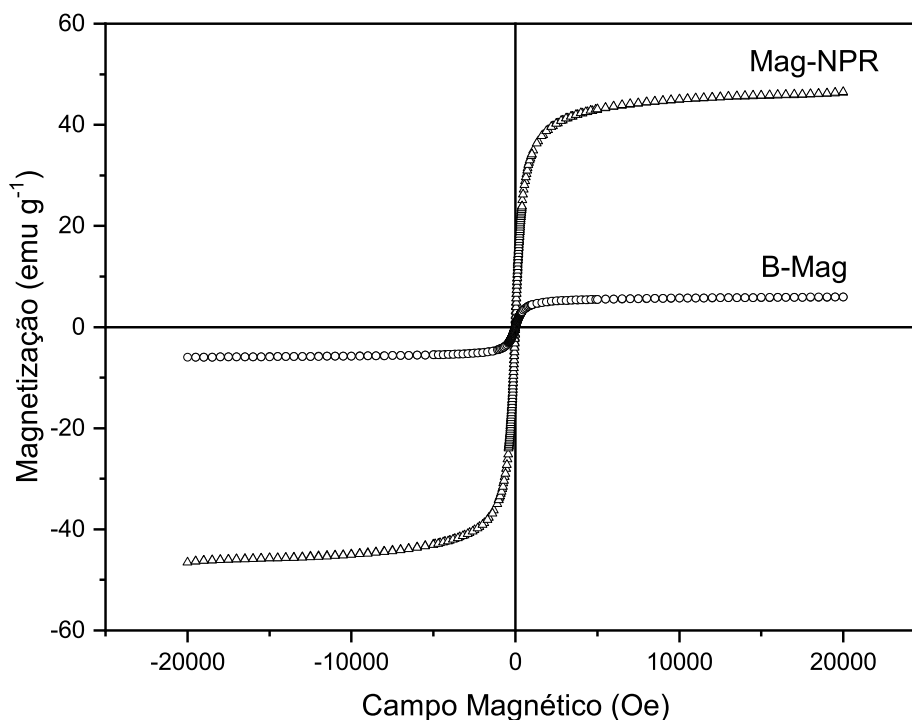


Tabela 5.8: Valores de magnetização utilizando o modelo de Langevin para os materiais Mag-NPR e B-Mag. $M_{s,exp}$ e M_s são valores experimentais e calculados, respectivamente

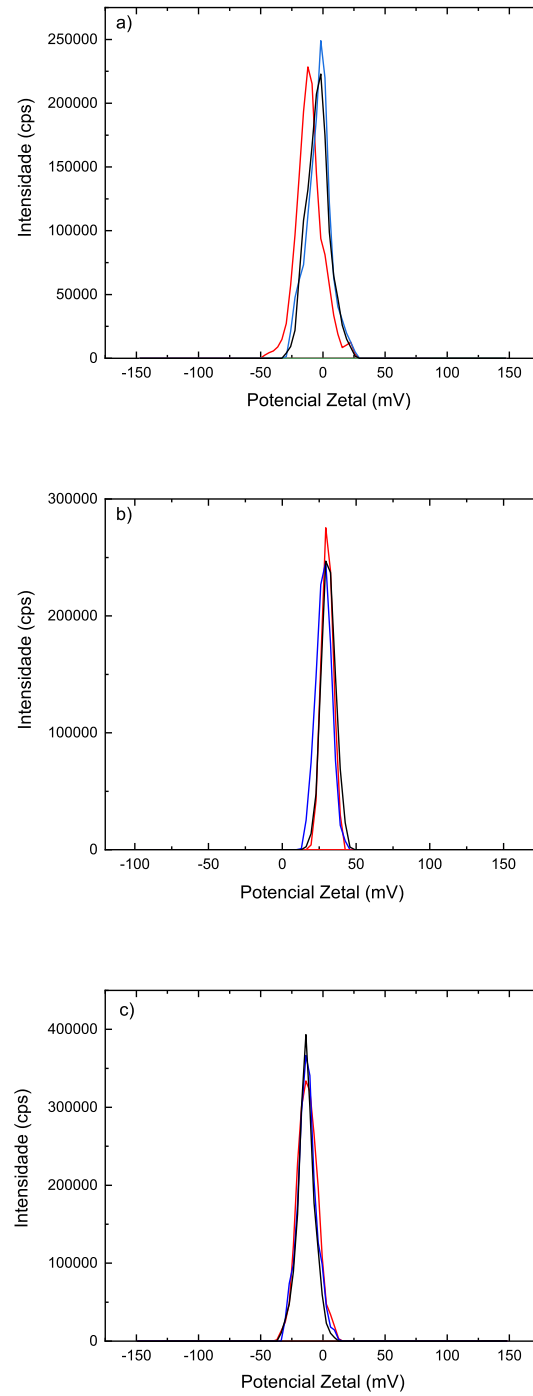
Material	$M_{s,exp}$ (emu g^{-1})	M_s (emu g^{-1})	R^2	Desvio padrão
Mag-NPR	46,48	45,36	0,9990	$\pm 0,09$
B-Mag	6,04	5,80	0,9991	$\pm 0,01$

5.4.8 Potencial Zeta (ζ) da bentonita e do sistema nanoparticulado Mag-NPR e B-Mag

Os potenciais Zeta dos três materiais foram medidos com base na variação de potencial pela intensidade. Maiores valores de intensidade demonstram que naquele potencial a carga superficial total do material é carregada negativamente ou positivamente. As Figs 5.16 e a Tabela 5.9 mostram os valores dos potenciais para bentonita, Mag-NPR e B-Mag.

O fato da bentonita possuir carga superficial negativa e a Mag-NPR positiva, favorece e possibilita a interação entre os dois materiais por atração eletrostática. Para B-Mag, os

Figura 5.16: Variação do potencial Zeta (ζ) em relação à intensidade do sinal para a) bentonita, b) Mag-NPR e c) B-Mag. Experimentos realizados em triplicata



valores são ainda mais negativos devido à adição de agrupamentos Fe-O^- na superfície, proporcionando mais evidências sobre o revestimento das Mag-NPR em B-Mag. Valores iguais a 30 mV (em módulo) indicam boa estabilidade do sistema, evitando a formação de agregados na solução. Valores acima de 60 mV (em módulo) indicam uma excelente estabilidade. Para valores em módulo de até 20 mV se obtém uma estabilidade intermediária e valores iguais ou menores que -5 mV uma baixa estabilidade (HONARY; ZAHIR, 2013). Portanto, Mag-NPR se apresentam como as partículas mais estáveis em suspensão, evitando grandes aglomerações.

Tabela 5.9: Potencial Zeta (ζ) para bentonita, Mag-NPR e B-Mag

Material	Potencial Zeta (mV)
Bentonita	$-9,94 \pm 0,62$
Mag-NPR	$31,33 \pm 0,85$
B-Mag	$-12,67 \pm 0,42$

5.5 Estudo da variação de dosagem, tempo e pH para a sorção de Fe(II) e Mn(II)

As condições ideais dos parâmetros massa (m; g), tempo (t; min) e pH para bentonita e B-Mag nos processos sorção de íons Fe(II) e Mn(II) foram determinadas a partir de experimentos de variação do parâmetro e quantificação dos íons metálicos por absorção atômica em chama (FASS). Ao variar um dos parâmetros, os outros dois foram mantidos constantes. Os resultados da maior remoção do íon em questão (fator de eficácia; Ef) estão na Tabela 5.10. As figuras que descrevem a evolução da variação dos parâmetros m/t/pH estão apresentadas no Apêndice B.

A maior remoção de Fe(II) na bentonita para Δm foi 67,0% a partir de 0,20 g, 64,0% a partir de 90 min e 99,8% em pH a partir de 5,3. No caso de Mn(II), a maior remoção foi 98,0% a partir de 0,2 g, 80,5% a partir de 90 min e 75,0% a partir de pH 6,8. Em B-Mag, a maior remoção de Fe(II) foi de 88,0% a partir de 0,2 g, 98,5% a partir de 90 min e 83,5% a partir de pH 6,2. Para o Mn(II), as condições a partir de 0,2 g, de 90 min e pH 5,8, permitiram remover 62,0%, 83,0% e 81,0%, respectivamente. Os experimentos de sorção e dessorção foram então realizados com a otimização dos parâmetros massa, tempo e pH, a saber 0,20 g/90 min/pH>6,8.

É importante destacar que a temperatura foi controlada em $22 \pm 2^\circ\text{C}$ porque interfere diretamente nos processos de sorção e dessorção. Os Ef aumentaram com o aumento de massa, tempo de agitação e pH até um valor constante. Em relação ao pH, segundo os estudos de Goldani, Moro e Maia (2013), o Fe(III) ($K_{ps} = 2,79 \times 10^{-39}$, 25°C) começa a precipitar em pH acima de 4,0 e o Fe(II) ($K_{ps} = 4,87 \times 10^{-17}$, 25°C) acima de 8,0. Para o

Tabela 5.10: Variação dos parâmetros massa, tempo e pH nos processos de sorção de bentonita e B-Mag. Ao variar um parâmetro, os outros dois permanecem constantes; $m(g)/t(\text{min})/\text{pH}$. Ef: fator de eficácia (%). O Ef é máximo a partir de valor mínimo (ideal) de $m/t/\text{pH}$

Metal	Material	Valor ideal	Ef
$\Delta m/90 \text{ min}/5,95$			
Fe(II)	Bentonita	0,20	67,0
Mn(II)	Bentonita	0,20	98,0
Fe(II)	B-Mag	0,20	88,0
Mn(II)	B-Mag	0,20	62,0
$0,2 \text{ g}/\Delta t/5,95(\text{bent});5,62(\text{B-Mag})$			
Fe(II)	Bentonita	90	64,0
Mn(II)	Bentonita	90	80,5
Fe(II)	B-Mag	90	98,5
Mn(II)	B-Mag	90	83,0
$0,2 \text{ g}/90 \text{ min}/\Delta \text{pH}$			
Fe(II)	Bentonita	5,3	99,8
Mn(II)	Bentonita	6,8	75,0
Fe(II)	B-Mag	6,2	83,5
Mn(II)	B-Mag	5,8	81,0

Mn(II) não foram observadas mudanças significativas de pH 3,0 a 8,0, começando a precipitar em pH acima de 9,0 ($K_{ps} = 1,0 \times 10^{-13}$, 25°C) (SKOOG et al., 2014). É importante prever os valores de pH, porque se não ajustado adequadamente, o metal pode começar a precipitar em vez de sorver. Os diagramas de Pourbaix no Anexo A e B confirmam os resultados, com base na diferença de potencial e variação do pH.

5.6 Isotermas de Sorção e dessorção de Fe(II) e Mn(II) em bentonita e B-Mag

Os parâmetros ajustados a partir do modelo duplo são apresentados na Tabela 5.11 e foram extraídos das isotermas nas Figs. 5.17 e 5.18. Na sorção Fe(II)-bentonita, há um grande número de sítios de sorção (b_{2s}) com alta afinidade (K_{2s}), caracterizando complexação de esfera interna, enquanto em Fe(II)-B-Mag há um número muito elevado de sítios (b_{2s}) de baixa afinidade (K_{2s}), em complexação de esfera externa. A capacidade máxima de sorção (b_1+b_2) para Fe(II)-B-Mag é $1,43\times$ maior do que para Fe(II)-bentonita. No caso da sorção de Mn(II), as interações são preferentemente de complexação de esfera-interna tanto para bentonita como para B-Mag. Mn(II)-B-Mag mostra uma capacidade máxima de sorção $3,3\times$ maior do que Mn(II)-bentonita. Além disso, o material B-Mag tem capacidade de sorção $2\times$ maior para Fe(II) do que para Mn(II). Valores de n mais próximos de 1,0 são relacionados à homogeneidade, e mais próximos de zero à heterogeneidade dos sítios de sorção, enquanto valores de $n > 1$ podem estar associados à interação entre sítios já ocupados (DO, 1998).

Na dessorção de Fe(II)-B-Mag, nota-se um número bastante elevado de sítios que permaneceram ocupados por íons de alta afinidade. É importante observar que o parâmetro ajustável relativo à energia de interação ion-superfície (K_d) praticamente não varia, porque é esperado que ao restarem sítios ocupados pós-dessorção, estes sejam de alta energia. Embora no caso da sorção em Fe(II)-B-Mag, a capacidade máxima de sorção ($b_{1d}+b_{2d}$) seja muito elevada, o que demonstra sua eficácia na remoção de Fe(II), o fator de mobilização mostra uma dessorção praticamente total (96,6%). Esta é uma característica do material magnético, que demonstra a viabilidade de reciclagem para aplicação em processos sorção-dessorção no tratamento de água. Em contraste, Fe(II) na bentonita apresenta eficácia menor, com uma capacidade máxima de sorção bastante inferior e FM menor.

Para o Mn(II)-bentonita o FM foi maior do que Mn(II)-B-Mag. A bentonita apresentou sítios ocupados de baixa afinidade mesmo após a dessorção, enquanto B-Mag mostrou um maior número de sítios de alta afinidade com o Mn(II), justificando os seus fatores de mobilização. Os valores de n estão ligados à heterogeneidade do sistema. Para superfícies ideais, segundo a equação de Langmuir, $n=1$. Entretanto, pelo fato de haver mais de um tipo de sítio de interação, as isotermas foram ajustadas pelo modelo duplo de Langmuir-Freundlich (DO, 1998).

Tabela 5.11: Parâmetros ajustados das isotermas de sorção e dessorção para Fe(II) e Mn(II) em amostras de bentonita e B-Mag. K_j, b_j, n_j são parâmetros do modelo duplo de F-L. FM - fator de mobilização.

Metal	Material	K_{1s}	K_{2s}	b_{1s}	b_{2s}	n_{1s}	n_{2s}	
Fe(II)	Bentonita	3×10^{-5}	0,11	0,07	1787	2,32	2,76	
Fe(II)	B-Mag	2,80	0,14	71,8	2497	0,12	3,30	
Mn(II)	Bentonita	0,05	0,40	1,63	394	1,63	0,35	
Mn(II)	B-Mag	0,11	0,08	544	758	0,38	10,0	
Metal	Material	K_{1d}	K_{2d}	b_{1d}	b_{2d}	n_{1d}	n_{2d}	FM(%)
Fe(II)	Bentonita	0,07	0,19	1×10^{-10}	1875	9,50	1,30	23,4
Fe(II)	B-Mag	0,10	0,14	1×10^{-8}	1964	9,90	13,9	97,5
Mn(II)	Bentonita	0,03	0,08	110	208	22,0	0,28	36,2
Mn(II)	B-Mag	0,08	0,16	491	920	12,8	0,32	26,9

A isoterma de dessorção apresentou histerese positiva para o Fe(II) e histerese negativa para o Mn(II). As concentrações sorvidas máximas ($C_{sorb-max}$) foram de 1875 e 318 mg kg⁻¹, respectivamente. Para o Fe(II) a histerese foi negativa, dessorvendo praticamente tudo, enquanto para o Mn (II) as isotermas se comportaram de maneira não-histerética, sorvendo e dessorvendo na mesma proporção. As concentrações sorvidas máximas foram de 2569 e 1302 mg kg⁻¹, respectivamente.

A sorção e a remoção destes cátions metálicos são processos altamente dependentes do pH. Conforme o pH varia, a % de eficácia também varia, porque o pH pode alterar as cargas

Figura 5.17: Isotermas de sorção e dessorção de Fe(II) em bentonita e B-Mag. Os experimentos de sorção foram realizados com um tempo de agitação de 90 min e temperatura de $22 \pm 2^\circ\text{C}$. A concentração inicial C_{in} variou de 5,0 a 50 mg L^{-1} . A dessorção fracionada foi realizada a partir da concentração sorvida máxima ($C_{sorb-max}$) durante 6 dias. O intervalo de confiança de 95% é mostrado em cada ponto em triplicata

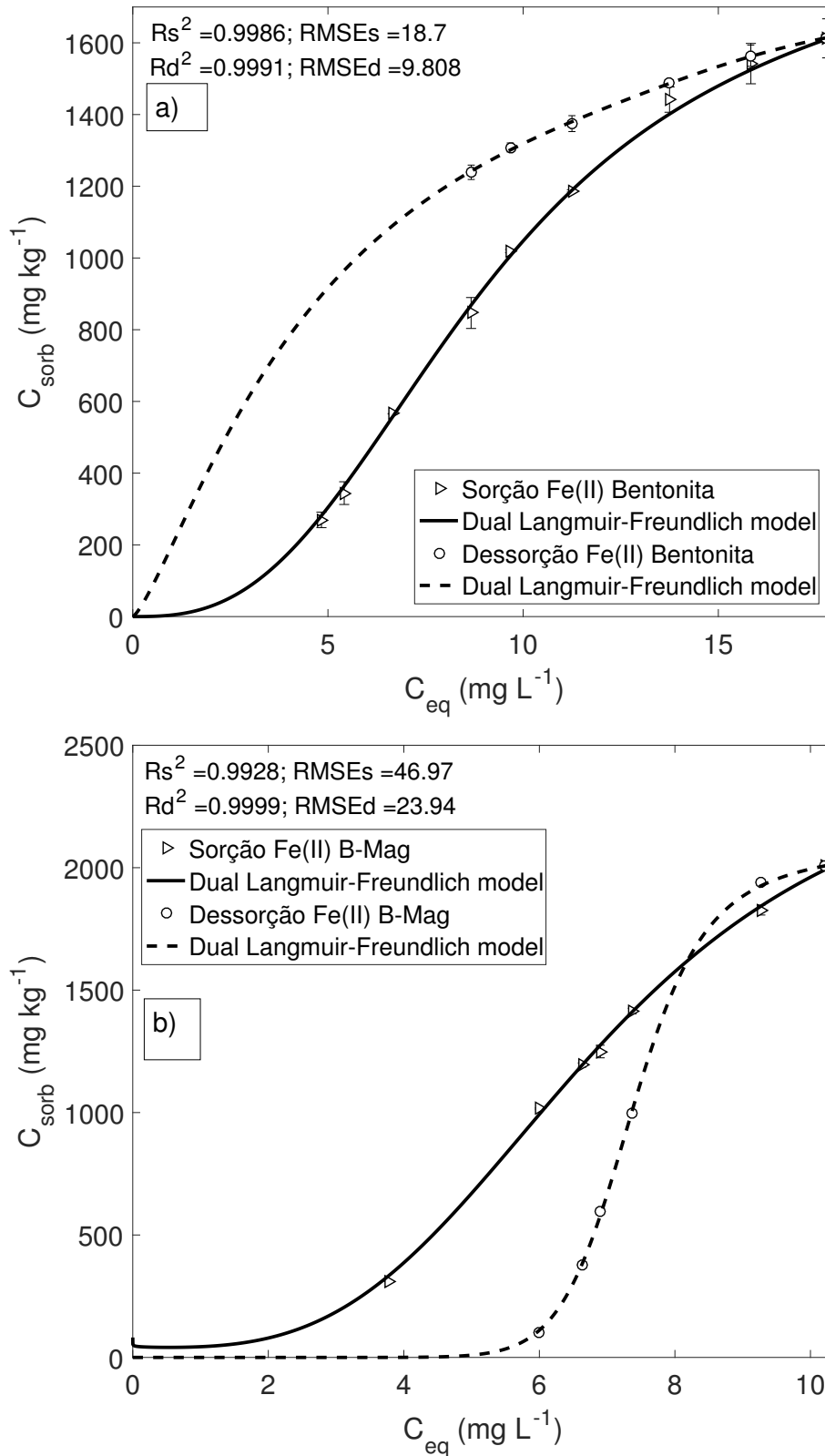
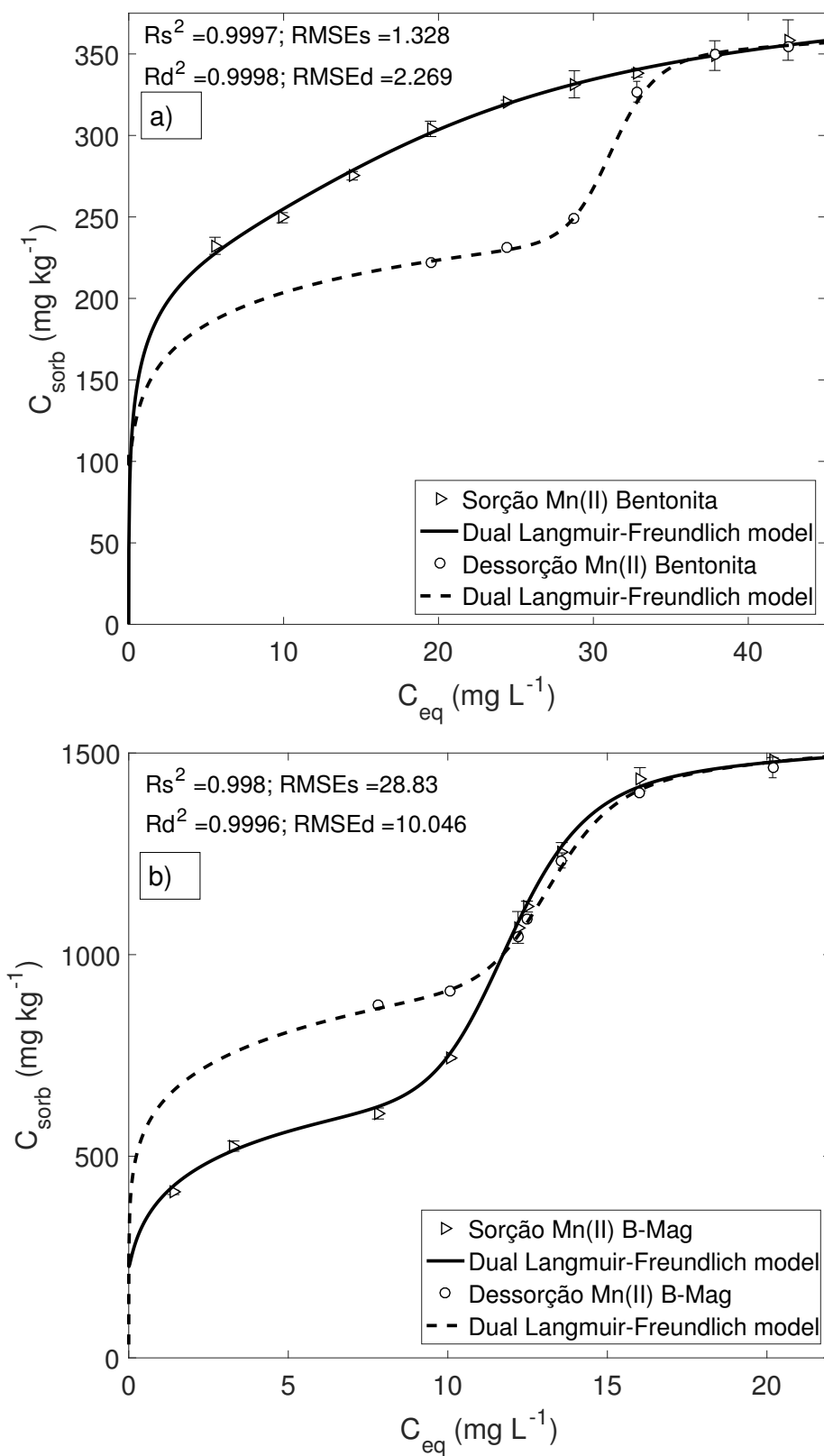
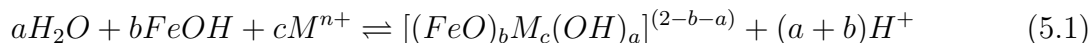


Figura 5.18: Isotermas de sorção e dessorção de Mn(II) em bentonita e B-Mag. Os experimentos de sorção foram realizados com um tempo de agitação de 90 min e temperatura de $22 \pm 2^\circ\text{C}$. A concentração inicial C_{in} variou de 5,0 a 50 mg L^{-1} . A dessorção fracionada foi realizada a partir da concentração sorvida máxima ($C_{sorb-max}$) durante 6 dias. O intervalo de confiança de 95% é mostrado em cada ponto em triplicata



dos grupos funcionais presentes na superfície do material sorvente. Assim, um mecanismo de sorção foi proposto por Giraldo, Erto e Moreno-Pirajan (2013), considerando a formação de um complexo pelos grupos funcionais da magnetita com os íons metálicos em equilíbrio, segundo a Eq. 5.1:



O termo $[(FeO)_bM_c(OH)_a]^{(2-b-a)}$ corresponde à superfície complexada, onde M^{n+} representa o íon metálico com sua carga n positiva e a, b, c correspondem aos coeficientes estequiométricos. Quando o pH aumenta, ocorre uma diminuição na concentração de íons H^+ e pelo princípio de Le-Chatelier, o equilíbrio é deslocado para a direita, aumentando a concentração da superfície complexada. Segundo Giraldo, Erto e Moreno-Pirajan (2013), este mecanismo explica duas questões importantes: (i) o aumento do fator de eficácia na remoção de Fe(II) e Mn(II) quando o pH aumenta, e (ii) o pH pós-sorção ser maior que o pré-sorção, pelo fato da espécie metálica ser complexada na superfície de ambos os materiais, conforme descrito na Fig.5.19 para B-Mag e na Fig.5.20 para bentonita. Diferente da B-Mag, na bentonita não ocorre a interação magnética de Fe e Mn quando é acionado o campo magnético. No entanto, o pH pós-sorção também aumenta para ambos os metais.

O pH da solução em equilíbrio na etapa pós-sorção aumenta para ambos os íons metálicos, confirmando sua remoção da solução. A variação do pH na dessorção é ilustrada nas Figs.5.21 e 5.22. A partir do terceiro dia de dessorção os valores de pH começam a diminuir, indicando o deslocamento do equilíbrio da Eq. (5.1) para a esquerda, favorecendo a espécie livre do íon metálico, e mantendo coerência com o mecanismo proposto. Para a bentonita, o comportamento é bastante semelhante, conforme Fig 5.22.

A variação do pH altera a carga superficial da magnetita, que se comporta como um material anfótero, podendo desenvolver diferentes cargas na protonação e desprotonação dos sítios de $\equiv FeOH$ da superfície (GIRALDO; ERTO; MORENO-PIRAJAN, 2013; IYENGAR et al., 2014). As Eqs. (5.2) e (5.3) demonstram o equilíbrio formado nas etapas de desprotonação e protonação :



As constantes de equilíbrio destas equações de complexação são descritas de acordo com

Figura 5.19: Variação de pH pré e pós-sorção de a) Fe(II) e b) Mn(II) em B-Mag. O intervalo de confiança de 95% é demonstrado em cada ponto em duplicata

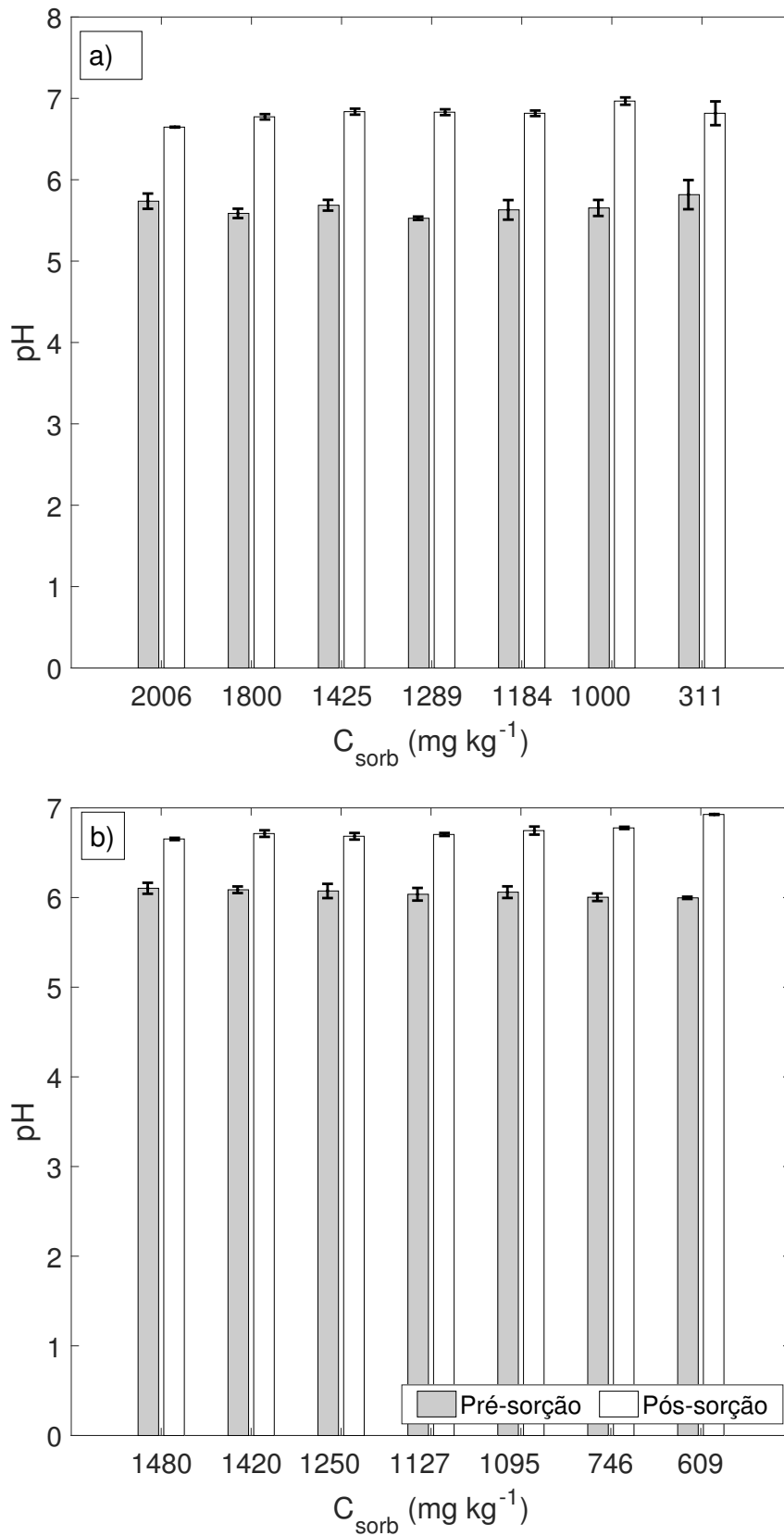


Figura 5.20: Variação de pH pré e pós-sorção de a) Fe(II) e b) Mn(II) em bentonita. O intervalo de confiança de 95% é demonstrado em cada ponto em duplicata

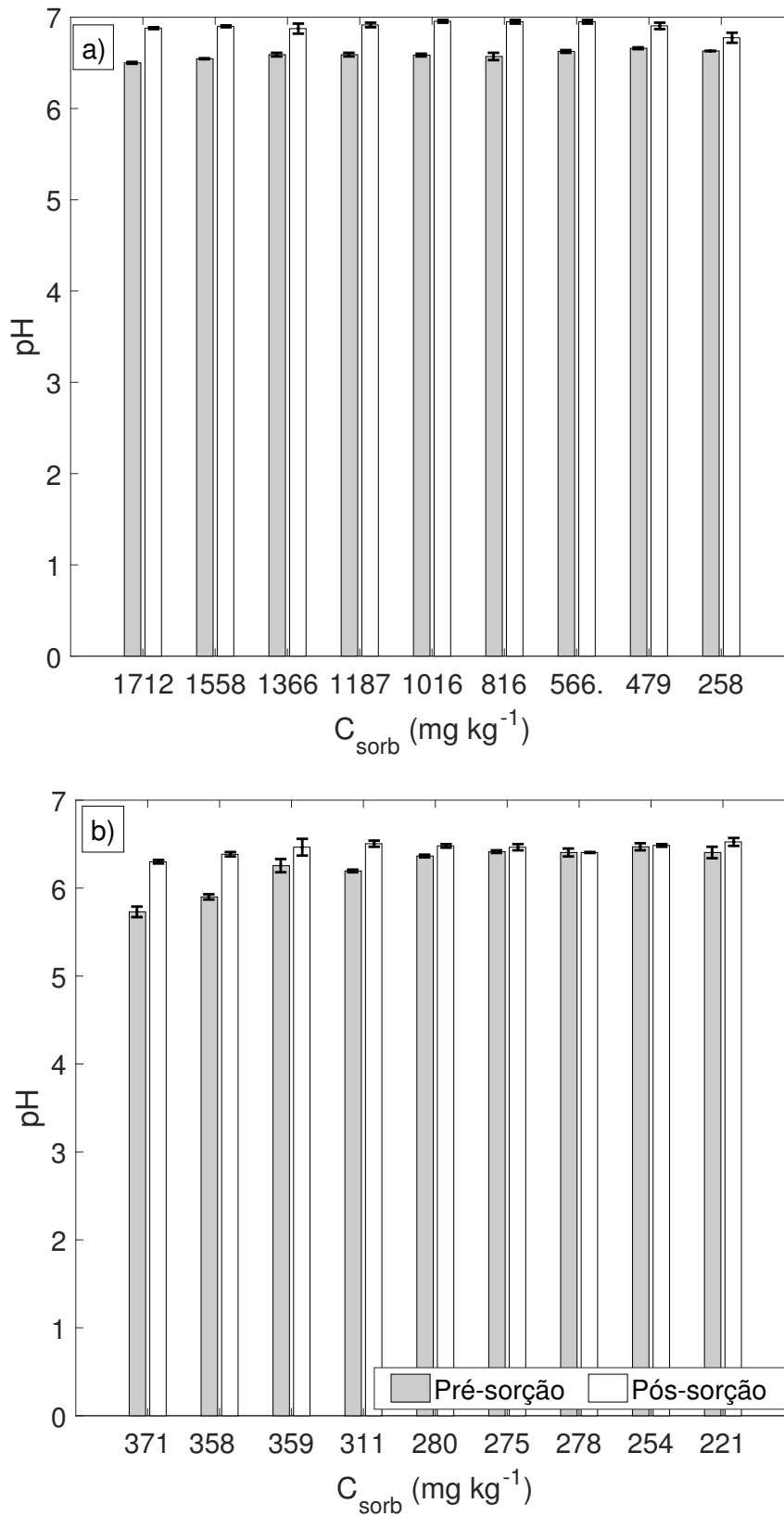


Figura 5.21: Variação do pH nos processos de dessorção fracionada de Fe(II) e Mn(II) em B-Mag. Temperatura: $22\pm 2^\circ\text{C}$

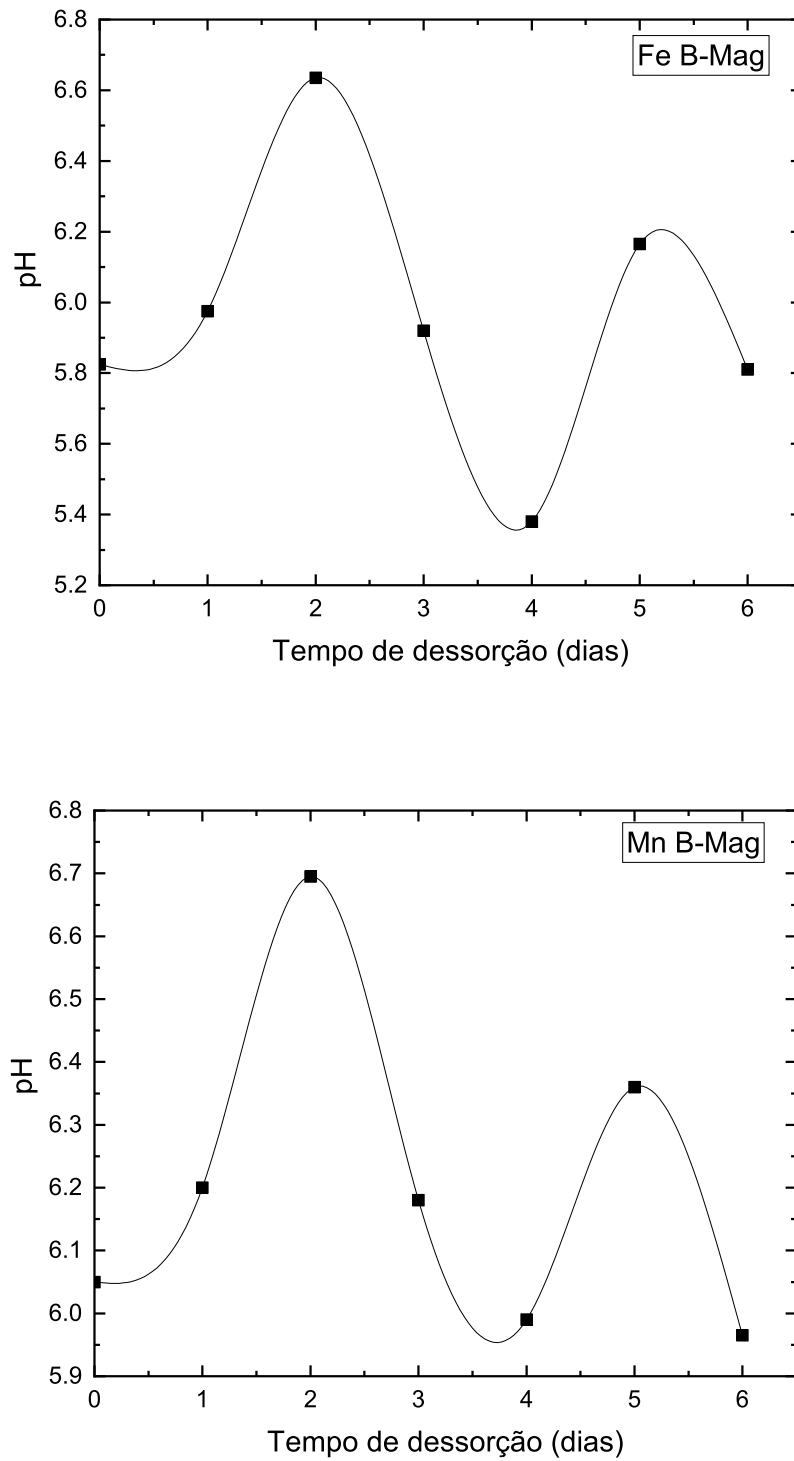
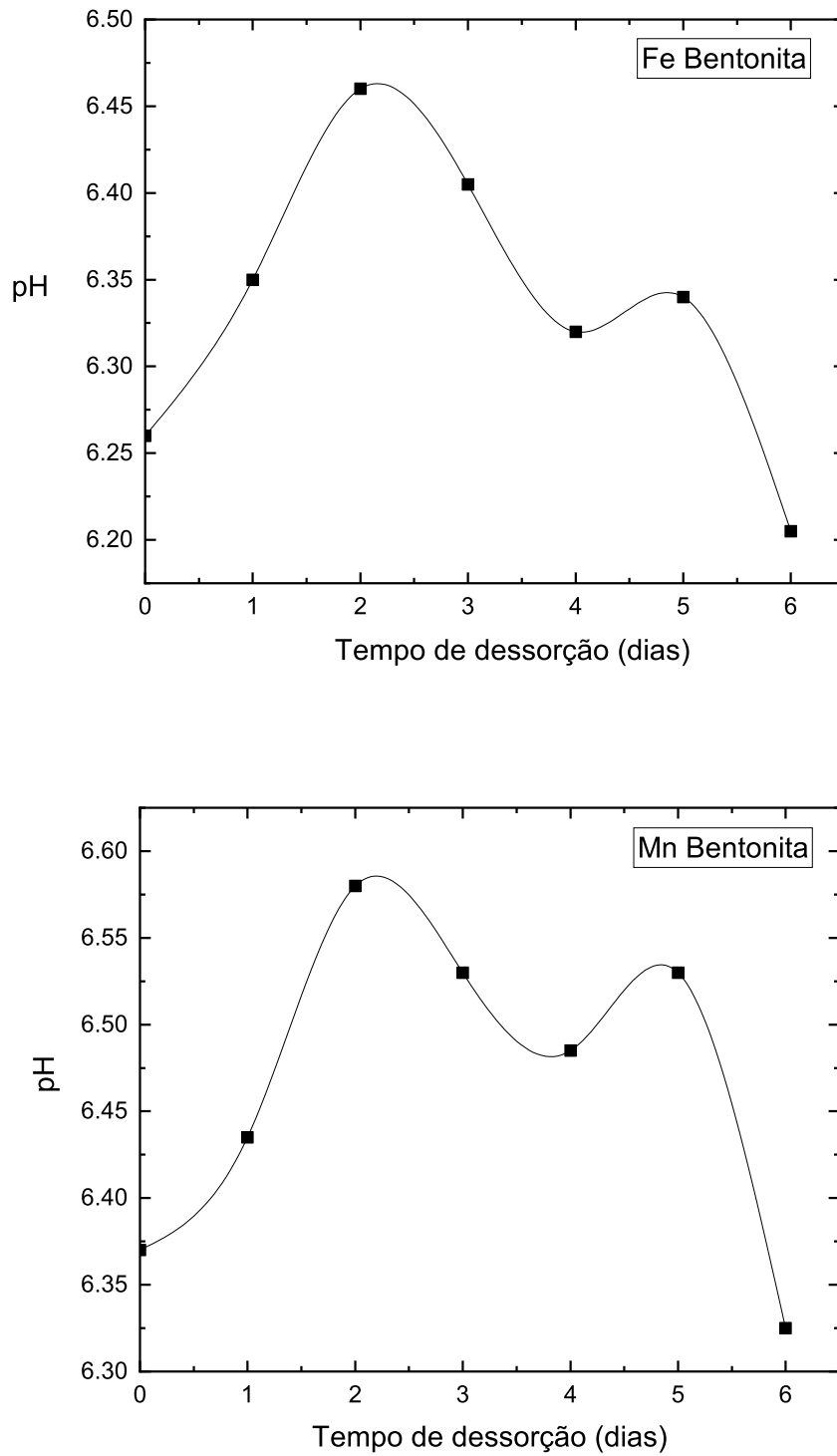


Figura 5.22: Variação do pH nos processos de dessorção fracionada de Fe(II) e Mn(II) em bentonita. Temperatura: $22\pm 2^\circ\text{C}$



as Eqs. 5.4 e 5.5:

$$Ka_1 = \frac{[H^+]\{\equiv FeO^-\}}{\{\equiv FeOH\}} \quad (5.4)$$

$$Ka_2 = \frac{[H^+]\{\equiv FeOH\}}{\{\equiv FeOH_2^+\}} \quad (5.5)$$

sendo [...] (mol L⁻¹) e {...} (mol g⁻¹).

O p*H*_{pcz} da magnetita segundo Chen et al. (2020) é de 6,7. Se p*H*>p*H*_{pcz} a espécie predominante é o FeO⁻, e se p*H*<p*H*_{pcz} predomina [FeOH₂]⁺. Neste estudo, a espécie predominante é o [FeO]⁻ na pré-sorção e o [FeOH₂]⁺ na pós-sorção, sendo a espécie negativa muito mais favorável para a sorção de cátions metálicos. Os raios iônicos hidratados (*r*_H) de Fe(II) e Mn(II) são 4,28 e 4,38 Å, respectivamente (KO et al., 2004; NIGHTINGALE, 1959). Quanto menor o *r*_H, maior a sua capacidade de sorção porque aumenta a capacidade de competir com os íons H⁺ pelos sítios ativos no material sorvente, justificando o maior C_{sorb-max} para o Fe(II). Como *r*_H[Fe(II)] < *r*_H[Mn(II)], os resultados aqui obtidos estão de acordo com os estudos de diversos autores (KO et al., 2004; GIRALDO; ERTO; MORENO-PIRAJAN, 2013; LEE; MOON, 2001). O equilíbrio (5.1) também justifica o grande aumento na C_{sorb-max} do Mn(II) no material B-Mag em relação à bentonita, sendo que a concentração da espécie complexada é muito maior e sorve com maior facilidade íons metálicos devido à estrutura formada, que estará rodeada de cargas negativas por grupos OH⁻ no complexo. Os íons Fe(II) e Mn(II) apresentam a configuração eletrônica [Ar] 3d⁶ e [Ar] 3d⁵, respectivamente. Há 4 elétrons desemparelhados nos orbitais 3d do Fe(II) e 5 elétrons desemparelhados nos orbitais 3d do Mn(II), ambos com perfil paramagnético (no caso do ferro, ferromagnético). Ocorre desdobramento do campo cristalino para geometria octaédrica, resultando nas configurações: (t_{2g}⁴ e_g²) e (t_{2g}³ e_g²), e a interação destes íons com a superfície da B-Mag resulta no complexo octaédrico demonstrado pelo equilíbrio químico (5.1).

Os resultados até este momento indicam que o material B-Mag funciona muito bem para a remoção de Fe(II) e principalmente de Mn(II) das soluções aquosas, e o mecanismo proposto por Giraldo, Erto e Moreno-Pirajan (2013) se aplica ao tipo de interação entre a superfície do material sintetizado e os íons metálicos. Vale destacar que o objetivo nesta fase do estudo foi estabelecer uma base de comparação para íons de mesma valência em sorção individual para definir tipos de interação, mecanismo e capacidade de sorção de bentonita e B-Mag nas aplicações hipotetizadas. O próximo passo passa a ser então o uso do material em amostras de água naturais coletadas em pontos estratégicos, para justificar a possibilidade de uso de um material sintetizado a partir da lama do resíduo de mineração para aplicações ambientais e tecnológicas, como um possível substituinte em uma das etapas de tratamento de água. Portanto, a seguir será abordada a sorção competitiva para os íons Fe(III) e Mn(II) em uma amostra de água sintética e em amostras de água natural. Fatores como sustentabilidade e viabilidade econômica serão levados em consideração quando a aplicação aqui proposta

é comparada aos métodos convencionais de remoção de Fe e Mn da água, reutilização do material B-Mag e simulações em larga escala.

5.7 Sorção e dessorção competitiva para Fe(III) e Mn(II) em B-Mag

Em amostras de água encontradas na natureza a presença do íon Fe(III) é muito mais marcante que a de Fe(II) devido à sua facilidade em ser oxidado por oxigênio atmosférico e dissolvido na água. Em grande parte, principalmente em águas nas quais há uma elevada quantidade de óxidos de ferro e manganês, como as do estado do Paraná, a concentração de Fe e Mn é muito maior quando comparada a outros metais. Tais características locais levaram, portanto, ao estudo da sorção competitiva de Fe(III) e Mn(II) em B-Mag. Os parâmetros ajustados pelo modelo duplo de Freundlich-Langmuir na sorção e na dessorção, e os fatores de mobilização são apresentados na Tabela 5.12. As isotermas de sorção e dessorção estão descritas nas Figs. 5.23a,b. Observa-se que o Fe(III) possui um maior número de sítios (b_{2s}) de menor afinidade (K_{2s}), semelhante ao Fe(II) no modo individual, caracterizando complexação de esfera externa. Para o Mn(II), nota-se um grande número de sítios de maior afinidade, caracterizando complexação de esfera interna. A capacidade máxima de sorção ($b_{1s} + b_{2s}$) de Fe(III) e Mn(II) para B-Mag foi 11640 e 2534 mg kg⁻¹, respectivamente. A maior capacidade de sorção de Fe(III) comparada ao Fe(II), mesmo em competição com Mn(II), ocorre por duas razões principais: a maior densidade de carga do Fe(III), devido à carga 3⁺ e menor raio iônico, facilitando a entrada do Fe(III) nas lamelas de B-Mag e a interação com os grupos funcionais nas Mag-NPR durante o revestimento.

Tabela 5.12: Parâmetros ajustados das isotermas de sorção e dessorção competitiva para Fe(III) e Mn(II) em B-Mag. K_j, b_j, n_j são parâmetros ajustados do modelo duplo de Freundlich-Langmuir. FM - fator de mobilização

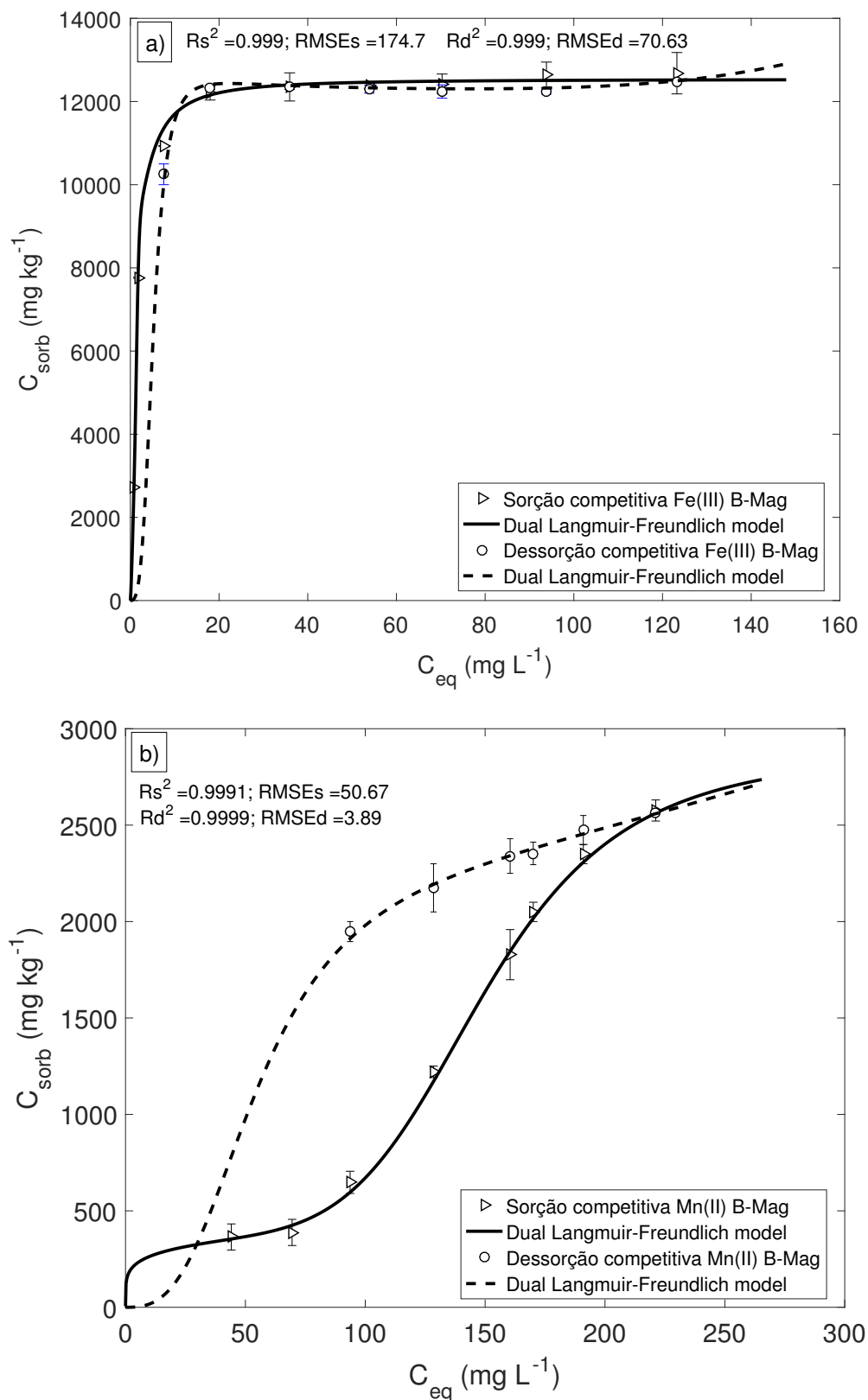
Íon	K_{1s}	K_{2s}	b_{1s}	b_{2s}	n_{1s}	n_{2s}	
Fe(III)	0,58	0,47	39,92	$1,16 \times 10^4$	5,90	1,37	
Mn(II)	$7,96 \times 10^{-8}$	$6,70 \times 10^{-3}$	174	2360	0,20	5,19	
	K_{1d}	K_{2d}	b_{1d}	b_{2d}	n_{1d}	n_{2d}	FM(%)
Fe(III)	0,19	$4,17 \times 10^{-3}$	41,10	$1,10 \times 10^4$	3,38	5,69	5,60
Mn(II)	$3,78 \times 10^{-10}$	0,018	0,017	2246	11,84	2,90	22,40

Embora o raio iônico hidratado do Fe(III) seja maior que o de Fe(II) de 4,57 Å (NIGHTINGALE, 1959) e ele atraia mais moléculas de água quando ocorre a interação Fe-O-Si e Fe-O no material, há um aumento na interação eletrostática, definida como esfera externa, justificando a maior capacidade de sorção quando comparada ao Fe(II). O Mn(II) sorveu menos que o Fe(III) sobre B-Mag no modo competitivo. No entanto, observa-se um aumento na capacidade máxima de sorção do Mn(II) quando se compara as isotermas das Figs. 5.18b e 5.18,

nos modos individual e competitivo.

Figura 5.23: Isotermas de sorção e dessorção competitiva de Fe(III) e Mn(II) em B-Mag.

Os experimentos de sorção foram realizados com um tempo de agitação de 90 min e temperatura de $22 \pm 2^\circ\text{C}$. A concentração inicial C_{in} variou de 10 a 250 mg L^{-1} . A dessorção fracionada foi realizada a partir da concentração sorvida máxima ($C_{sorb-max}$) durante 7 dias. O intervalo de confiança de 95% é mostrado em cada ponto em triplicata



Os fatores de mobilização (FM) foram calculados e resultaram em 5,6 e 22,40 % para Fe(III) e Mn(II) em B-Mag, respectivamente. Os valores de histerese foram negativos para o Fe(III) e positivos para o Mn(II), devido às isotermas de dessorção estarem abaixo e acima das isotermas de sorção, respectivamente. O fato do FM do Fe(III) ser muito menor que o do Fe(II) demonstra interações mais intensas entre o Fe(III) e o material B-Mag. Este é um resultado positivo, devido à predominância do íon na água. O Mn(II) apresentou mobilidade um pouco maior, mas similar à mobilidade no modo individual, evidenciando o efeito da densidade de carga menor, por sua valência 2+. Os resultados indicam, portanto, uma alta afinidade do material B-Mag pelo Fe(III), sendo prioritariamente sorvido no modo competitivo. O mecanismo de sorção e dessorção pode ser estabelecido como similar ao discutido na seção 5.6, considerando as variações de pH pré- e pós-sorção na Fig. 5.24. O pH da etapa pós-sorção também aumenta para ambos os íons, confirmando sua remoção da solução pelo mecanismo da interação entre os íons e a superfície das Mag-NPR e também pela interação com a bentonita, consumindo os íons H^+ em solução durante o equilíbrio químico.

Um comportamento diferente dos experimentos anteriores é observado na variação do pH no processo de dessorção, descrito na Fig 5.25. O pH continua aumentando, indicando que o Fe(III) está dessorvendo tão pouco, a ponto de dificultar a liberação dos íons H^+ em solução, justificando a sua forte interação com o material B-Mag.

Com base nos resultados da sorção competitiva foi possível compreender a interação dos íons Fe(III) e Mn(II) com o material B-Mag e portanto propor sua utilização para a remoção dos íons em sistemas de tratamento de água. O objetivo da avaliação da sorção em modo competitivo foi simular a interação para aplicação em amostras reais. Em amostras de água naturais outros metais vão competir pelos sítios de sorção do material B-Mag, incluindo alguns ânions como cloretos e sulfatos. Entretanto, como a carga superficial do material, demonstrada pelo potencial Zeta, é predominantemente negativa, não se considera a sorção de ânions devido às repulsões eletrostáticas envolvidas no processo.

A Tabela 5.13 apresenta dados comparativos de B-Mag com outros argilominerais da literatura. B-Mag proporciona a maior capacidade máxima de sorção para o Fe total ($11.640 \text{ mg kg}^{-1}$), mesmo na presença de Mn total em sorção competitiva. A bentonita descrita por Goldani, Moro e Maia (2013) apresenta uma maior capacidade de sorção para o Mn. Entretanto, o material B-Mag tem vantagens em relação à bentonita pura, como a recuperação pela decantação magnética e a reutilização. A grande afinidade de B-Mag é dada principalmente pelo revestimento da bentonita com as Mag-NPR, dando mais indícios e suporte, além do observado pelas técnicas de caracterização, de um revestimento bem-sucedido.

Além da capacidade máxima de sorção, a reutilização do material é muito importante no ponto de vista tecnológico e financeiro, tornando importante estabelecer ciclos de utilização

Figura 5.24: Variação de pH pré e pós-sorção competitiva de a) Fe(III) e b) Mn(II) em B-Mag. O intervalo de confiança de 95% é demonstrado em cada ponto em duplicata

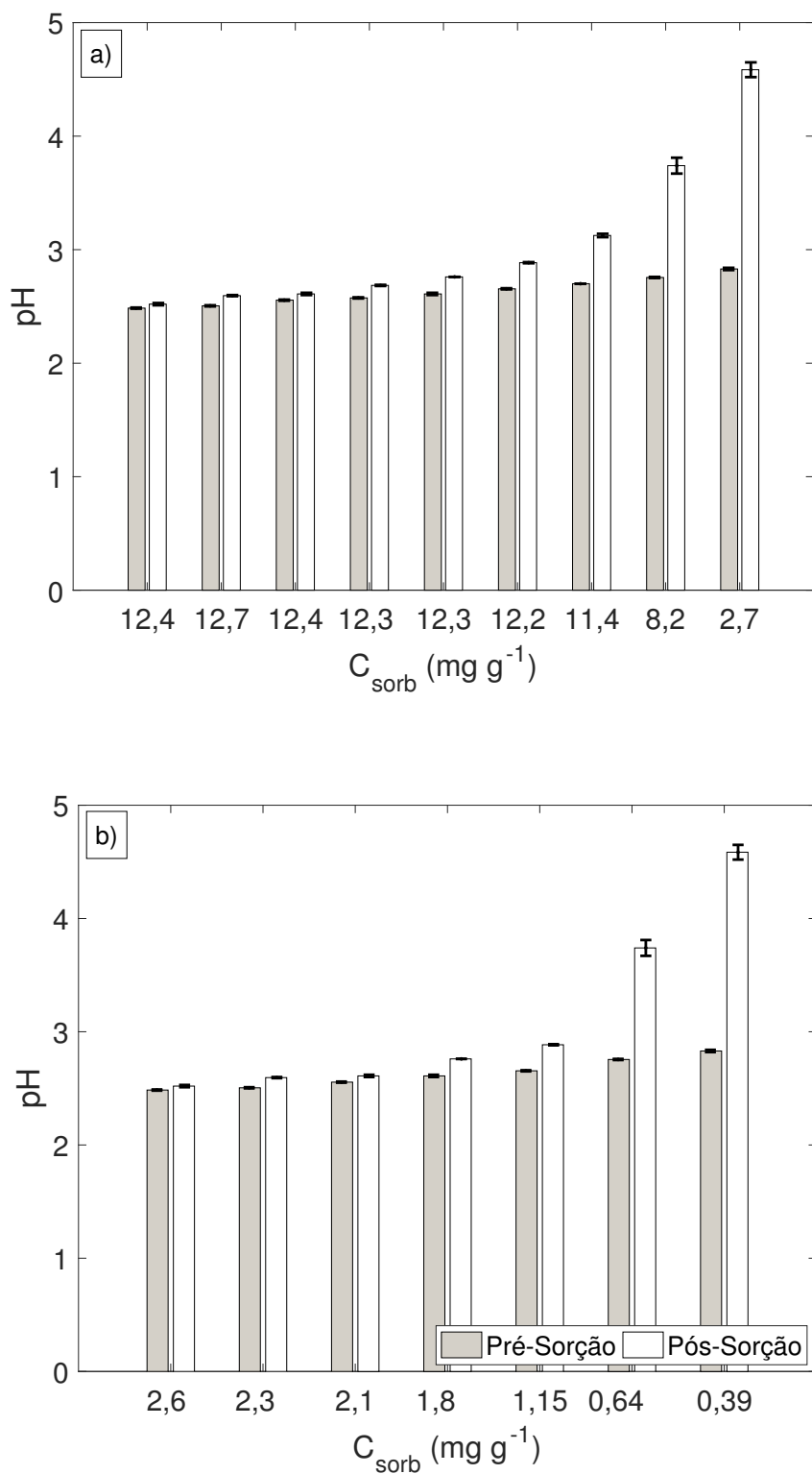
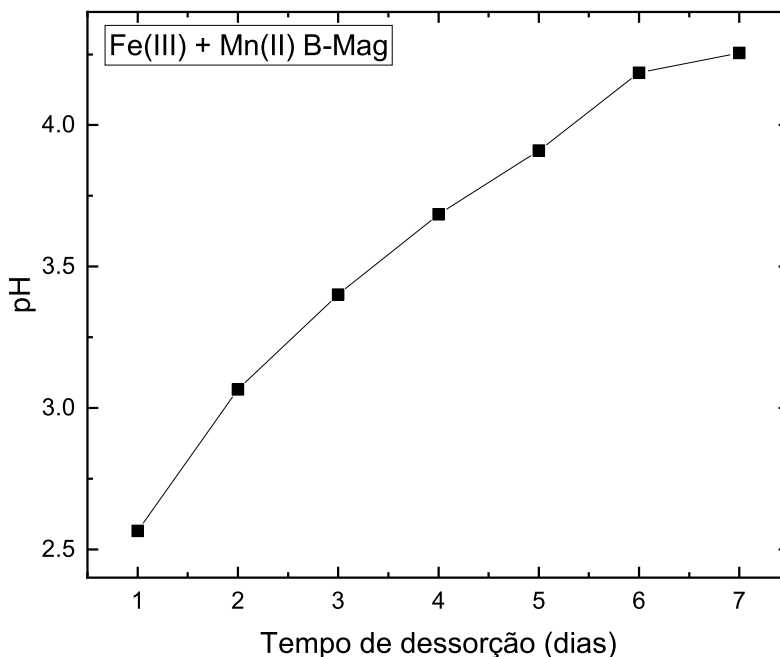


Figura 5.25: Variação do pH nos processos de dessorção fracionada competitiva de Fe(III) e Mn(II) em B-Mag. Temperatura: $22 \pm 2^\circ\text{C}$ **Tabela 5.13:** Capacidade máxima de sorção ($C_{sorb,max}$) para B-Mag e outros materiais sorventes para Fe and Mn. B-Mag é o único material que está em modo de sorção competitiva entre os íons Fe(III) e Mn (II)

Material	Fe _{total} (mg kg ⁻¹)	Mn _{total} (mg kg ⁻¹)	Referências
B-Mag	11.640	2.534	Este estudo
Bentonita	3.900	3.500	Flieger et al. (2020)
Glauconita	1.200	900	Flieger et al. (2020)
Perlita	400	1.100	Flieger et al. (2020)
Bentonita	—	1.700	Alexander et al. (2019)
Bentonita	7.000	12.000	Goldani, Moro e Maia (2013)

de B-Mag com base no fator de eficácia de remoção.

5.8 Ciclos de reutilização de B-Mag para a remoção de Fe(III) e Mn(II)

As mais importantes vantagens do material B-Mag são capacidade de recuperação e reutilização. Com o auxílio de um ímã, um campo magnético é gerado e o material é decantado para o fundo do recipiente, evitando várias etapas de centrifugação e filtração, principalmente quando o uso se dá em larga escala. A Tabela 5.14 e a Fig.5.26 ilustram os dados obtidos a partir dos ciclos de utilização.

Tabela 5.14: Fator de eficácia Ef (%) durante os ciclos de reutilização do material B-Mag. Concentração inicial: 100 mg L⁻¹, massa de B-Mag 0,1 g, eletrólito Ca(NO₃)₂ 0,1 mol L⁻¹

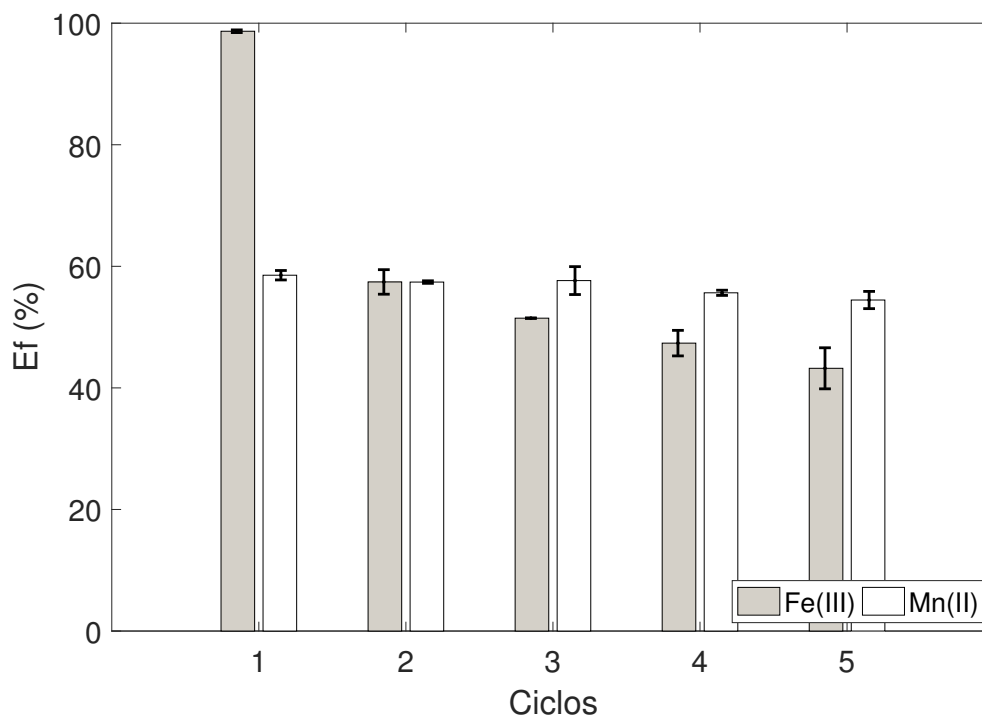
Ciclo	Ef _{Fe(III)} (%)	Ef _{Mn(II)} (%)
1	98,70 ± 0,27	58,6 ± 0,95
2	57,43 ± 1,03	57,4 ± 0,25
3	51,47 ± 0,06	57,7 ± 0,72
4	47,37 ± 1,30	55,6 ± 0,52
5	43,22 ± 1,00	54,5 ± 1,73

B-Mag mostrou ser muito mais eficaz no primeiro ciclo para a remoção de Fe(III) com um fator de eficácia médio de 98,70% e de 58,60% para o Mn(II). A partir do segundo ciclo, ocorreu uma queda de eficiência do material para o Fe(III), pela baixa dessorção do íon (FM = 5,60 %) devido à alta densidade de carga e à grande atração eletrostática com os grupos funcionais na bentonita e nas Mag-NPR. O aumento do pH com o tempo na dessorção, na Fig 5.25, auxilia a interpretação sobre o comportamento dos íons, com baixa liberação para o meio. O Ef do Mn(II) se mantém em média de 57%, demonstrando que o material não perdeu eficiência na remoção durante cinco ciclos. Este comportamento é condizente com os resultados apresentados na Tabela 5.12, quando o Mn(II) se mostrou mais móvel (FM = 22,40%). É seguro dizer que o material pode ser reutilizado por pelo menos 5 ciclos, para concentração inicial de Fe(III) e Mn(II) de 100 mg L⁻¹. No entanto, como em amostras de água naturais as concentrações dos íons Fe(III) e Mn(II) é praticamente 100 vezes menor, mesmo em efluentes contaminados, a reciclagem do material estaria ampliada. Com estas informações, foi então aplicado o material B-Mag nas amostras de água do Rio Doce, para verificar sua eficiência na remoção de Fe e Mn.

5.9 Remoção de Fe e Mn em amostras de água superficiais da bacia do Rio Doce

O material B-Mag foi estudado em diversas condições utilizando amostras de água sintéticas preparadas em laboratório, para em um primeiro momento, determinar seu potencial na remoção dos íons Fe(II), Fe(III) e Mn(II). Com base nos resultados das etapas anteriores deste estudo, foi determinada então a eficácia do material B-Mag na remoção de íons Fe e Mn (totais) em amostras de água superficiais coletadas nos pontos P1 e P2 da bacia do Rio Doce. Vale destacar o grande interesse das amostras do Rio Doce para a aplicação do material B-Mag, devido à alta concentração de Fe e Mn após o rompimento da barragem, além da forma como foi preconizado o material. A Tabela 5.15 apresenta a concentração dos íons metálicos antes da sorção. As concentrações de Fe, Mn, Pb e Cd nas amostras P1 e P2 estão acima do limite permitido para águas de classe 1, de acordo com a resolução 357 do

Figura 5.26: Ciclos de reutilização do material B-Mag para a remoção de Fe(III) e Mn(II). Ef (%) é o fator de eficácia. O intervalo de confiança de 95% é demonstrado em cada ponto em triplicata.



CONAMA sobre a concentração máxima permitida para os metais Fe ($0,3 \text{ mg L}^{-1}$), Mn ($0,1 \text{ mg L}^{-1}$), Pb ($0,01 \text{ mg L}^{-1}$) e Cd ($0,001 \text{ mg L}^{-1}$) (CONAMA, 2005).

Em amostras de água naturais deve-se considerar a competição entre os mais diferentes íons pelos sítios de sorção com consequente alteração na capacidade máxima de sorção do material. Além disso, é importante levar em consideração o caráter negativo da superfície de B-Mag para a interação com íons positivos, em sua maioria os cátions metálicos. Devido ao efeito de atração e repulsão de cargas, considera-se que praticamente não ocorra sorção de ânions como cloretos (Cl^-), sulfatos (SO_4^{2-}), entre outros.

Tabela 5.15: Concentração pseudo-total de íons metálicos (mg L^{-1}) nas amostras do rio Doce (P1 e P2). Resultados obtidos em triplicata por ICP-MS.

	P1 (mg L^{-1})	P2 (mg L^{-1})
Fe	$2,35 \pm 0,10$	$2,60 \pm 0,01$
Mn	$0,50 \pm 0,01$	$0,12 \pm 0,001$
Cu	$0,004 \pm 1 \times 10^{-5}$	$0,002 \pm 1 \times 10^{-5}$
Ni	$0,003 \pm 8 \times 10^{-5}$	$0,005 \pm 3 \times 10^{-5}$
Pb	$0,012 \pm 0,004$	$0,011 \pm 0,001$
Cd	$0,004 \pm 4 \times 10^{-4}$	$0,004 \pm 5 \times 10^{-4}$
Ag	$0,006 \pm 2 \times 10^{-4}$	$0,004 \pm 3 \times 10^{-4}$

Os resultados pós-sorção das amostras de água com B-Mag são apresentados na Tabela 5.16. Os valores de Ef na remoção dos íons Fe e Mn foram muito mais elevados quando comparados aos dos íons Pb, Cd e Ag, cujas concentrações permaneceram praticamente inalteradas em solução. Cu e Ag não foram detectados na pós-sorção devido à baixa concentração inicial na água. O coeficiente de distribuição (Kd) foi bem maior para Fe e Mn, mostrando uma alta afinidade com material. Maiores valores de Kd estão associados a maiores quantidades sorvidas e baixas concentrações de íons solução. Os baixos valores de Kd de Pb, Cd e Ag, remetem à eficácia do material B-Mag na remoção de Fe e Mn, pela densidade de carga, tamanho do íon, entre outros.

Por ser um material magnético, B-Mag possui uma característica muito especial em relação à interação com íons paramagnéticos. Entende-se como paramagnético o íon no qual os elétrons distribuídos nos orbitais atômicos resultam em pelo menos 1 elétron desemparelhado. Seguindo este raciocínio, a distribuição eletrônica de menor energia repulsiva resulta em um microestado com o maior valor de multiplicidade ($2S+1$), sendo S o momento angular de spin total, com valores do spin (M_s) de $1/2$ ou $-1/2$. Quanto maior a multiplicidade, menor a repulsão eletrônica nos orbitais atômicos e maior liberdade do elétron em interagir com um campo magnético, resultando em maior atração. Para Fe e Mn, os valores de $2S+1$ resultam em 6, e para Pb, Cd e Ag em 1. Neste momento, Fe e Mn podem ganhar uma certa especificidade nos processos de sorção-dessorção do material magnético B-Mag.

Para facilitar o entendimento do quanto os parâmetros descritos na Tabela 5.16 influenciam nos resultados, foi realizada uma análise multivariada de componentes principais (SAFWAT et al., 2022; MURSHID et al., 2022), conforme a Fig. 5.27 a,b. A influência de cada parâmetro e seus respectivos pesos nos processos de remoção dos íons das amostras P1 e P2 está demonstrada. As componentes principais 1 e 2 (PC1 e PC2) explicam mais de 97% da variância do conjunto de dados, para ambas as amostras. A dispersão das variáveis, a saber, os íons metálicos, deixa clara a influência do coeficiente de distribuição Kd e as respectivas concentrações envolvidas [inicial, em solução e sorvida], bem como o fator de eficácia. A multiplicidade elevada destaca a importância do comportamento magnético dos íons Fe e Mn envolvidos na remoção com o uso do material magnético B-Mag aqui sintetizado. No caso dos outros íons em solução (Pb, Ag e Cd), o raio iônico maior interfere na remoção. Assim, observa-se uma especificidade, em grande medida, do material B-Mag em sorver os íons Fe e Mn com eficácia na remoção de íons metálicos a partir de águas naturais com resultados positivos para aplicação em sistemas de tratamento e produção de água potável.

Figura 5.27: Análise multivariada de componentes principais (PCA) para os íons Fe, Mn, Pb, Cd e Ag nas amostras de água da bacia do Rio Doce pós-sorção em B-Mag; a) P1 e b) P2. PC: são as componentes principais

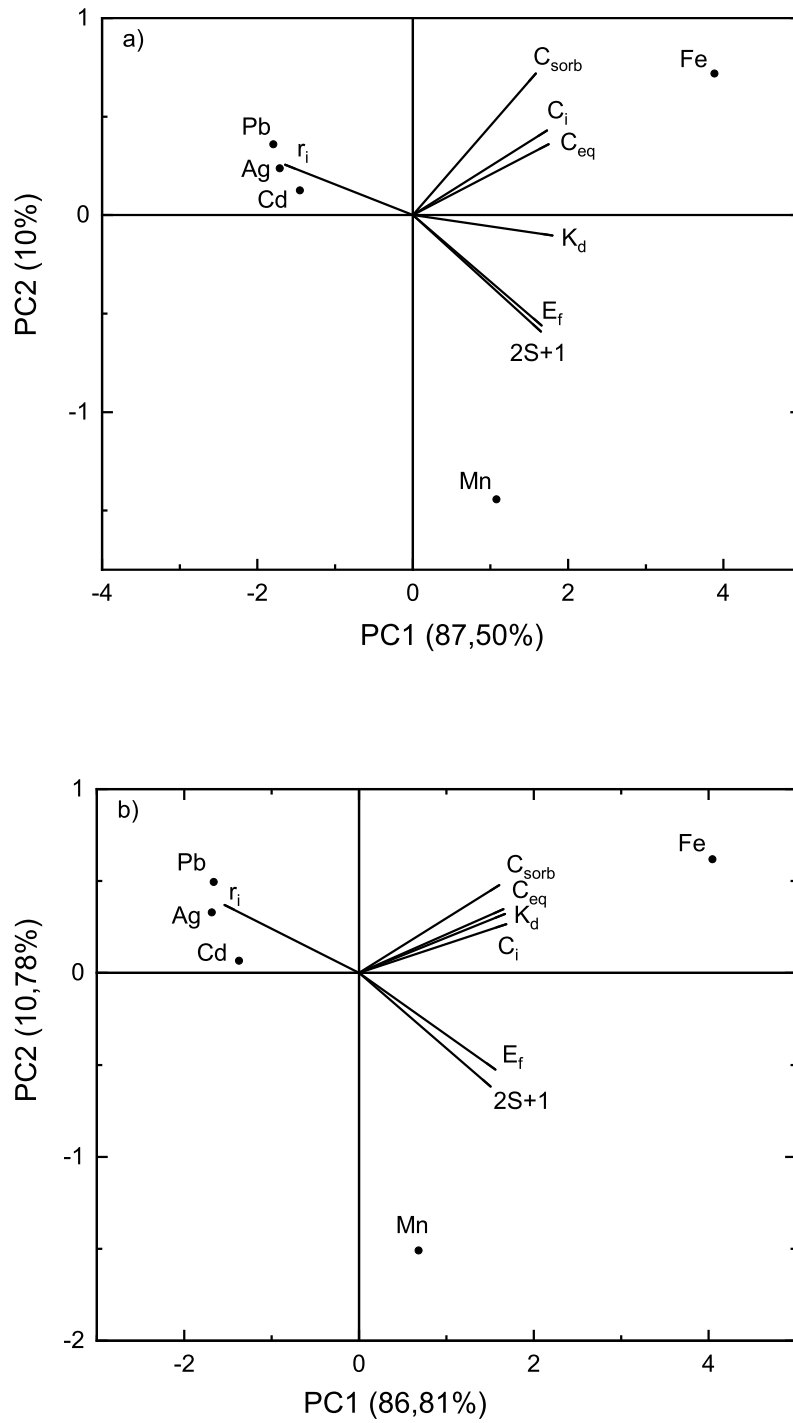


Tabela 5.16: Concentração de íons metálicos pós-sorção nas amostras de água da bacia do Rio Doce nos pontos P1 e P2. C_{eq} e C_{sorb} são as concentrações em equilíbrio e concentrações sorvidas, Kd é o coeficiente de distribuição, Ef o fator de eficácia, r_i o raio iônico e $2S+1$ a multiplicidade do momento angular de spin. Os resultados foram obtidos em triplicata por ICP-OES, ^a - não detectado

P1	C_{eq} (mg L ⁻¹)	C_{sorb} (mg kg ⁻¹)	Kd (L kg ⁻¹)	Ef (%)	r_i (Å)	2S+1
Fe	0,15 ± 0,016	2195±0,02	14633	93,4	0,60	6
Mn	0,05±0,01	454±5	9984	90,9	0,80	6
Cu	- ^a	-	-	-	0,72	2
Ni	-	-	-	-	0,70	3
Pb	0,011±0,001	0,70±0,03	62,3	5,86	1,32	1
Cd	0,004±1,5×10 ⁻⁵	0,09±0,02	22,3	2,18	0,97	1
Ag	0,005±0,001	0,68±0,01	125	11,1	1,26	1
P2						
Fe	0,062±0,007	2537±1	40809	97,6	0,6	6
Mn	0,015±0,001	105±1	6807	87,2	0,80	6
Cu	-	-	-	-	0,72	2
Ni	-	-	-	-	0,70	3
Pb	0,010±0,001	0,43±0,01	40,1	3,85	1,32	1
Cd	0,004±0,001	0,05±0,004	11,9	1,18	0,97	1
Ag	0,004±0,0001	0,25±0,002	60,9	5,74	1,26	1

5.10 Viabilidade econômica na produção do material B-Mag para o tratamento de água: Uma aproximação

Mesmo que o material seja eficaz em cumprir seu objetivo, a parte econômica é extremamente importante, pois um alto custo de produção pode inviabilizar sua utilização, independentemente de sua eficácia. Portanto, foi realizado um levantamento de custos dos principais reagentes para a síntese do B-Mag, considerando o mercado Brasileiro, lembrando que a produção em larga escala não necessita de reagentes de elevada pureza, o que minimiza custos. A Tabela 5.17 discrimina os custos dos reagentes com base em uma pesquisa de mercado de 2022, considerando os melhores preços.

Tabela 5.17: Discriminação dos valores de reagentes para síntese de 5,0 g de B-Mag

Reagentes	Valor	Quantidade	Quantidade utilizada	Valor por síntese
FeCl ₂	R\$ 278	250 g	4,16 g	R\$ 4,63
N ₂	R\$ 100	1 m ³	0,25 m ³	R\$ 25
NH ₄ OH	R\$ 28	1000 mL	35 mL	R\$ 0,98
HCl	R\$ 43,64	1000 mL	107 mL	R\$ 4,67
Bentonita	R\$ 25	1000 g	5,0 g	R\$ 0,125
TOTAL				R\$ 35,40

A partir dos experimentos de síntese de B-Mag, o rendimento foi de aproximadamente

5,5 g. Devido a perdas eventuais no processo, o cálculo de custos foi baseado em 5,0 g do material. O custo de produção do material foi de R\$:7,08 por grama. Considerando-se as capacidades máximas de sorção de 11,64 g de Fe e 2,53 g de Mn por kg de B-Mag, os ciclos de reutilização de 5 vezes em uso contínuo de remoção dos íons, além de uma população de 100.000 habitantes e um consumo médio de 110 L/dia por cada habitante segundo a ONU (Tabela 5.18), chega-se a um valor aproximado por habitante no tratamento de água.

Tabela 5.18: Valores de B-Mag por habitante a cada mês. Cálculo aproximado para uma população de 100.000 habitantes com consumo médio de 110 L por dia

Habitantes	Consumo médio (L/dia)	B-Mag (g)	Valor B-Mag/hab mês (R\$)
100.000	110	0,043	9,22

O valor médio para a utilização do material B-Mag por mês para uma população de 100.00 habitantes é de R\$:9,22 ou U\$:1,73 (considerando a cotação do dólar em novembro de 2022 de R\$:5,32) por habitante por mês. Excluindo populações em metrópoles, onde outros cálculos devem ser considerados, o custo é bem baixo. Ainda, deve ser observada a economia gerada ao evitar as etapas de filtração e centrifugação nos sistemas de tratamento e remoção de Fe e Mn. Portanto, a produção de B-Mag passa a ser economicamente viável nestas condições. É importante destacar que os cálculos aqui demonstrados são aproximados e orientativos, e que o material não vai ser responsável por todas as etapas de tratamento de água. Um estudo sobre os custos deve ser aprofundado e dedicado a cada unidade de tratamento em questão.

5.11 Conclusão

A síntese das nanopartículas de magnetita (Mag-NPR) a partir da lama de mineração para a magnetização da bentonita e produção do novo material B-Mag foi bem sucedida. As técnicas de caracterização permitiram a identificação da interação Mag-NPR/Bentonita pela absorção no IV de Si-O-Fe e a presença do pico de difração característico da magnetita em B-Mag. Mudanças na superfície dos materiais foram destacadas a partir da análise morfológica, além de um aumento na área superficial, confirmada pela fisissorção. Uma interação eletrostática pôde ser observada entre os materiais, descrita pela carga superficial predominantemente negativa de B-Mag e positiva para as Mag-NPR, confirmadas pelo potencial zeta. Além disso, análises de VSM confirmaram um comportamento superparamagnético com baixa coercitividade e reminiscência do material B-Mag. A capacidade de sorção de B-Mag é aumentada na remoção de Fe(II) e Mn(II) e na sorção competitiva entre Fe(III) e Mn(II) em relação à bentonita, demonstrando grande aplicabilidade na remoção destes íons. B-Mag demonstrou uma capacidade de remoção de Fe e Mn muito maior do que para íons metálicos não-paramagnéticos em competição, garantindo que o material tende a não remo-

ver íons importantes para a qualidade da água. B-Mag mostrou ser um material de baixo custo e magneticamente recuperável, com ciclos de uso de pelo menos 25 vezes, considerando a concentração de Fe e Mn em águas superficiais. O material possui grande potencial tecnológico na solução de problemas quanto a Fe e Mn em águas naturais, demonstrando a grande inovação por sua origem de síntese, aplicabilidade e recuperabilidade.

Referências

- AHMED, A.; ISRAA, S. Bentonite coated with magnetite Fe_3O_4 nanoparticles as a novel adsorbent for copper (II) ions removal from water/wastewater. *Environ. Technol. Innov*, v. 10, p. 162–174, 2018.
- AHMED, S.; RAHMAN, M. M.; RAFA, N.; CHOWDHURY, A.; CHOWDHURY, S.; NAHRIN, M.; ISLAM, A. B. M.; ONG, H. C. Green approaches in synthesising nanomaterials for environmental nanobioremediation: Technological advancements, applications, benefits and challenges. *Environ. Res*, v. 204, p. 111967, 2022.
- ALCALA, M. *La Contaminación de Suelos y Aguas. Su Prevención Con Nuevas Sustancias Naturales*. 1. ed. Sevilla: Universidad de Sevilla, 2007.
- ALEXANDER, J.; ZAINI, M.; ABDULSALAM, S.; EL-NAFATY, U.; AROKE, U. Isotherm studies of lead(II), manganese(II), and cadmium(II) adsorption by nigerian bentonite clay in single and multimetal solutions. *Part. Sci. Technol.*, v. 37, p. 399–409, 2019.
- ALVES, W.; FERREIRA, P.; ARAUJO, M. Mining cooperatives in Brazil: an overview. *Procedia Manuf.*, v. 13, p. 1026–1033, 2017.
- AMERICAN, W. A. Iron and manganese removal handbook second edition. American Water Works Association, 2015.
- APHA. *Standard Methods for the examination of water and waste water*. 21. ed. Washington, DC: American Public Health Association, 2005.
- AZEVEDO, C.; COLLINS, C. Applications of high performance liquid chromatography for the study of emerging organic pollutants. *Q. Nova*, v. 34, p. 665 – 676, 2011.
- BENSCHOTEN, V.; JOHN, E.; LIN, W.; KNOCKE, W. R. Kinetic modeling of manganese (II) oxidation by chlorine dioxide and potassium permanganate. *Environ. Sci. Technol.*, v. 26, p. 1327–1333, 1992.
- BERNARDO, L. D.; DANTAS, A. B. Water treatment methods and techniques. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, v. 11, p. 107–107, 2006.
- BINITHA, N.; SUGUNAN, S. Preparation, characterization and catalytic activity of titania pillared montmorillonite clays. *Microporous Mesoporous Mater*, v. 93, p. 82–89, 2006.
- BLAHOVEC, J.; YANNIOTIS, S. Modified classification of sorption isotherms. *Journal of Food Engineering*, v. 91, n. 1, p. 72 – 77, 2009.
- BOEIRA, H.; SOUZA, D. Sorção de diuron em solos com diferentes texturas. *Circular Tecnica*, v. 9, p. 1–5, 2004.
- BRADL, H. B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 277, p. 1–18, 2004.

- BRESSAN, F.; HESS, R. L.; SGARBOSSA, P.; BERTANI, R. Chemistry for audio heritage preservation: A review of analytical techniques for audio magnetic tapes. *Heritage*, v. 2, p. 1551–1587, 2019.
- CAGLAR, B.; AFSIN, B.; TABAK, A.; EREN, E. Characterization of the cation-exchanged bentonites by XRD, ATR, DTA/TG analyses and BET measurement. *Chem. Eng. J.*, v. 149, p. 242–248, 2009.
- CAMARGO, O. A.; ALLEONI, L.; CASAGRANDE, J. Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura. *POTAFOS*, v. 5, p. 89–124, 2001.
- CARLSON, K.; KNOCKE, W.; GERTIG, K. Optimizing treatment through Fe and Mn fractionation. *Journal American Water Works Association*, v. 89, p. 162–171, 1997.
- CARLSON, L. *Bentonite Mineralogy Part 1: Methods of Investigation-a literature Review Part 2: Mineralogical Research of Selected Bentonites*. Finland: Posiva Oy, 2004.
- CHEN, J.; KELONG, H.; SUQIN, L. Hydrothermal preparation of octadecahedron Fe₃O₄ thin film for use in an electrochemical supercapacitor. *Electrochim. Acta*, v. 55, p. 1–5, 2009.
- CHEN, T.; WANG, Q.; LYU, J.; BAI, P.; GUO, X. Boron removal and reclamation by magnetic magnetite (Fe₃O₄) nanoparticle: An adsorption and isotopic separation study. *Sep. Purif. Technol.*, v. 231, 2020.
- CHEN, Z.; JIN, X.; CHEN, Z.; MEGHARAJ, M.; NAIDU, R. Removal of methyl orange from aqueous solution using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 363, p. 601–607, 2011.
- CHENG, P.; SCHACHMAN, H. Studies on the validity of the Einstein viscosity law and Stokes law of sedimentation. *J. Polym. Sci.*, v. 16, p. 19–30, 1955.
- CHRYSIKOPOULOS, V.; KATZOURAKIS, E. Colloid particle size-dependent dispersivity. *Water Resour. Res.*, v. 51, p. 4668–4683, 2015.
- CLEASBY, J. Iron and manganese removal. a case study,. *American Water Works Association*, v. 67, p. 147–149, 1975.
- CLOGSTON, J.; PATRI, A. Zeta potential measurement. *Methods Mol. Biol.*, v. 697, p. 63–70, 2011.
- COLLINS, T. ImageJ for microscopy. *BioTechniques*, v. 43, p. S25–S30, 2007.
- CONAMA. Conama 274. v. 1, p. 70–71, 2000.
- CONAMA. Conama 357. v. 4, p. 58 – 57, 2005.
- CONNOR, J. T. O.; BENSON, B. E. Iron and manganese. *Journal of S.Eng.*, v. 96, p. 1336–1348, 1971.
- CONSTANTINO, L.; QUIRINO, J.; ABRAO, T.; PARREIRA, P.; URBANO, A.; SANTOS, M. Sorption-desorption of antimony species onto calcined hydrotalcite: Surface structure and control of competitive anions. *J Haz Mat*, v. 344, p. 649–656, 2018.
- DACRORY, S.; HOSNY, A.; HASANIN, M. Synthesis of cellulose based amino acid functionalized nano-biocomplex: Characterization, antifungal activity, molecular docking and hemocompatibility. *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.*, v. 15, p. 100453, 2021.

- DO, D. *Adsorption analysis - equilibria and kinetics*. London: Imperial College Press, 1998.
- DOBSON, A.; ERIKSON, K.; ASCHNER, M. Manganese neurotoxicity. *Annals of the New York Academy of Sciences*, v. 1012, p. 115–129, 2004.
- EL-MAGHRABI, H.; ALI, H.; ZAHRAN, F.; BETIHA, M. Functionalized magnetic bentonite-iron oxide nanocomposite and its application to decrease scale formation in tubing of oil/gas production. *Appl. Surf. Sci.*, v. 4, p. 100058, 2021.
- EMBRAPA. *Manual de Metodos de Analise de Solo*. 2. ed. Rua Jardim Botânico, 1.024 Rio de Janeiro, RJ, 2011.
- ESSINGTON, M. *Soil and water chemistry*. 2. ed. New York: CRC press, 2015.
- FIRME, C.; BANDARU, P. Toxicity issues in the application of carbon nanotubes to biological systems. *Nanotechnol. Biol. Med.*, v. 6, p. 245–256, 2010.
- FLIEGER, J.; KAWKA, J.; PLAZINSKI, W.; PANEK, R.; MADEJ, J. Sorption of heavy metal ions of chromium, manganese, selenium, nickel, cobalt, iron from aqueous acidic solutions in batch and dynamic conditions on natural and synthetic aluminosilicate sorbents. *Materials.*, v. 13, p. 1–18, 2020.
- FONSECA, M.; MICHELLE, M.; ARAKAKI, L.; ESPINOLA, J.; AIROLDI, C. Natural vermiculite as an exchanger support for heavy cations in aqueous solution. *J Colloid Interface Sci.*, v. 285, p. 50–55, 2005.
- FONTES, M.; FERREIRA, P.; ALLEONI, L. Electrochemical attributes and availability of nutrients, toxic elements, and heavy metals in tropical soils. *Scientia Agricola*, v. 63, p. 589 – 608, 2006.
- FOO, K.; HAMEED, B. Into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem. Eng. J.*, v. 156, p. 2–10, 2010.
- FORD, R.; SCHEINOST, A.; SPARKS, D. Frontiers in metal sorption/precipitation mechanisms on soil mineral surfaces. *Adv. Agron.*, v. 74, p. 41–62, 2001.
- FORMOSO, P.; MUZZALUPO, R.; TAVANO, L.; FILPO, G. D.; NICOLETTA, F. Send orders for reprints to reprints@benthamscience.ae nanotechnology for the environment and medicine. *Mini Rev Med Chem*, v. 16, p. 668–675, 2016.
- FORTUNE, W. B.; MELLON, M. G. Determination of iron with o-phenanthroline: A spectrophotometric study. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, v. 10, p. 60–64, 1938.
- FRACHINI, E.; FERREIRA, C.; KROETZ, B.; URBANO, A.; ABRAO, T.; SANTOS, M. Modeling the kinetics of potentially toxic elements desorption in sediment affected by a dam breakdown disaster in doce river - brazil. *Chemosphere*, v. 283, p. 131157, 2021.
- FRANKS, D.; BOGER, D.; COTE, C.; DAVID, D. Sustainable development principles for the disposal of mining and mineral processing wastes. *Resour*, v. 36, p. 114–122, 2011.
- FREITAS, A.; SANTOS, M. A. D.; ALMIRO, J.; SILVA, S. *Cooperativismo mineral no Brasil: Características, desafios e perspectivas*. Brasília DF: Dep.Nacional de produção Mineral, 2021. 135 p.
- FREUNDLICH, H. Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem*, v. 57, p. 385–471, 1906.

- FRIAK, M. A.; SCHEFFLER, M. Ab initio study of the half-metal to metal transition in strained magnetite. *New J. Phys.*, v. 9, p. 1–15, 2007.
- GALUNIN, E.; ALBA, M.; SANTOS, M.; M, V. Lanthanide sorption on smectitic clays in presence of cement leachates. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, v. 74, n. 3, p. 862–875, 2010.
- GALUNIN, E.; FERRETI, J.; ZAPELINI, I.; VIEIRA, I.; TARLEY, C.; ABRAO, T.; SANTOS, M. Cadmium mobility in sediments and soils from a coal mining area on tibagi river watershed: Environmental risk assessment. *J Haz Mat*, v. 265, p. 280 – 287, 2014.
- GILES, C.; MACEWAN, T.; NAKHWA, S.; SMITH, D. Studies in adsorption. part xi. a system of classification of solution adsorption isotherms and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *J. Chem. Soc.*, p. 3973–3993, 1960.
- GIRALDO, L.; ERTO, A.; MORENO-PIRAJAN, J. Magnetite nanoparticles for removal of heavy metals from aqueous solutions: Synthesis and characterization. *Adsorption*, v. 19, p. 465–474, 2013.
- GOLDANI, E.; MORO, C.; MAIA, S. A study employing different clays for Fe and Mn removal in the treatment of acid mine drainage. *Water Air Soil Pollut.*, v. 224, p. 224:1401, 2013.
- GOMES, L.; CORREA, L.; SA, F.; NETO, R.; BERNARDINO, A. The impacts of the samarco mine tailing spill on the rio doce estuary, eastern Brazil. *Mar. Pollut. Bull.*, v. 120, p. 28–36, 2017.
- GONZALEZ, R.; ALVAREZ, A.; MORENO, C. Manganese and epilepsy: A systematic review of the literature. *Brain Res. Rev.*, v. 53, p. 332–6, 2007.
- GOVERNO-BRASILEIRO. 2014. <https://www.gov.br/>. Access march 2022.
- GOVERNO-MG. 2016. <https://www.mg.gov.br/>. Access march 2022.
- GROTTO, H. Z. W. Iron metabolism: an overview on the main mechanisms involved in its homeostasis. *Rev Bras Hematol Hemoter.*, v. 30, p. 390–397, 2008.
- HERNANDEZ, E.; DISCALZI, G.; DASSI, P.; JARRE, L. Manganese intoxication: The cause of an inexplicable epileptic syndrome in a 3 year old child. *NeuroToxicology*, v. 24, p. 633 – 639, 2002.
- HOMONCIK, S.; MACDONALD, A.; HEAL, K.; DOCHARTAIGH, B.; NGWENYA, B. Manganese concentrations in scottish groundwater. *Sci. Total Environ.*, v. 408, p. 2467–2473, 2010.
- HONARY, S.; ZAHIR, F. Effect of zeta potential on the properties of nano-drug delivery systems - a review (part 1). *Trop. J. Pharm. Res.*, v. 12, p. 265–273, 2013.
- IGOR, I. D.; JACQUES, S.; FRANCOIS, M.; JEAN-CLAUDE, H.; JOCELYNE, E. Iron(III) solubility and speciation in aqueous solutions. experimental study and modelling. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, v. 63, p. 2247–2261, 1999.
- IYENGAR, S.; JOY, M.; GHOSH, C.; DEY, S.; KOTNALA, R.; GHOSH, S. Magnetic, x-ray and mossbauer studies on magnetite/maghemite core-shell nanostructures fabricated through aqueous route. *RSC Adv.*, v. 4, p. 64919–64929, 2014.

- JAGADEESAN, A.; KRITHIGA, T.; SEKAR, M.; SUNDARARAMAN, S.; RENITA, A.; PANDURANGAN, P.; NAVEEN, B.; PRAVEENKUMAR, T.; MANIVASAGAN, R.; BANDHEGRAHEI, A.; DEIVASIGAMANI, P.; CRISPIN, S. A focus to green synthesis of metal/metal based oxide nanoparticles: Various mechanisms and applications towards ecological approach. *J. Clean. Prod.*, v. 324, p. 129198, 2021.
- JI, G.; LI, H. *Chemistry of Variable Charge Soils*. [S.l.]: Oxford University Press, 1997.
- KHAN, I.; SAEED, K.; KHAN, I. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arab. J. Chem.*, v. 12, p. 908–931, 2019.
- KO, D.; CHEUNG, C.; CHOY, K.; PORTER, J.; MCKAY, G. Sorption equilibria of metal ions on bone char. *Chemosphere*, v. 54, p. 273–281, 2004.
- KOZLENKO, D.; DUBROVINSKY, L.; KICHANOV, S.; LUKIN, E.; CERANTOLA, V.; CHUMAKOV, A.; SAVENKO, B. Magnetic and electronic properties of magnetite across the high pressure anomaly. *Sci. Rep.*, v. 9, 2019.
- KUMAR, L.; KUMAR, P. Cation distribution by rietveld technique and magnetocrystalline anisotropy of zn substitutednanocrystalline cobalt ferrite. *J. Alloys Compd.*, v. 551, p. 72–81, 2013.
- L., J.; BEARD, H.; DAWSON, D. J.; PINERO. Iron metabolism: a comprehensive review,. *Nutr. Rev.*, v. 54, p. 295–317, 1996.
- LANGMUIR, L. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 11, p. 221–2295, 1916.
- LEE, D.; MOON, H. Adsorption equilibrium of heavy metals on natural zeolites. *KoreanZ Chem. Eng*, v. 18, p. 247–256, 2001.
- LIMA, A.; ONISHI, S.; WATANABE, L.; SANTOS, M. Mobility of organotin pesticides: azocyclotin and cyhexatin in clayey and sandy soils from the northern parana state, brazil. *Environ. Earth Sci.*, v. 81, p. 236–244, 2022.
- LIMA, A. F. *Problems of sanitary engineering*. Pernambuco: UFPE, 1996.
- LIN, W.; LIU, X.; DING, A.; NGO, H.; ZHANG, R.; NAN, J.; MA, J.; LI, G. Advanced oxidation processes (aops)-based sludge conditioning for enhanced sludge dewatering and micropollutants removal: A critical review. *J. Water Process Eng*, v. 45, p. 102468, 2022.
- LOU, Z.; ZHOU, Z.; ZHANG, W.; ZHANG, W.; HU, X.; LIU, P.; ZHANG, H. Magnetized bentonite by Fe₃O₄ nanoparticles treated as adsorbent for methylene blue removal from aqueous solution: Synthesis, characterization, mechanism, kinetics and regeneration. *J Taiwan Inst Chem Eng.*, v. 49, p. 199–205, 2015.
- MA, M.; ZHANG, Y.; YU, W.; SHEN, H.; ZHANG, H.; GU, N. Preparation and characterization of magnetite nanoparticles coated by amino silane. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, p. 219–226., 2003.
- MEURER, E. *Fundamentals of Soil Chemistry*. 2. ed. [S.l.]: Genesis, 2000b.
- MISSLER, G.; TARR, D. A. *Inorganic chemistry*. 2. ed. Upper Saddle River, N.J: Pearson Education, 2004.
- MITAL, S.; TRIPATHI, M. A review of tio₂ nanoparticles. *Chin. sci. bull.*, v. 56, p. 1639–1657, 2011.

- MOHAMMED, A.; BROUERS, F.; SADI, S.; AL-MUSAWI, T. Role of Fe₃O₄ magnetite nanoparticles used to coat bentonite in zinc (II) ions sequestration. *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.*, v. 10, p. 17–27, 2018.
- MOHANTA, D.; PATNAIK, S.; SOOD, S.; DAS, N. Carbon nanotubes: Evaluation of toxicity at biointerfaces. *J. Pharm. Anal.*, v. 9, p. 293–300, 2019.
- MURSHID, N.; MOUHTADY, O.; ABU-SAMHA, M.; OBEID, E.; KHARBOUTLY, Y.; CHAOUK H.AND HALWANI, J.; YOUNES, K. Metal oxide hydrogel composites for remediation of dye-contaminated wastewater: Principal component analysis. *Gels*, v. 8, p. 702, 2022.
- NAOTO, T. *Atlas of Eh-pH diagrams intercomparison of thermodynamic databases*. 2005.
- NIE, S.; XING, Y.; KIM, G.; SIMONS, J. Nanotechnology applications in cancer. *Annu. Rev. Biomed. Eng.*, v. 9, p. 257–288, 2007.
- NIGHTINGALE, E. R. Phenomenological theory of ion solvation. effective radii of hydrated ions. *J. Phys. Chem.*, v. 63, p. 1381–1387, 1959.
- OLGA, E.; ANDREY, S.; EKATERINA, A.; MAXIM, I.; VLADIMIR, V. Room-temperature fabrication of magnetite-boehmite sol-gel composites for heavy metal ions removal. *Arab. J. Chem.*, v. 13, p. 1933–1944, 2020.
- OTITOJU, T.; OKOYE, U.; CHEN, G.; LI, Y.; OKOYE, M.; LI, S. Advanced ceramic components: Materials, fabrication, and applications. *J Ind Eng Chem*, p. 34–65, 2020.
- OUYANG, Y.; LIU, Y.; ZHU, R.; GE, F.; XU, T.; LUO, Z.; LIANG, L. Pyrite oxidation inhibition by organosilane coatings for acid mine drainage control. *Miner. Eng.*, v. 72, p. 57–64, 2015.
- PAREY, V. Relevance of water quality parameters applied to water chains. *Fund Nacional do Meio Ambiente*, v. 1, p. 13–62, 1999.
- PATEL, K.; SINGH, R.; KIM, H. Carbon based-nanomaterials as an emerging platform for theranostics. *Mater. Horiz.*, v. 6, p. 434–469, 2018.
- RAIJ, B. *Fertilidade do Solo*. [S.l.]: Editora Agronomica Ceres, 1991.
- SABESP. *Determinação de ferro total NTS 010*. 1. ed. Rua Costa de Carvalho, 300 São Paulo, SP, 2001.
- SAFWAT, S.; MOHAMED, N.; MESHREF, M.; ELAWWAD, A. Adsorption of phenol onto aluminum oxide nanoparticles: Performance evaluation, mechanism exploration, and principal component analysis (pca) of thermodynamics. *Adsorp Sci Technol* ., v. 2022, p. 1–14, 2022.
- SALEM, S.; HAMMAD, E.; MOHAMED, A.; EL-DOUGDOUG, W. A comprehensive review of nanomaterials: Types, synthesis, characterization, and applications. *Biointerface Res. Appl. Chem.*, v. 13, p. 41, 2022.
- SALVADOR, G.; LEAL C.AND BREJAO, G.; PESSALI, T.; ALVES, C.; ROSA, G.; LIGEIRO, R.; MONTAG, . Mining activity in Brazil and negligence in action. *Perspect. Ecol. Conserv*, v. 18, p. 139–144, 2020.
- SERRANO, E. Nanotechnology and the environment. *Materials Today*, v. 13, p. 55, 2010.

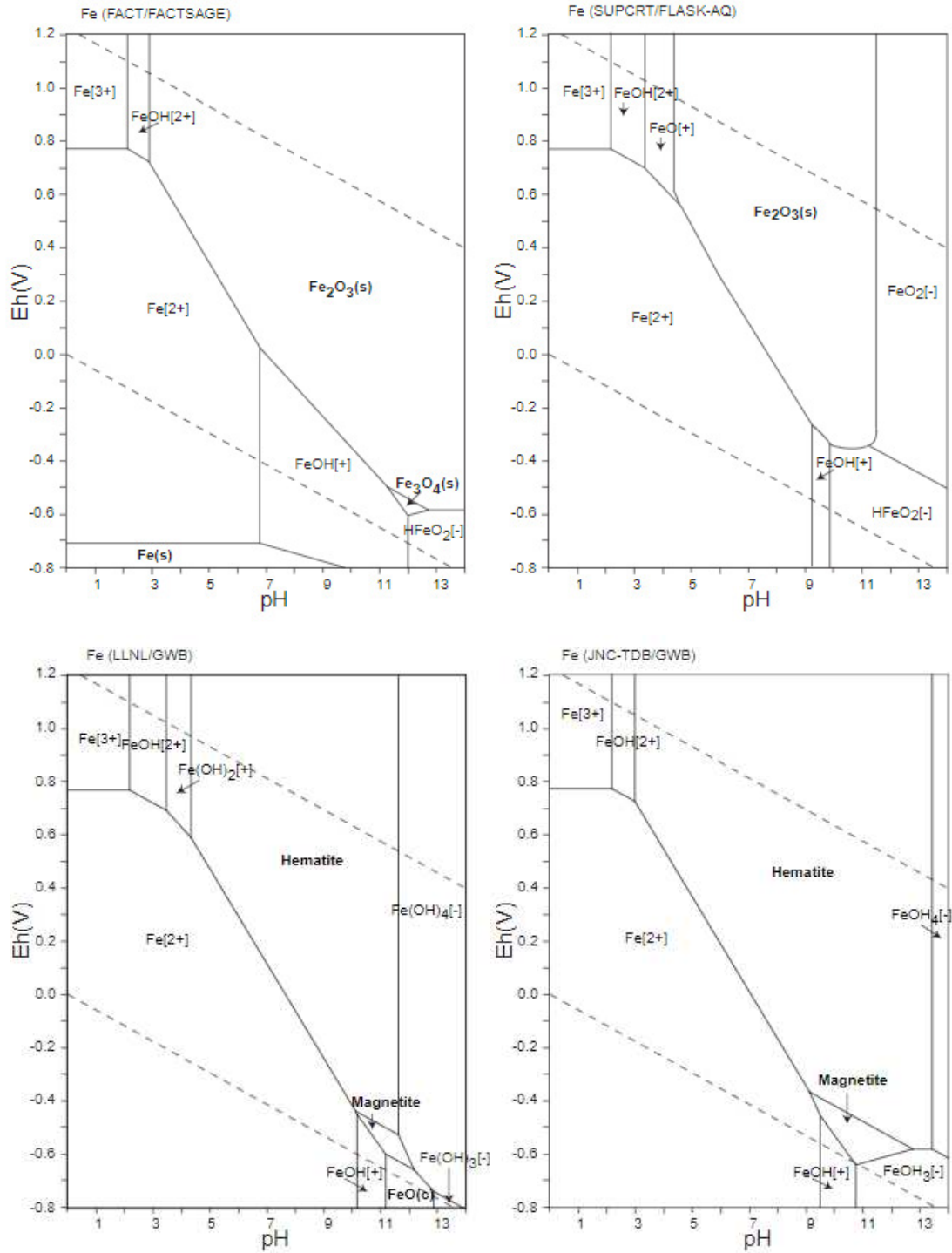
- SHAHWAN, T.; UZUM, C.; EROGLU, A. E.; LIEBERWIRTH, I. Synthesis and characterization of bentonite/iron nanoparticles and their application as adsorbent of cobalt ions. *Appl. Clay Sci.*, v. 47, p. 257–262, 2010.
- SHAN, R.; YAN, L.; YANG, K.; YU, S.; HAO, Y.; YU, H.; DU, B. Magnetic Fe₃O₄ mgal ldh composite for effective removal of three red dyes from aqueous solution. *Chem.Eng.J.*, v. 252, p. 38–46, 2014.
- SHARMA, Y. C.; SRIVASTAVA, V.; SINGH, V. K.; KAUL, S.; WENG, C. Nano-adsorbents for the removal of metallic pollutants from water and wastewater. *Environ. Technol.*, v. 30, p. 583–609, 2009.
- SHATOOTI, S.; MOZAFFARI, M.; REITER, G.; ZAHN, D.; DUTZ, S. An investigation on the heat dissipation in zn-substituted magnetite nanoparticles, coated with citric acid and pluronic f127 for hyperthermia application. *Physica B Condens.*, v. 625, p. 413468, 2021.
- SHEN, L.; LAIBINIS, E.; HATTON, T. Bilayer surfactant stabilized magnetic fluids: Synthesis and interactions at interfaces. *Langmuir*, v. 15, p. 447–453, 1999.
- SHOUHENG, S.; HAO, Z. Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles. *J Am Chem Soc.*, v. 124, n. 28, p. 8204–8205, 2002.
- SILVA, C.; COUTINHO, A.; OLIVEIRA, J.; TEODORO, P.; LIMA, M.; SHAKIR, M.; GOIS, G.; JOHANN, J. Analysis of the impact on vegetation caused by abrupt deforestation via orbital sensor in the environmental disaster of mariana, brazil. *Land Use Policy*, v. 76, p. 10–20, 2018.
- SILVA, D.; TOMA, S.; MELO, F.; CARVALHO, I.; MAGALHAES, A.; SABADINI, E.; SANTOS, A.; ARAKI, K.; TOMA, H. Direct synthesis of magnetite nanoparticles from iron (II) carboxymethylcellulose and their performance as nmr contrast agents. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 397, p. 28–32, 2016.
- SIPS, R. Combined form of langmuir and freundlich equations. *J. Chem. Phys.*, v. 16, p. 490–495, 1948.
- SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Fundamentals of Analytical Chemistry*. 9th. ed. Singapore: Cengage Learning, 2014.
- SNOEYINK, V. L.; JENKINS, D. Water chemistry. *Journal of Chemical Education*, v. 58, n. 12, p. A382, 1981.
- SONIA, T.; DEBORA, R. *Nanoparticles Synthesized by Microorganisms*. [S.l.]: Springer, 2016. 1-51 p.
- SOZER, N.; KOKINI, J. L. Nanotechnology and its applications in the food sector. *Trends Biotechnol*, v. 27, p. 82–89, 2009.
- SPARKS, D. L. Toxic metals in the environment: The role of surfaces. *Elements*, v. 1, p. 193–197, 2005.
- SPOSITO, G. *The Surface Chemistry of Soils*. New York: Oxford university press, 1984.
- SPOSITO, G. *The chemistry of soils*. 2. ed. New York: Oxford university press, 2008.
- SYAHIDA, A. N.; SUTANTO, H.; ALKIAN, I.; IRIANTI, F.; WIBOWO, A.; PRIYONO, P. Synthesized and characterization nanosized synthesis Fe₃O₄ powder from natural iron sand. *J. Phys. Conf. Ser.*, v. 1943, p. 1–6, 2021.

- THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A.; OLIVIER, J.; REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (iupac technical report). *Pure Appl. Chem.*, v. 87, p. 1051–1069, 2015.
- TSCHAPEK, M.; TCHEICHVILIT, L.; WASOWSKI, C. The point of zero charge (pzc) of kaolinite and SiO₂+ Al₂O₃ Mixtures. *Clay Minerals*, p. 219–229., 1974.
- UNESP. 2022. <https://www.iq.unesp.br/>. Acess march 2022.
- USP, S. de apoio a disciplinas. 2020. <https://edisciplinas.usp.br/acessar/>. Acesso em Janeiro de 2020.
- VELDE, B. *Introduction to Clay Minerals*. [S.l.]: Springer Netherlands, 1992.
- WALKLEY, A.; BLACK, I. An examination of the degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Sci*, v. 37, p. 29 – 38, 1934.
- WIBOWO, A.; SUTANTO, H.; PRIYONO, P.; SYAHIDA, A. N.; IRIANTI, F.; ALKIAN, I. The effect of 6 hours stirring time on natural iron sand base on magnetics Fe₃O₄ nanoparticle by sonification. *J. Phys. Conf. Ser.s*, v. 1943, p. 1–7, 2021.
- WONG, J. M. Chlorination-filtration for iron and manganese removal. *Journal AWWA*, v. 1, p. 76–79, 1984.
- WU, X.; ZHU, A.; NAN, Z. Preparation of hollow Fe₃O₄ spheres through a facile method and their applications. *Funct. Mater. Lett.*, v. 10, p. 1750075, 2017.
- YAMAURA, M.; CAMILO, R.; SAMPAIO, L.; MACEDO, M.; NAKAMURA, M.; TOMA, H. Preparation and characterization of (3-aminopropyl)triethoxysilane-coated magnetite nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 279, p. 210–217, 2004.
- YAN, L.; LI, S.; YU, H.; SHAN, R.; DU, B.; LIU, T. Facile solvothermal synthesis of Fe₃O₄/bentonite for efficient removal of heavy metals from aqueous solution. *Powder Technol.*, v. 301, p. 632–640, 2016.
- YAN, L.; LI, S.; YU, H.; SHAN, R.; DU, B.; LIU, T. Facile solvothermal synthesis of Fe₃O₄/bentonite for efficient removal of heavy metals from aqueous solution. *Powder Technol.*, v. 301, p. 632–640, 2016.
- YAN, L.; YANG, K.; SHAN, R.; YAN, T.; WEI, J.; YU, S.; YU, H.; DU, B. Kinetic, isotherm and thermodynamic investigations of phosphate adsorption onto core shell Fe₃O₄ ldhs composites with easy magnetic separation assistance. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 448, p. 508–516, 2015.
- YIH-WEN, D.; SANTHANAM, K.; ALLEN, J. Solution redox couples for electrochemical energy storage: I . iron (III)-iron (II) complexes with o-phenanthroline and related ligands. *J. Electrochem. Soc.*, v. 128, p. 1460–1467, 1981.
- YOUSEF, R.; EL-ESWED, B.; AL-MUHTASEB, A. Adsorption characteristics of natural zeolites as solid adsorbents for phenol removal from aqueous solutions: Kinetics, mechanism, and thermodynamics studies. *Chem. Eng. J.*, v. 171, p. 1143–1149, 2011.
- YU, H.; XUE, X.; HUANG, D. Synthesis of mesoporous silica materials (mcm-41) from iron ore tailings. *Mater. Res. Bull.*, v. 44, p. 2112–2115, 2009.

- ZHANG, L.; HE, R.; GU, H. Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.*, v. 253, p. 2611–2617, 2006.
- ZUIN, A.; COUSSEAU, T.; SINATORA, A.; TOMA, S.; ARAKI, S.; TOMA, H. Lipophilic magnetite nanoparticles coated with stearic acid: A potential agent for friction and wear reduction. *Tribol. Int.*, v. 112, p. 10–19, 2017.

.1 Anexo A

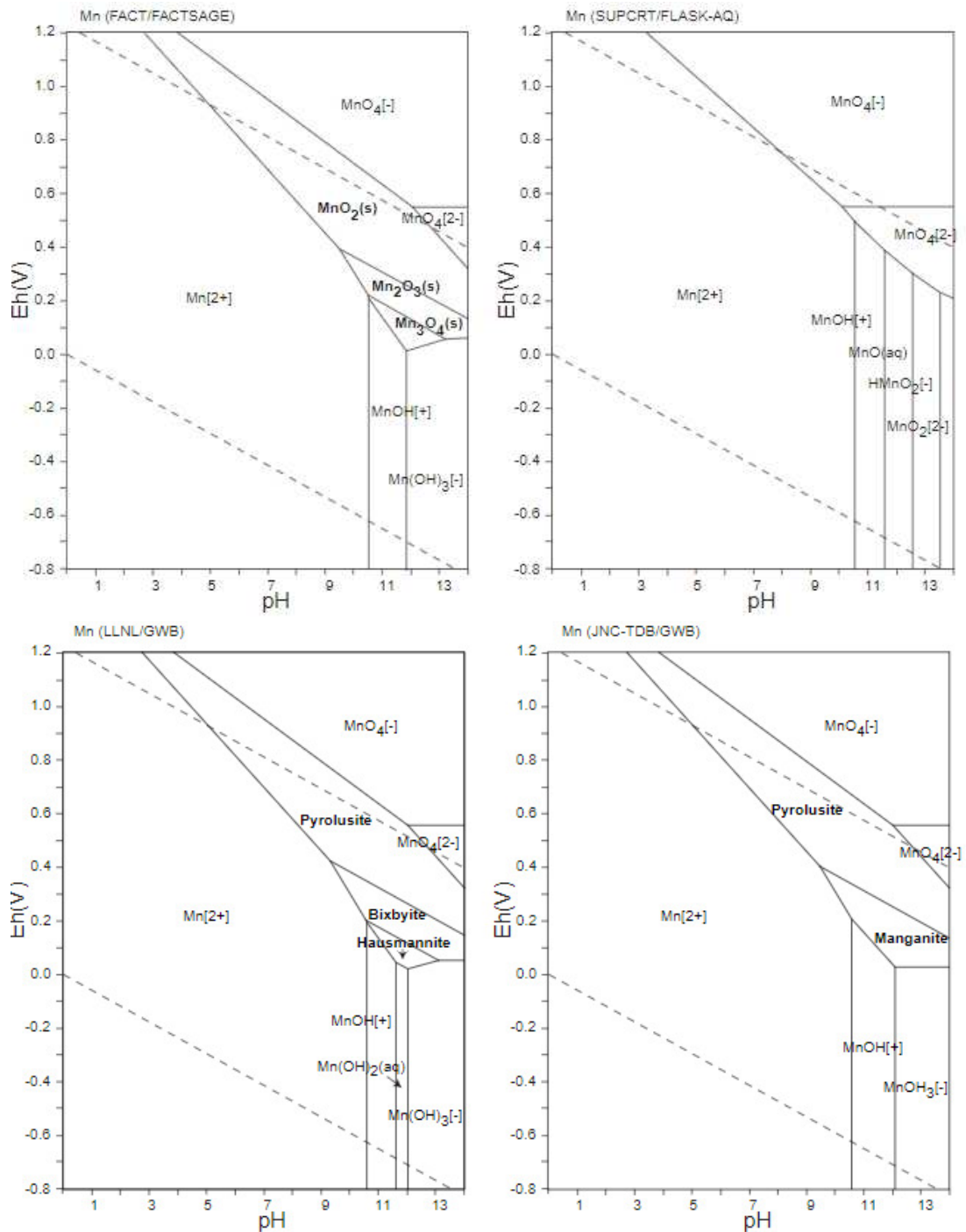
Figura 1: Diagramas de Pourbaix para o sistema Fe-O-H. Eh (potencial)-pH



Fonte: Naoto (2005)

.2 Anexo B

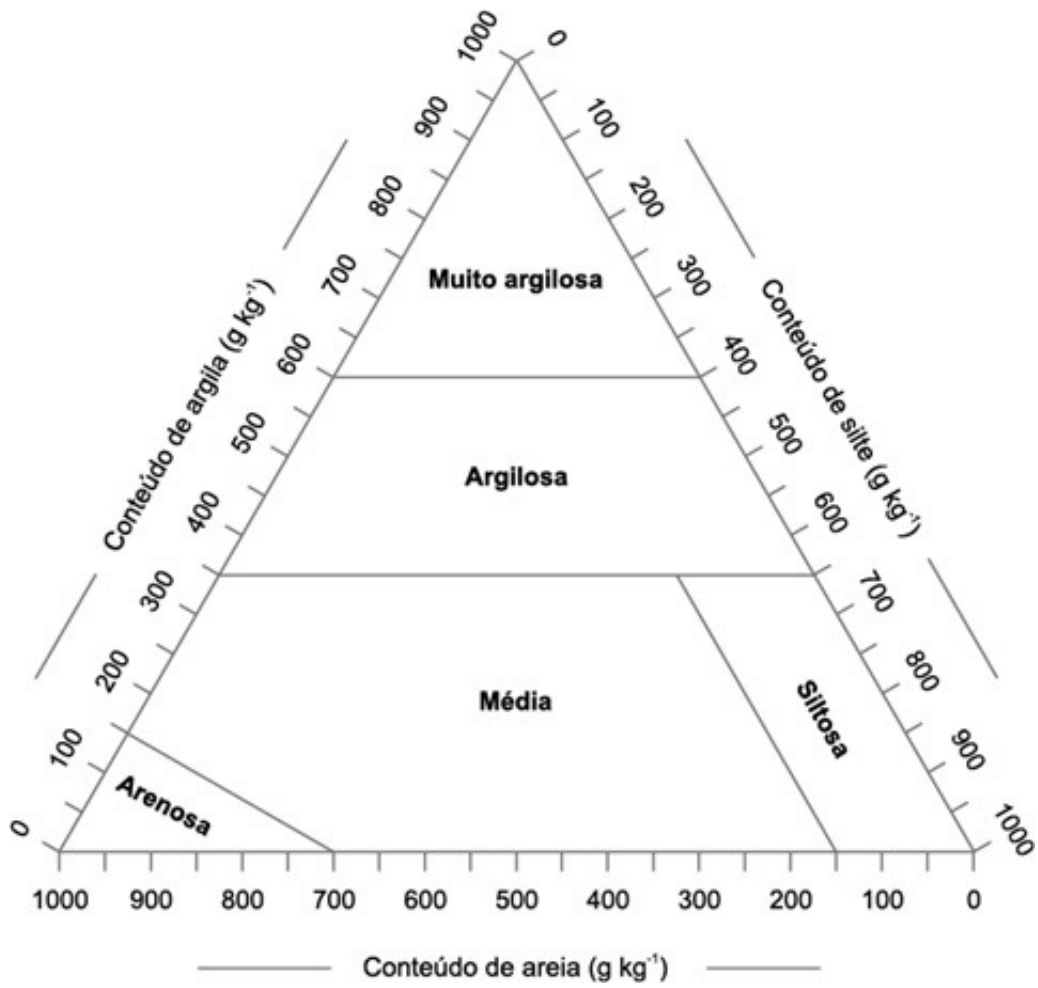
Figura 2: Diagramas de Pourbaix para o sistema Mn-O-H. Eh (potencial)- pH



Fonte: Naoto (2005)

.3 Anexo C

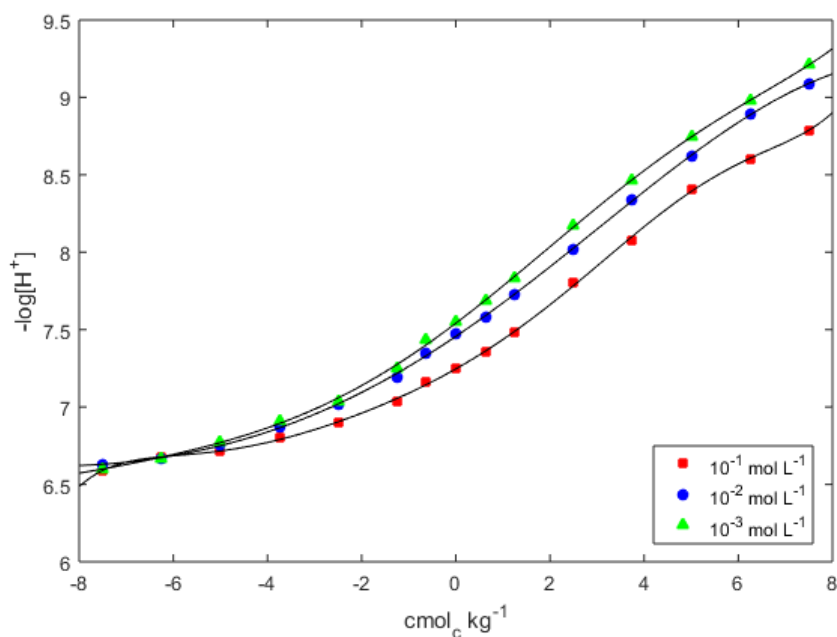
Figura 3: Triângulo de análise textural para solos



Fonte: EMBRAPA (2011)

4 Apêndice A

Figura 4: Curvas de titulação para a determinação do ponto de carga zero da bentonita com eletrólito de suporte KCl em 10^{-1} ; 10^{-2} e 10^{-3} mol L $^{-1}$



5 Apêndice B

Figura 5: Variação da massa de B-Mag na remoção de Fe(II) em solução aquosa. Parâmetros fixos: tempo: 90 min pH: 5,02; concentração inicial: 5,0 mg L $^{-1}$; temperatura: $22 \pm 2^\circ C$

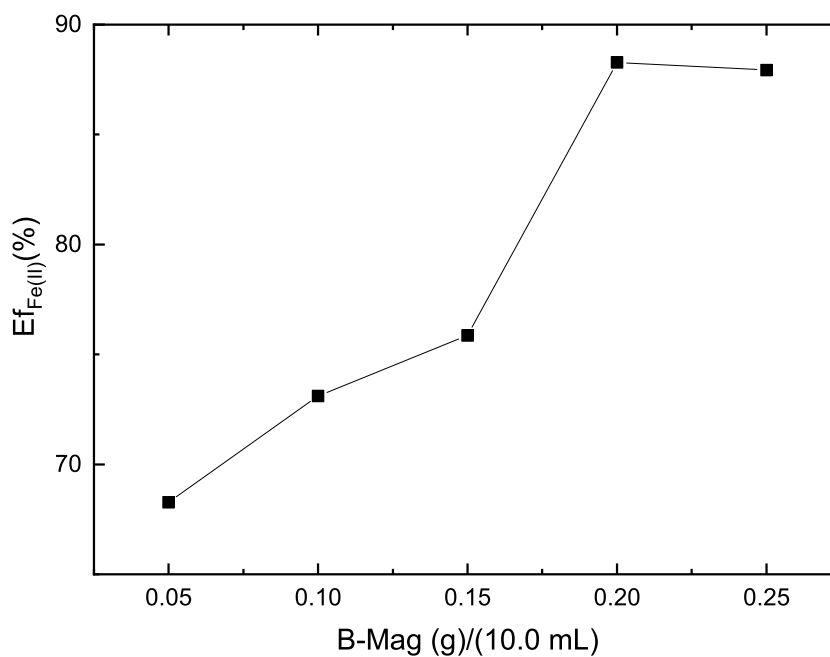


Figura 6: Variação do tempo de agitação da amostra de bentonita na remoção de Fe(II) em solução aquosa. Parâmetros fixos: massa: 0,20 g, pH: 5,02, concentração inicial: 5,0 mg L⁻¹; temperatura: 22±2°C

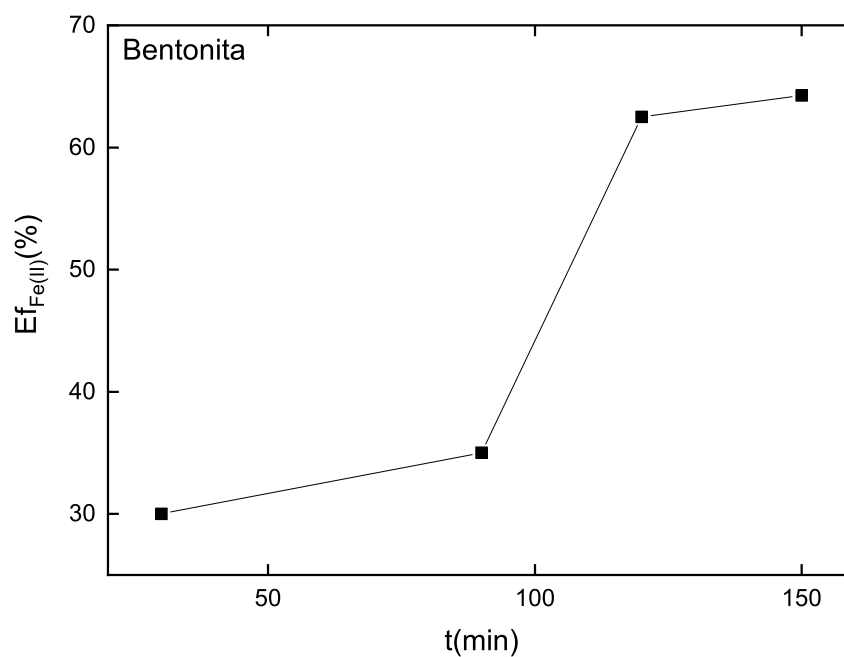


Figura 7: Variação de pH da amostra de B-mag na remoção de Fe(II) em solução aquosa. Parâmetros fixos: massa: 0,20 g; tempo: 90 min; concentração inicial: 5,0 mg L⁻¹; temperatura: 22±2°C

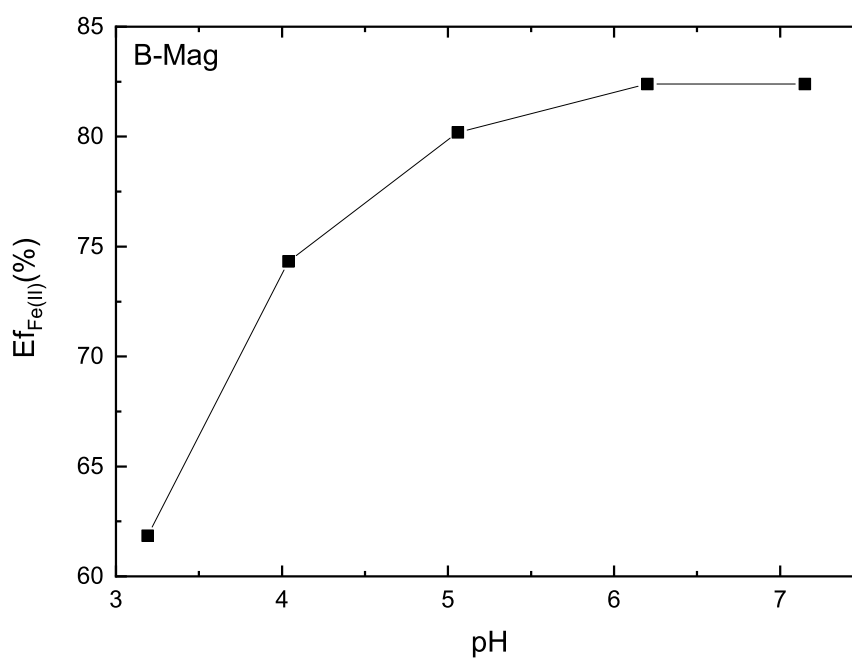


Figura 8: Variação da massa de B-Mag na remoção de Mn(II) em solução aquosa. Parâmetros fixos: tempo: 90 min; pH: 5,62; concentração inicial: $5,0 \text{ mg L}^{-1}$; temperatura: $22 \pm 2^\circ \text{C}$

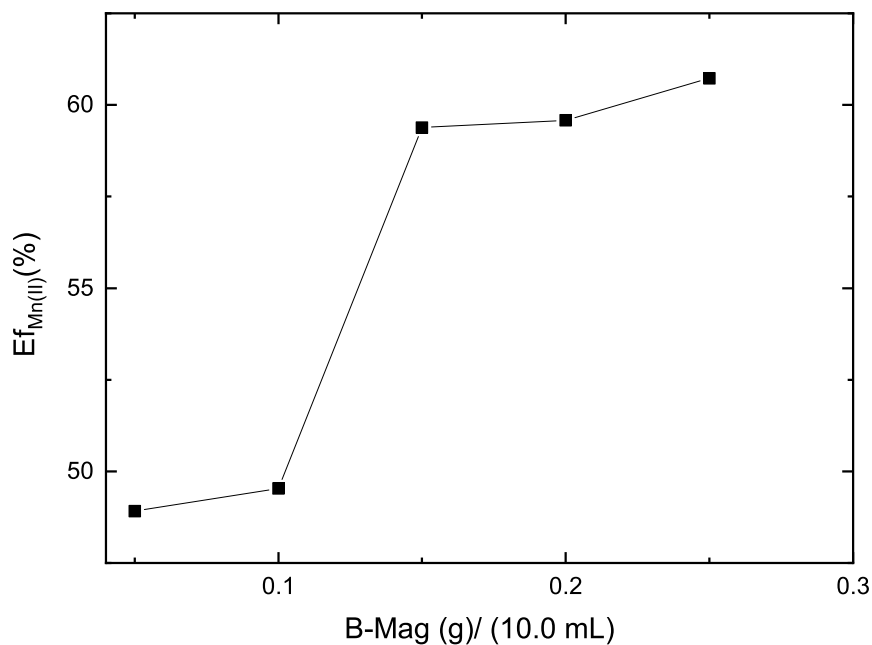


Figura 9: Variação do tempo de agitação de B-Mag na remoção de Mn(II) em solução aquosa. Parâmetros fixos: massa: 0,20 g; pH: 5,62; concentração inicial: $5,0 \text{ mg L}^{-1}$; temperatura: $22 \pm 2^\circ \text{C}$

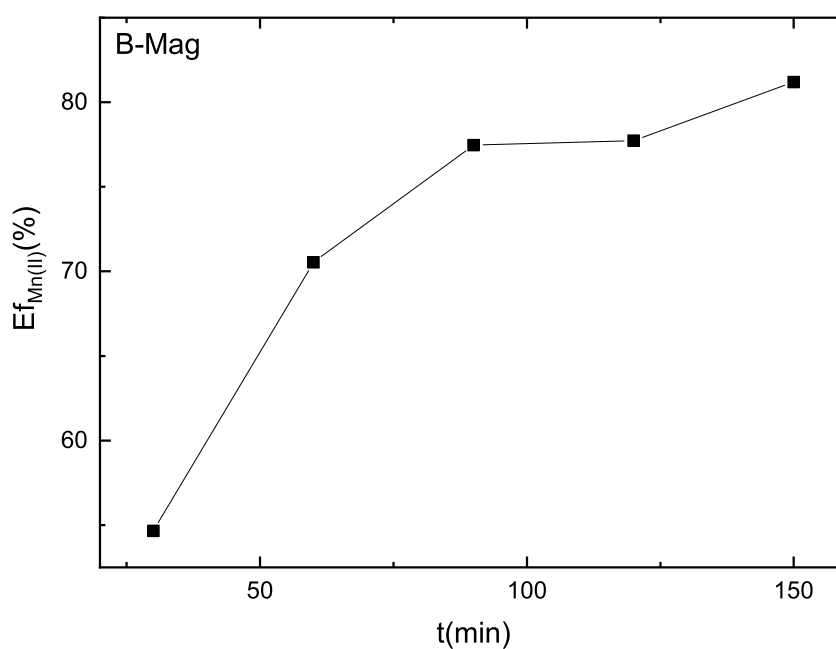


Figura 10: Variação do pH de B-Mag na remoção de Mn(II) em solução aquosa.
Parâmetros fixos: massa: 0,20 g; tempo: 90 min; concentração inicial: 5,0 mg L⁻¹;
temperatura: 22±2°C

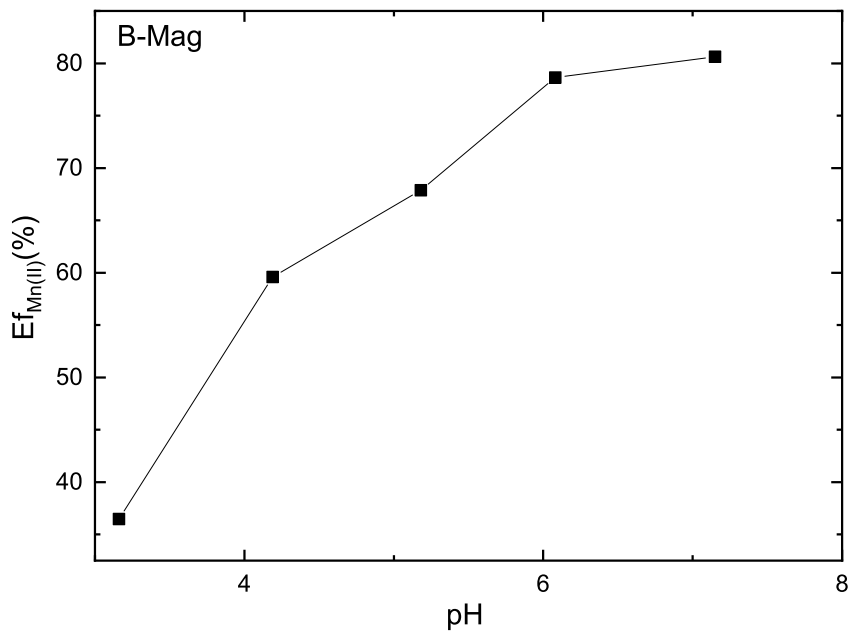


Figura 11: Variação da massa de bentonita na remoção de Fe(II) em solução aquosa.
Parâmetros fixos: tempo: 90 min; pH: 5,95; temperatura: 22±2°C

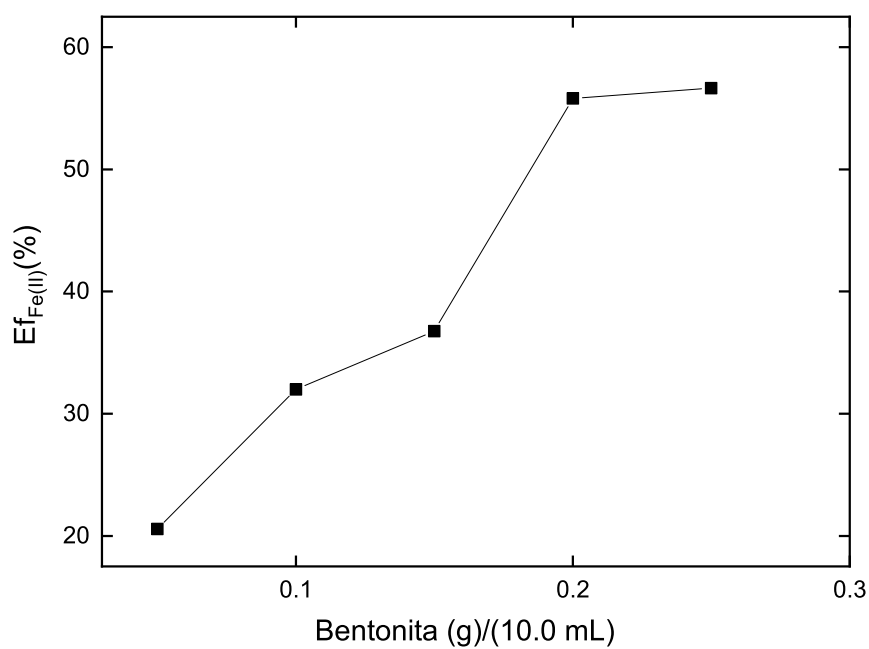


Figura 12: Variação do tempo de agitação de bentonita na remoção de Fe(II) em solução aquosa. Parâmetros fixos: massa: 0,20 g, pH: 5,95; concentração inicial: 5,0 mg L⁻¹; temperatura: 22±2°C

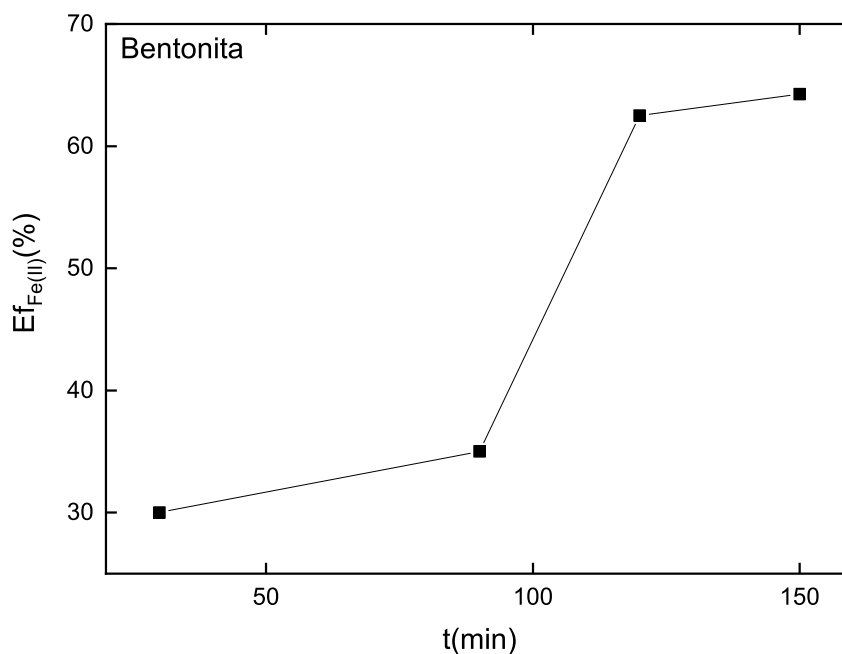


Figura 13: Variação de pH de bentonita na remoção de Fe(II) em solução aquosa. Parâmetros fixos: massa: 0,20 g; tempo: 90 min; concentração inicial: 5,0 mg L⁻¹; temperatura: 22±2°C

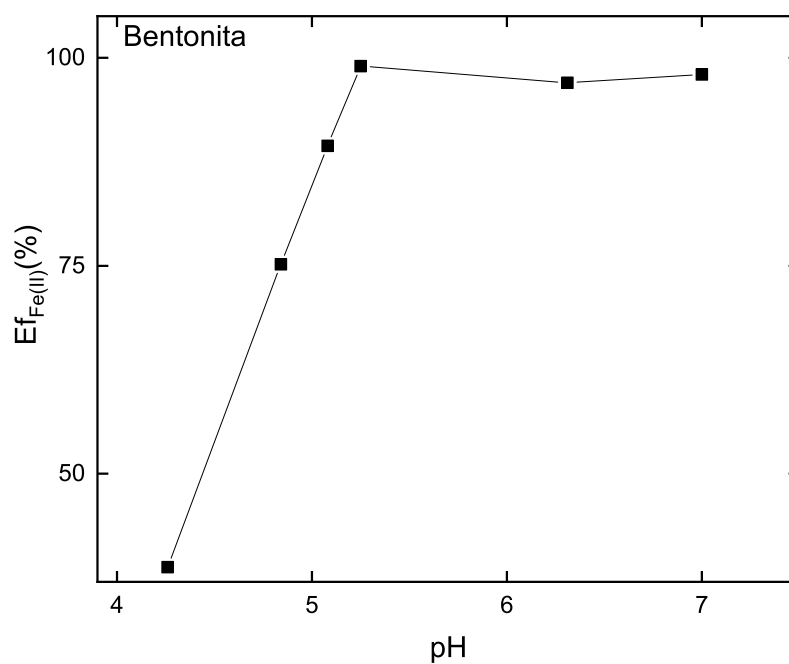


Figura 14: Variação da massa de bentonita na remoção de Mn(II) em solução aquosa. Parâmetros fixos: tempo: 90 min; pH: 5,95; concentração inicial: 5,0 mg L⁻¹; temperatura: 22±2°C

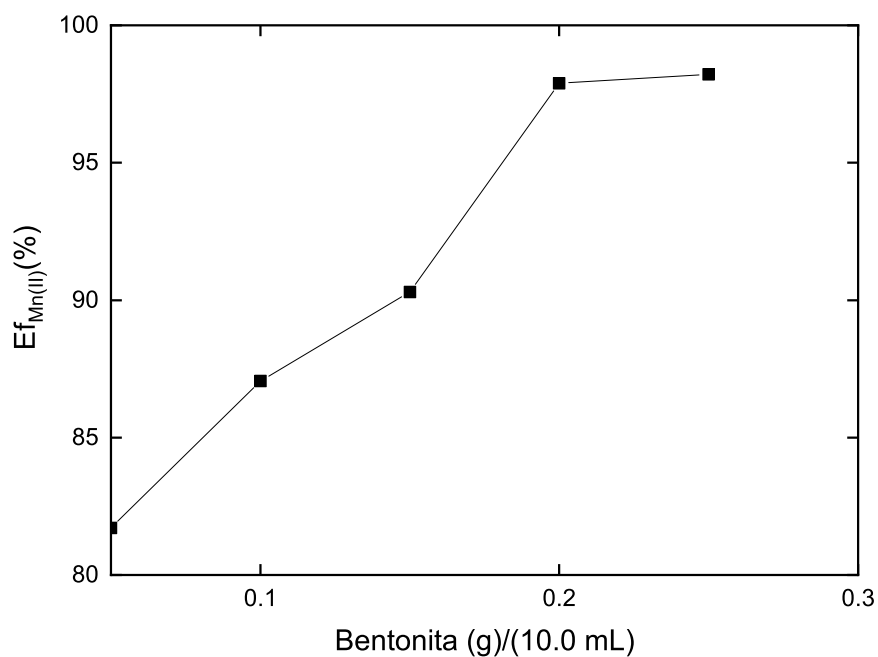


Figura 15: Variação do tempo de agitação da bentonita na remoção de Mn(II) em solução aquosa. Parâmetros fixos: massa: 0,20 g; pH: 5,95; concentração inicial: 5,0 mg L⁻¹; temperatura: 22±2°C

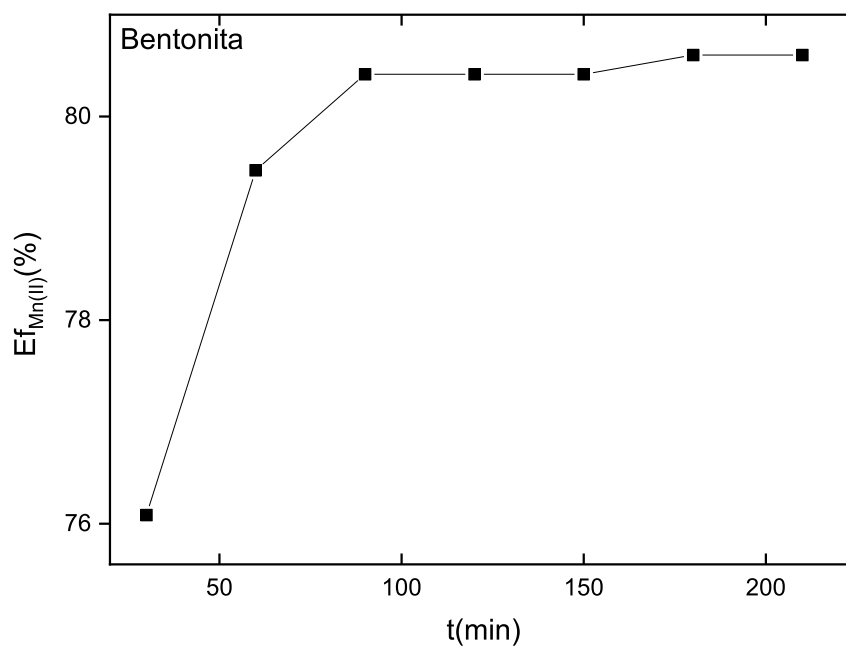


Figura 16: Variação do pH da bentonita na remoção de Mn(II) em solução aquosa.
Parâmetros fixos: massa: 0,20 g; tempo: 90 min; concentração inicial: 5,0 mg L⁻¹;
temperatura: 22±2°C

