



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

JULIANA NUNES QUIRINO

Síntese e aplicação de material sorvente tipo Fe-MCM-41 a partir da
lama de mineração proveniente do rompimento de barragem em
Mariana-MG

Londrina
2023

JULIANA NUNES QUIRINO

Síntese e aplicação de material sorvente tipo Fe-MCM-41 a partir da
lama de mineração proveniente do rompimento de barragem em
Mariana-MG

Tese de doutorado, sob orientação da Prof. Dra. Maria Josefa Santos Yabe, apresentada ao Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina como requisito para obtenção do título de doutora em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Josefa Santos
Yabe

Londrina

2023

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

QUIRINO, JULIANA NUNES.

Síntese e aplicação de material sorvente tipo Fe-MCM-41 a partir da lama de mineração proveniente do rompimento de barragem em Mariana-MG / JULIANA NUNES QUIRINO. - Londrina, 2023.
107 f.

Orientador: MARIA JOSEFA SANTOS YABE.

Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2023.
Inclui bibliografia.

1. reaproveitamento - Tese. 2. sorção-dessorção - Tese. 3. elementos potencialmente tóxicos - Tese. 4. síntese de materiais - Tese. I. SANTOS YABE, MARIA JOSEFA. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 54

JULIANA NUNES QUIRINO

Síntese e aplicação de material sorvente tipo Fe-MCM-41 a partir da lama de mineração proveniente do rompimento de barragem em Mariana-MG

Tese de doutorado, sob orientação da Prof. Dra. Maria Josefa Santos Yabe, apresentada ao Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina como requisito para obtenção do título de doutora em Química.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Maria Josefa Santos Yabe
Universidade Estadual de Londrina
(Orientadora)

Prof. Dr. Alexandre Urbano
Universidade Estadual de Londrina

Prof. Dr. Andrelson Wellington Rinaldi
Universidade Estadual de Maringá

Profa. Dra. Mariana Gava Segatelli
Universidade Estadual de Londrina

Prof. Dr. Odair Pastor Ferreira
Universidade Estadual de Londrina

Londrina, 30 de junho de 2023.

“O desejo profundo da humanidade pelo conhecimento é justificativa suficiente para nossa busca contínua.”
(Stephen Hawking)

Agradecimentos

Agradeço à minha família, em especial à minha irmã Gabriela, pelo apoio, carinho e compreensão durante todos esses anos de minha formação.

À minha orientadora Maria Josefa Santos Yabe por todos os ensinamentos, que vão muito além da ciência, e me fizeram crescer tanto no nível profissional quanto no pessoal.

A todos os membros do LEEIMA, em especial a Barbara Kroetz e André Lima, por toda ajuda com o trabalho, desde os experimentos até as discussões e principalmente pela amizade.

Ao Iago Zapelini por todo o auxílio e as contribuições dadas para este estudo.

Aos profissionais, infraestrutura e pelos equipamentos utilizados dos laboratórios LAPA e LARX da Universidade Estadual de Londrina.

À Rosi por todo o apoio na realização das análises no Instituto Agrônômico do Paraná.

Ao Programa de pós-graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina e seus respectivos docentes.

À CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

A todos não citados mas que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

RESUMO

A contaminação de compartimentos ambientais por elementos potencialmente tóxicos (EPT) tem sido causa de preocupação, tornando necessárias alternativas para seu monitoramento e possível remoção do ambiente. A Fe-MCM-41, aqui sintetizada utilizando um surfactante, o brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB), e uma fonte de Si e Fe da lama de mineração (LM) proveniente do acidente ocorrido em Mariana-MG, possui potencial para sorção de diversas espécies químicas. Portanto, este estudo buscou realizar a extração e o reaproveitamento de Fe e Si da LM para a síntese da Fe-MCM-41 a ser aplicado na sorção de elementos potencialmente tóxicos (EPT). O melhor método de extração dos elementos propostos da LM foi determinado e, a partir da extração foi realizada a síntese da Fe-MCM-41, variando as proporções de Si e CTAB, para comparação e obtenção do melhor material. Os materiais foram caracterizados por análises de difração de raios-X (DRX), fisissorção de N₂ a 25°C, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectroscopia de reflectância difusa no UV-vis, e todos demonstraram uma estrutura característica de Fe-MCM-41. O material de maior área superficial e diâmetro de poros foi aplicado em experimentos de sorção-dessorção em batelada, com Fe³⁺, Mn²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺, Ag⁺ e Cd²⁺, que apresentaram capacidades máximas de sorção de 4,80; 2,30; 1,00; 0,70; 0,66; 0,66 e 0,48 mmol g⁻¹, respectivamente. Também foi realizada a modificação de dispositivos DGT com o material sintetizado, verificando-se a viabilidade de utilização para o monitoramento ambiental dos EPT. A eficiência na diminuição de custos e reaproveitamento da LM na síntese do material proposto possibilitou sua aplicação na sorção de possíveis contaminantes, podendo ser utilizado em dispositivos DGT (*diffusive gradients in thin films*) aplicados ao monitoramento ambiental.

Palavras-chave: sorção-dessorção; mobilidade; reaproveitamento; EPT.

QUIRINO, J. N. **Synthesis and application of Fe-MCM-41 like sorbent material from mining tailings sludge from the dam failure in Mariana-MG.** 64p. Doctoral thesis in Chemistry - State University of Londrina, LONDRINA, 2022.

ABSTRACT

Contamination of environmental compartments by potentially toxic elements (EPT) has been a cause of concern, making necessary alternatives for their monitoring and possible removal from the environment. Fe-MCM-41 has the potential for sorption of several chemical species, synthesized using a surfactant, such as hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB), and a source of Si and Fe, which can be extracted from the mining residue sludge (MRS) from the accident occurred in Mariana-MG and reused. This study aims to perform the extraction of Fe and Si from MRS for Fe-MCM-41 synthesis to be applied in the PTE sorption. The best method for extracting the proposed elements from the MRS was determined, and, from the extraction, the synthesis of Fe-MCM-41 was carried out, varying the proportions of Si and CTAB for comparison and obtaining the best material. The materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), N₂ physisorption, Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), transmission electron microscopy, (TEM), and UV-vis analyses, and all of them showed the characteristic structure of Fe-MCM-41. The material with the highest surface area and pore diameter was applied in batch sorption-desorption experiments with Fe³⁺, Mn²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺, Ag⁺, and Cd²⁺, which showed maximum sorption capacities of 4,80; 2,30; 1,00; 0,70; 0,66; 0,66 e 0,48 mmol g⁻¹, respectively. Modification of DGT devices with the synthesized material was also carried out, verifying the feasibility of using it for EPT environmental monitoring. The efficiency in cost reduction and reuse of MRS in the synthesis of the proposed material allowed its application in the sorption of possible contaminants, being able to be used in DGT (diffusive gradients in thin films) devices applied to environmental monitoring.

Keywords: sorption-desorption; mobility; reuse; PTE.

Lista de Figuras

2.1	Tipos de construção de barragens de acordo com a posição de ordenamentos dos diques	23
2.2	Arranjo estrutural das peneiras moleculares da família M41S	26
2.3	Mecanismos possíveis de formação da MCM-41: (1) modelagem de cristal líquido (liquid-crystal templating); (2) iniciação de ânions de silicato (silicate anion initiating)	26
2.4	Tipos de dispositivo DGT e seus constituintes: (a) tipo pistão, (b) tipo plano .	41
3.1	Procedimento experimental realizado para a Extração 1	45
3.2	Procedimento experimental realizado para a Extração 2	46
3.3	Procedimento experimental realizado para a Extração 3	46
3.4	Procedimento experimental realizado para a Extração 4	47
3.5	Procedimento experimental realizado para a síntese da Fe-MCM-41	48
3.6	Procedimento experimental realizado para a sorção de EPT em Fe-MCM-41 não-calcinada	51
3.7	Procedimento experimental realizado para dessorção de EPT da Fe-MCM-41 não-calcinada	52
3.8	Procedimento experimental realizado para imobilização da Fe-MCM-41 não-calcinada em agarose	53
3.9	Etapas da montagem dos dispositivos DGT (a) fase de ligação, (b) fase difusiva, (c) membrana protetora, e (d) dispositivo completo	53
3.10	Procedimento experimental para a determinação dos coeficientes de difusão nos dispositivos DGT	54
4.1	Difratograma de raios-X da LM aplicando o refinamento pelo método Rietveld (Q:Quartzo, H:Hematita, G:Goetita)	56
4.2	Difratogramas de raios-X das amostras de Fe-MCM-41 não-calcinadas e calcinadas sintetizadas com diferentes proporções [CTAB]/[Si]. (a) 0,05; (b) 0,10; (c) 0,15; (d) 0,20; (e) 0,30; (f) 0,40. NC: não-calcinada, C: calcinada	63

4.3	Estrutura hexagonal da MCM-41 com indicação do distanciamento interplanar e dos planos de difração (a) (100), (b) (110), (c) (200) e (d) (210)	64
4.4	Estrutura hexagonal da MCM-41 com indicação dos parâmetros estruturais	64
4.5	Difratogramas de raios-X das amostras <i>0,20</i> calcinada antes e após 24 h em água ultrapura	66
4.6	Difratogramas de raios-X das amostras <i>0,20</i> não-calcinadas antes e após 4 h do experimento de sorção	67
4.7	Difratogramas de raios-X das amostras <i>0,20</i> com 2θ de 10 a 100°	68
4.8	Isotermas de fisissorção de N_2 sobre as amostras de Fe-MCM-41 calcinadas, com diferentes razões molares $[CTAB]/[Si]$	69
4.9	Distribuição de tamanho de poros para as amostras de Fe-MCM-41 calcinadas, com diferentes razões molares $[CTAB]/[Si]$	70
4.10	Isotermas de fisissorção de N_2 sobre as amostras de Fe-MCM-41 <i>0,20</i> calcinada (1) e não-calcinada (2)	72
4.11	Espectros de UV-Vis das amostras calcinadas sintetizadas com diferentes proporções $[CTAB]/[Si]$ (a) <i>0,05</i> ; (b) <i>0,10</i> ; (c) <i>0,15</i> ; (d) <i>0,20</i> ; (e) <i>0,30</i> ; (f) <i>0,40</i>	73
4.12	Diagrama de orbital molecular para complexo tipo ML_4 destacando as possíveis transições de transferência de carga do ligante para o metal	74
4.13	Espectros de UV-Vis para (1) Fe-MCM-41 calcinada; (2) Fe-MCM-41 não-calcinada; (3) CTAB	75
4.14	Espectros de infravermelho das amostras sintetizadas com diferentes proporções $[CTAB]/[Si]$ (a) <i>0,05</i> ; (b) <i>0,10</i> ; (c) <i>0,15</i> ; (d) <i>0,20</i> ; (e) <i>0,30</i> ; (f) <i>0,40</i>	76
4.15	Estrutura da molécula de surfactante CTAB	77
4.16	Imagens da Fe-MCM-41 <i>0,20</i> calcinada, obtidas por microscopia eletrônica de transmissão	78
4.17	Isotermas de sorção-dessorção para diferentes íons metálicos em Fe-MCM-41: (a) Fe^{3+} , (b) Mn^{2+} , (c) Cu^{2+} , (d) Pb^{2+} , (e) Ni^{2+} , (f) Ag^+ e (g) Cd^{2+}	80
4.18	Perfis de variação de pH referentes ao experimento de sorção de EPT em Fe-MCM-41 (a) Fe^{3+} , (b) Mn^{2+} , (c) Cu^{2+} , (d) Pb^{2+} , (e) Ni^{2+} , (f) Ag^+ e (g) Cd^{2+}	84
4.19	Esquema representativo da estrutura da Fe-MCM-41 com indicação dos sítios sortivos	87

4.20	Representação gráfica do acúmulo de massa dos EPT nos dispositivos em relação ao tempo de exposição (a) Fe^{3+} ; (b) Mn^{2+} ; (c) Cu^{2+} ; (d) Pb^{2+} ; (e) Ni^{2+} e (f) Cd^{2+}	92
4.21	Concentração dos EPT em solução em relação ao tempo de exposição dos dispositivos DGT (a) Fe^{3+} ; (b) Mn^{2+} ; (c) Cu^{2+} ; (d) Pb^{2+} ; (e) Ni^{2+} e (f) Cd^{2+}	94
1	Espectros de reflectância difusa no UV-vis para (a) Fe-MCM-41, (b) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. 106
2	Espectros de UV-vis para as amostras (a) 4,57% Fe-MCM-41, (b) 7,34% Fe-MCM-41, (c) 11,75% Fe-MCM-41, (d) 13,21% Fe-MCM-41 e (e) Si-MCM-41	. 107

Lista de Tabelas

3.1	Parâmetros utilizados na síntese da Fe-MCM-41 para amostras com variação na proporção molar [CTAB]/[Si]	48
4.1	Porcentagem dos elementos majoritários na LM analisadas por EDXRF	55
4.2	Proporção de elementos majoritários na fase sólida da amostra após a Extração 1, analisados por EDXRF	57
4.3	Concentração de elementos majoritários na fase líquida após a Extração 1, analisados por ICP-OES	57
4.4	Quantificação dos elementos majoritários (g L^{-1}) por ICP-OES após a Extração 2, repetida por 5 dias consecutivos em duplicata (I e II).	59
4.5	Concentração dos elementos majoritários da fase líquida após a primeira etapa da Extração 3, em meio ácido, obtida por ICP-OES (g L^{-1}) em duplicata (I e II)	59
4.6	Porcentagem de elementos majoritários na fase sólida da amostra após a extração ácida, analisados por EDXRF, em triplicata (I, II e III)	60
4.7	Massa média após cada dia de extração consecutiva e concentração de Si na fase líquida após a Extração 3 em meio alcalino, obtida por ICP-OES (g L^{-1}). I, II e III representam as réplicas das amostras extraídas	60
4.8	Concentração (mg L^{-1}) de Si e Al na fase líquida após a Extração 4, obtida por ICP-OES, em duplicatas I e II	61
4.9	Parâmetros estruturais obtidos por difratometria de raios-X das amostras sintetizadas com diferentes proporções [CTAB]/[Si]. NC: não-calcinada, C: calcinada	65
4.10	Parâmetros texturais obtidos por fisissorção de N_2 a 77 K das amostras sintetizadas com diferentes proporções [CTAB]/[Si]; S_{BET} - área superficial por BET, S_{Ext} - área superficial externa, d_{pore} - diâmetro de poro	71
4.11	Capacidade máxima de sorção (mg g^{-1}) da Fe-MCM-41 não-calcinada (NC) e calcinada (C) a partir dos experimentos preliminares para os íons Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Ag^+ e Cd^{2+} , e concentração inicial de 100 mg L^{-1}	79

4.12	Parâmetros ajustados a partir modelo duplo de Langmuir-Freundlich para sorção e dessorção de Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Ag^{+} e Cd^{2+} . O modelo de Langmuir foi ajustado na sorção de Ag^{+}	83
4.13	Parâmetros descritivos das características dos íons estudados	87
4.14	Parâmetros calculados a partir das isotermas de sorção-dessorção	91
4.15	Parâmetros utilizados no cálculo dos coeficientes de difusão para as espécies estudadas nos dispositivos DGT; a - coeficiente angular da reta, C - concentração da solução, D - coeficiente de difusão	93
4.16	Quantidades de reagentes utilizadas na extração e na síntese e respectivos valores	95

Lista de abreviações e siglas

CTAB Brometo de hexadeciltrimetilamônio

DGT Diffusive Gradients in Thin Films

DRX Difração de Raios X

EDXRF Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia

EPT Elementos Potencialmente Tóxicos

FM Fator de Mobilização

ICP-OES Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry

MO Matéria Orgânica

IH Índice de Histerese

LM Lama de Mineração

IARC International Agency for Research on Cancer

Sumário

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

Lista de abreviações e siglas

1	Introdução	18
2	Revisão Bibliográfica	19
2.1	Histórico da mineração	19
2.1.1	Mineração pelo mundo	19
2.1.2	Mineração no Brasil	20
2.2	A mineração do ferro	21
2.3	Resíduo de mineração	21
2.4	Impactos ambientais gerados pelos resíduos de mineração	24
2.5	Peneiras mesoporosas - MCM-41	25
2.6	Elementos potencialmente tóxicos	28
2.6.1	Cobre (Cu)	29
2.6.2	Cádmio (Cd)	30
2.6.3	Chumbo (Pb)	32
2.6.4	Níquel (Ni)	33
2.6.5	Manganês (Mn)	34
2.6.6	Ferro (Fe)	34
2.6.7	Prata (Ag)	36
2.7	Modelagem matemática e processos de sorção e dessorção	37
2.8	Gradientes difusivos em filmes finos	39

3	Metodologia	44
3.1	Caracterização da lama de mineração (LM)	44
3.1.1	Espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF)	44
3.1.2	Difração de raios X (DRX)	44
3.2	Métodos de extração de Fe e Si da LM	44
3.2.1	Extração 1	45
3.2.2	Extração 2	45
3.2.3	Extração 3	46
3.2.4	Extração 4	47
3.3	Síntese da Fe-MCM-41	47
3.3.1	Caracterização da Fe-MCM-41	49
3.3.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão	50
3.4	Ensaio de Sorção e Dessorção	50
3.5	DGT	52
3.5.1	Imobilização da Fe-MCM-41 em agarose	52
3.5.2	Obtenção do gel de agarose	53
3.5.3	Montagem dos dispositivos	53
3.5.4	Aplicação dos dispositivos DGT para determinação dos coeficientes de difusão	54
4	Resultados e Discussão	55
4.1	Caracterização da lama de mineração	55
4.2	Extração de Fe e Si da LM	56
4.2.1	Extração 1	56
4.2.2	Extração 2	58
4.2.3	Extração 3	59
4.2.4	Extração 4	61
4.2.5	Considerações sobre as Extrações realizadas	61
4.3	Síntese e caracterização da Fe-MCM-41	61

4.3.1	Análise por difração de raios X	62
4.3.2	Análise por fisissorção de N ₂ a 77 K	68
4.3.3	Espectroscopia no UV-vis	72
4.3.4	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier	75
4.3.5	Análise por microscopia eletrônica de transmissão	77
4.4	Sorção-dessorção para Fe-MCM-41	78
4.5	Aplicação da Fe-MCM-41 em dispositivos DGT	91
4.6	Custos relacionados à produção do material	95
5	Considerações finais	96
	Referências	97
.1	Anexo	106

1 Introdução

O rompimento de barragens de resíduo de mineração, especialmente no Brasil, têm causado preocupação, devido à devastação causada, dizimando cidades e matando pessoas, além do grande impacto ambiental, destruindo milhares de hectares de florestas nativas, e bacias hidrográficas como a do Rio Doce. Outro aspecto negativo decorrente do rompimento de barragens é a contaminação de águas superficiais, solos e sedimentos por elementos potencialmente tóxicos (EPT) provenientes dos resíduos liberados (SALVADOR et al., 2020).

O rejeito da mineração possui pouquíssimas aplicações e corresponde a grande parte do volume total do montante minerado ($\approx 60\%$), exigindo grandes áreas para seu armazenamento e fornecendo cada vez mais risco ao ambiente. Portanto, é importante buscar possíveis aplicações para esse rejeito, de forma a aproveitar sua grande disponibilidade (SPITZ; TRUDINGER, 2008).

Considerando a composição do rejeito de mineração, 34,5% Si e 57,8% Fe (FRACHINI et al., 2021), é possível realizar sua extração para síntese de materiais como a Fe-MCM-41 (*Mobil Composition of Matter*), com potencial para aplicação na sorção de diversas espécies contaminantes. O material pode ser aplicado tanto em dispositivos de monitoramento, quanto em processos de remediação de ambientes contaminados, ou até mesmo no tratamento de efluentes. Há a hipótese de uma potencial eficiência da Fe-MCM-41 para sorção de íons como Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Ag^+ e Cd^{2+} , devido à carga residual negativa em sua estrutura e a elevada área superficial, propriedades que podem direcionar uma aplicação futura em dispositivos DGT (*Diffusive gradients in thin films*) para monitoramento ambiental. Portanto, o objetivo deste estudo consiste na definição de um método eficiente para extração de Fe e Si da lama de mineração (LM), sua utilização na síntese do material tipo Fe-MCM-41, aplicação em ensaios de sorção-dessorção de EPT e modificação de dispositivos DGT com o material proposto.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Histórico da mineração

2.1.1 Mineração pelo mundo

A atividade mineradora tem sido desenvolvida pela humanidade desde 450.000 A.C. pelo homem paleolítico. Contribuiu desde então para o desenvolvimento da sociedade ao longo do tempo, suprimindo necessidades que vão desde a obtenção de comida e abrigo, defesa, confecção de joias e moedas até o desenvolvimento do transporte e da indústria (SPITZ; TRUDINGER, 2008).

A mineração possui uma longa história em alguns países, iniciando precocemente na Europa, Egito e China. Foi responsável pelo impulsionamento do colonialismo europeu, levando à invasão da América do sul e, conseqüentemente ao início desse tipo de atividade no Brasil. Ao fim do século XIX poucas regiões pelo mundo não têm sido exploradas para suprir a demanda de minerais gerada pela industrialização (SIMONSEN, 2005; SPITZ; TRUDINGER, 2008).

Ao longo do tempo, entre os séculos XX e XXI, a partir da grande ampliação em escala da produção de minérios, especialmente metais, houve diversos momentos de grande alta mas também de baixa em seu preço, mostrando a influência do contexto social e da política na demanda por metais, tornando a mineração uma indústria cíclica.

Na primeira parte do século XX o preço dos metais estava em queda até a década de 30 quando, em decorrência da Segunda Guerra Mundial e após a Guerra da Coreia, houve um aumento significativo na demanda, que durou até 1970, tanto para questões bélicas quanto para a reconstrução da Europa e de outras partes do mundo afetadas pelos conflitos. Em seguida houve um declínio na necessidade de minérios até o ano de 2000, mas com o desenvolvimento em ascensão de alguns países, a demanda aumentou. De 2004 a 2008 houve um aumento no consumo de metais nunca antes visto na história, denominado "super ciclo", ocasionado pelo alto desenvolvimento econômico da China. O super ciclo se repete em determinados períodos, relacionado ao contexto social (ERICSSON, 2010).

2.1.2 **Mineração no Brasil**

Durante a Primeira República (1889-1929) houve um crescimento econômico no Brasil, levando à importação de diversos produtos siderúrgicos, criando-se a necessidade do desenvolvimento da mineração de ferro no país para suprir tal demanda. Como resultado das explorações, foram encontradas as principais reservas de ferro e manganês no Quadrilátero Ferrífero em Minas Gerais. A partir de então, diversas companhias se instalaram na região. Houve a construção da Estrada de Ferro Vitória-Minas para fins de transporte dos minérios e o começo da operação da Companhia Siderúrgica Belgo-Mineira utilizando o ferro minerado na produção de aço, agregando valor ao mesmo.

A partir da Segunda República, de 1930 a 1945, com o início da Segunda Guerra Mundial, houve um grande processo de industrialização no Brasil, devido à interrupção dos fluxos de comércio, que impedia as importações. Tornava-se então necessária a produção dentro do próprio país de produtos antes importados. A indústria mineral então, ficou responsável pelo fornecimento dos insumos básicos para a produção industrial, como ferro, aço, carvão e manganês (SOBRINHO; BARRA; LÃ, 2009).

Na Terceira República, de 1946 a 1964, deu-se um grande impacto sobre a mineração, a partir do governo de Juscelino Kubitschek (1956 a 1961). Com uma política voltada ao desenvolvimento do país, de lema "50 anos em 5", foi responsável por impulsionar o crescimento econômico e estabelecimento do Brasil como uma grande e importante economia mundial, por meio de grandes obras de infraestrutura nos mais diversos setores. Durante esse período a mineração era de porte médio e tanto o setor metálico, especialmente de ferro e aço, quanto o setor não metálico como areia, brita e argila, foram amplamente explorados, principalmente, para suprir as demandas internas do país devido ao grande volume de construções infraestruturais acontecendo.

O governo militar, de 1964 a 1985, trouxe uma visão desenvolvimentista e nacionalista ao Brasil, que abriu-se ao capital estrangeiro, com a instalação de diversas multinacionais no país, fazendo com que em 10 anos o capital estrangeiro fosse responsável por quase metade dos minerais metálicos extraídos em território nacional, voltando o setor mineral ao mercado externo. Foi durante esse período que a Companhia Vale do Rio Doce se destacou no mercado internacional como grande produtora de minério de ferro. Pode-se dimensionar esse fato considerando a exportação de minério de ferro 10 anos após sua fundação em 1957, que era de 1.541.285 t e que em sua fase de destaque, em 1962, exportou quase quatro vezes mais (6.138.902 t). Como consequência dos avanços no setor mineral nesse período, a partir de 1968 o setor passou a crescer cerca de 10% anualmente.

Atualmente, no período republicano, após a redemocratização do Brasil, o país consolidou-se como um dos cinco maiores produtores e exportadores de minérios, metais e materiais do

mundo. Isso torna a mineração um dos maiores setores da economia do país, o que poderia tornar-se ainda mais significativo se o minério fosse exportado com valor agregado, pois cerca de 89% é comercializado na forma de minério de ferro correspondendo a uma só commodity (SOBRINHO; BARRA; LÃ, 2009).

A história ajuda a entender como a mineração de Fe se consolidou no país, impactando diretamente no cenário atual. O Brasil é atualmente o segundo maior produtor de ferro e ligas de ferro do mundo, atrás somente da Austrália. No ano de 2021 foram produzidos aproximadamente 275 milhões de toneladas de Fe e suas ligas pelo país, totalizando um valor de cerca de 53 bilhões de dólares (REICHL; SCHATZ, 2023).

2.2 A mineração do ferro

A mineração de ferro tem suma importância no desenvolvimento da sociedade, considerando o amplo uso nos mais diversos setores e, conseqüentemente, a alta demanda do ferro. O minério de ferro é extraído pela mineração em poço aberto, consistindo na escavação de um grande buraco na superfície terrestre, descartando-se a sobrecarga para fora da área de mineração. Durante a escavação também é gerada uma grande quantidade de resíduo de rocha, o qual é separado da área do poço para ter acesso ao minério (SPITZ; TRUDINGER, 2008).

As operações iniciais envolvidas na extração de minérios são denominadas lavra, e o minério lavrado é normalmente chamado ROM (*run-of-mine*). Após o processo de lavra o minério é submetido a britagem e/ou moagem, procedimento no qual o material coletado é triturado, com redução significativa no tamanho de suas partículas, para liberação do minério do restante da rocha. O peneiramento também é responsável pela separação, ocorrendo como terceira etapa da mineração, e o material que não passa no processo pode ser resubmetido a britagem ou moagem. Com base no tamanho de partículas, através de técnicas como o peneiramento, o minério pode ser classificado. As diferenças entre as propriedades do mineral e do minério, como densidade, magnetismo, condutividade, entre outras, são utilizadas no processo de concentração para separação mais seletiva do minério. Também é necessária a eliminação da água no concentrado, feita a partir de operações de espessamento, filtragem e secagem (JUNIOR; MOREIRA; HEINECK, 2018).

2.3 Resíduo de mineração

A partir do processo de extração de minérios, há a geração de um grande volume de resíduos, constituídos de uma fração líquida, proveniente principalmente de fluidos de moi-

nhos, lavadoras e concentradores, e outra sólida constituída majoritariamente de rochas fragmentadas (JUNIOR; MOREIRA; HEINECK, 2018; KOSSOFF et al., 2014). De acordo com Hudson-Edwards, Jamieson e Lottermoser (2011) tais resíduos são heterogêneos podendo conter, em geral, minério, ganga, minerais industriais, metais, carvão ou combustíveis minerais, rocha, sedimentos soltos, resíduos de moinhos, escória e resíduos metalúrgicos, minério torrado, pó de combustão, cinzas, produtos químicos e fluidos de processamento, dependendo do tipo de minério extraído (HUDSON-EDWARDS; JAMIESON; LOTTERMOSER, 2011).

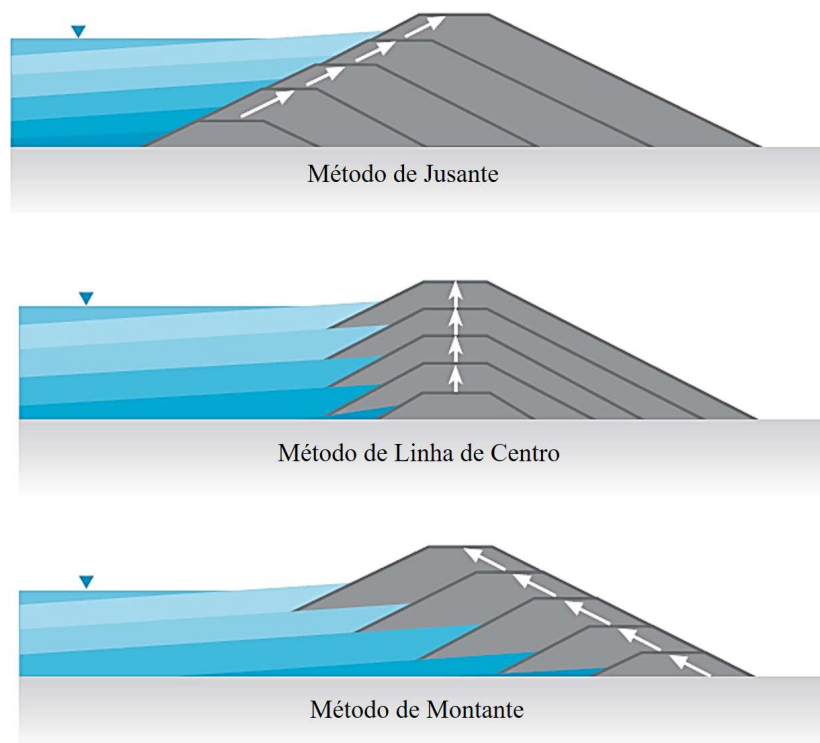
Muitos aspectos podem influenciar as características físicas e químicas dos resíduos de mineração, especialmente aqueles relacionados à rocha de origem do minério, aos métodos empregados para a mineração e também à umidade e aos fluidos gerados ao longo do processo (ROCHE; THYGESEN; BAKER, 2017). Isso faz com que os resíduos possam se apresentar em formas distintas desde materiais arenosos não plásticos chamados resíduos granulares, compostos por areias finas a médias não plásticas, até solos com granulometria fina formados por siltes e argilas com alta plasticidade, as lamias (JUNIOR; MOREIRA; HEINECK, 2018). Além disso, os resíduos podem conter substâncias perigosas e danosas ao ambiente como metais potencialmente tóxicos, semi metais, metais radioativos, sulfetos e matérias-primas utilizadas para extração do minério, como o cianeto utilizado na mineração de ouro (ROCHE; THYGESEN; BAKER, 2017). Considerando a iminente descarga da fase líquida dos reservatórios no ambiente, é importante a compreensão de sua composição para previsão dos impactos ambientais (SPITZ; TRUDINGER, 2008).

O armazenamento dos resíduos é necessário, podendo ser deixados em pilhas ou até mesmo depositados no fundo de rios ou do oceano. Contudo, o método usualmente empregado é o armazenamento em estruturas denominadas barragens, construídas a partir de materiais naturais disponíveis no local, como solo, resíduos de rochas e os próprios resíduos de mineração (KOSSOFF et al., 2014). Uma barragem de contenção de resíduos é construída normalmente a partir de sucessivos aterros e o método de construção pode ser classificado em três tipos: Método de Montante, Método de Jusante e Método de Linha de Centro, ilustrados na Figura 2.1.

No Método de Montante, após a construção do dique de partida, os resíduos começam a ser depositados e, de acordo com a necessidade de cada mina, novos diques são construídos e os alteamentos se deslocam em direção ao montante. O método de Jusante difere do de Montante pela disposição dos alteamentos, porque são construídos em direção à jusante. O Método de Linha de Centro é uma combinação dos dois anteriores para minimizar as desvantagens de cada um. Os alteamentos são construídos no mesmo eixo, conforme a barragem vai sendo elevada.

O método mais seguro é o de Jusante pela construção de alteamentos controlados, com a

Figura 2.1: Tipos de construção de barragens de acordo com a posição de ordenamentos dos diques



Fonte: Adaptado de (SPITZ; TRUDINGER, 2008).

fração grossa dos resíduos depositada a jusante e sistema de drenagem contínuo e, portanto, mais eficiente. Pode ser aplicado em locais com atividade sísmica e é de fácil operação. Sua principal desvantagem é o custo elevado em relação aos demais métodos, pela complexidade dos diques de partida e de enrocamento, além do grande volume de rejeito requerido no início da construção da barragem (LOZANO, 2006).

O método de Montante tem sido o mais utilizado, devido ao baixo custo, além de necessitar de menor volume do material na construção dos diques. Os alteamentos são construídos mais rapidamente, possibilitando a construção em áreas muito íngremes. Assim como o Método de Jusante, apresenta facilidade de operação. A principal desvantagem do Método de Montante é o maior risco de acidentes, podendo ocorrer quando a lagoa de decantação invade o aterro, fazendo com que a superfície freática das águas subterrâneas suba além da junção entre a face a jusante da barragem e a superfície do solo (SPITZ; TRUDINGER, 2008; LOZANO, 2006; LEWIS; BINK; MULLER, 2009). Considerando que o Método de Linha de Centro é uma junção dos outros dois métodos, há vantagens e desvantagens similares. Uma desvantagem é o elevado custo de construção.

Acidentes envolvendo o rompimento de barragens podem ocorrer, considerando que alguns métodos de construção podem não ser tão seguros. A falta de manutenção das barragens construídas, bem como a má utilização, fornecem risco de rompimento, podendo ocasionar

sérios danos ao ambiente.

2.4 Impactos ambientais gerados pelos resíduos de mineração

Os resíduos de mineração podem conter altas concentrações de EPT e causar impactos negativos ao ambiente e aos seres vivos. Diversos problemas ambientais são causados pelas barragens de armazenamento de resíduos, podendo ser fonte de contaminação para o ar e o solo, pela dispersão de poeira. Pode também ocorrer a contaminação das águas por vazamentos na base da pilha de resíduos e por infiltrações nos alteamentos da barragem. Os resíduos também acabam sendo descarregados diretamente em mares, rios e lagos, e indiretamente pela erosão dos resíduos e rochas residuais. A descarga de rejeito de mineração pode causar a contaminação de águas e sedimentos com metais, metalóides e até mesmo radionuclídeos, podendo ocorrer a mobilização do material contaminado para diversas áreas ao longo da bacia hidrográfica (HUDSON-EDWARDS; JAMIESON; LOTTERMOSER, 2011).

O problema mais sério causado pelas barragens no ambiente é a ocorrência de rompimentos. Desde a década de 70, ocorreram mais de 70 falhas graves em barragens pelo mundo, causando impactos ambientais e aos ecossistemas, de curto e longo prazo, matando mais de 1000 pessoas e causando ampla destruição (HUDSON-EDWARDS; JAMIESON; LOTTERMOSER, 2011).

Um exemplo de acidente grave foi em 1994 na barragem da mina de Harmony Gold na África do Sul, responsável pelo lançamento de cerca de 2,5 milhões de toneladas de resíduos pelo vale próximo, matando 17 pessoas (BURRITT; CHRIST, 2018). Em 1998, outro grave rompimento de barragem ocorreu em Aznalcóllar na Espanha, liberando resíduos e também água ácida, quase atingindo o parque nacional de Doñana, maior reserva de pássaros da Europa, protegida pela UNESCO. O parque somente não foi atingido porque uma parede de contenção, construída para sua proteção, conseguiu segurar a onda de resíduos. Contudo, o acidente ainda matou cerca de 37 toneladas de peixes, 40 de anfíbios, 20 de pássaros e 8 de mamíferos (HUDSON-EDWARDS; JAMIESON; LOTTERMOSER, 2011).

No Brasil, o rompimento de barragens de resíduos de mineração vem ocorrendo desde 1986, totalizando 10 acidentes até hoje. O mais recente ocorreu em 2019, com o rompimento da barragem B1 no complexo de minas do Córrego do Feijão, em Brumadinho, Minas Gerais. Essa ruptura liberou cerca de 12 milhões de m³ de resíduos, causando vasta destruição à área atingida, matando 259 pessoas e deixando 14 desaparecidas (SALVADOR et al., 2020).

O pior desastre socio-ambiental ocorrido no Brasil e também considerado um dos piores do mundo, foi o rompimento da barragem de Fundão, no distrito de Bento Rodrigues, em

Mariana, Minas Gerais. No dia 5 de novembro de 2015, o rompimento da barragem liberou em torno de 60 milhões de m³ de resíduos de mineração de Fe. Houve a geração de ondas de LM de 10 m de altura, e os resíduos foram transportados por cerca de 600 km até o litoral de Regência (ES), causando a destruição de diversas áreas de preservação ambiental permanente e da flora nativa da floresta Atlântica, além de danos ambientais irreversíveis a centenas de cursos d'água da bacia do Rio Doce e ecossistemas associados, causando também a morte de grande parte da biota aquática e terrestre da região. O acidente levou à morte de 19 pessoas, deixando 700 pessoas desabrigadas, 7 pontes destruídas, diversas estradas de acesso danificadas, afetando cerca de 200 hectares de vegetação ribeirinha e áreas agrícolas. Uma grande quantidade de LM permaneceu por toda região afetada, incluindo os cursos d'água, solos e sedimentos (BURRITT; CHRIST, 2018; CARMO et al., 2017; QUEIROZ et al., 2018; SALVADOR et al., 2020; SEGURA et al., 2016).

Diante dos desastres envolvendo o rompimento de barragens e toda contaminação do ambiente nas regiões afetadas, é necessário buscar soluções para o reaproveitamento do rejeito gerado, com o armazenamento de um volume menor de resíduos e minimizando os riscos. Além disso, é importante buscar soluções para a contaminação a partir dos rompimentos, buscando materiais capazes de fazer a remoção e também o monitoramento das espécies contaminantes, produzidos inclusive pelo reaproveitamento dos resíduos. Peneiras mesoporosas podem ser produzidas a partir de rejeito de mineração, devido ao silício e ferro contidos.

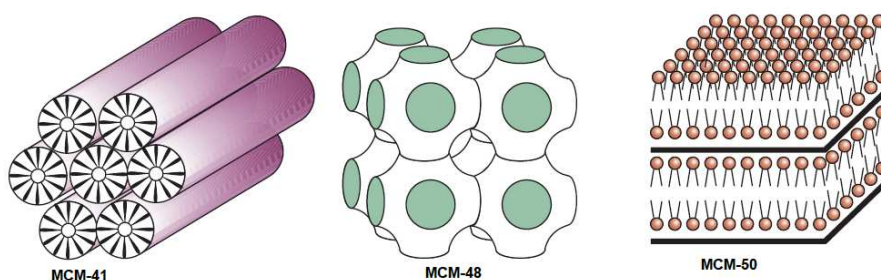
2.5 Peneiras mesoporosas - MCM-41

Na década de 50, surgiu a necessidade de materiais com maiores diâmetros de poro para o maior aproveitamento do petróleo, a partir do craqueamento do chamado "fundo de barril", a fração do óleo constituída de moléculas mais longas e mais ramificadas. As peneiras moleculares utilizadas nos processos de craqueamento da época, como as zeólitas, possuíam poros muito pequenos e eram incapazes de contribuir no processo. Em 1992 a família M41S surge, criada pelo grupo Mobil Oil Co., cujos membros são as MCM (*Mobil Composition of Matter*), consideradas peneiras moleculares mesoporosas, que podem atingir áreas superficiais de até 1400 m² g⁻¹, com poros cilíndricos de estreita distribuição na faixa de 15 a 120 Å (MASCARENHAS; OLIVEIRA; PASTORE, 2001; SCHWANKE; PERGHER, 2012).

Há algumas diferenças estruturais entre os membros da família M41S (Figura 2.2). A MCM-41 possui arranjo hexagonal, com grupo espacial P6mm e simetria unidirecional de poros. A MCM-48 é cúbica, com grupo espacial Ia3d e poros interconectados em sistema tridimensional. Por último, a MCM-50 apresenta arranjo lamelar, não possui grupo de simetria espacial, sendo formada por camadas de sílica intercaladas com camadas duplas de surfactante na região intragaleria (MASCARENHAS; OLIVEIRA; PASTORE, 2001; SCHWANKE;

PERGHER, 2012).

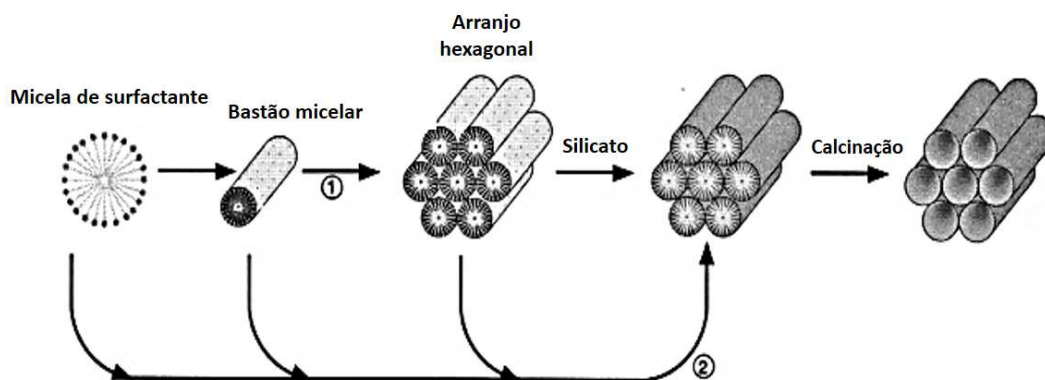
Figura 2.2: Arranjo estrutural das peneiras moleculares da família M41S



Fonte: Adaptado de (MASCARENHAS; OLIVEIRA; PASTORE, 2001).

O primeiro mecanismo de formação da família M41S foi proposto pelos cientistas da Mobil e é denominado *"lyquid-crystal templating"* (LCT) pela semelhança na morfologia desses materiais e as fases de cristais líquidos reportados anteriormente por Beck et al. (1992). O mecanismo LCT consiste na organização das moléculas de surfactante em um cristal líquido, seguida da penetração das moléculas de silicato na região do solvente, balanceando as superfícies hidrofílicas das micelas, onde a fase característica da estrutura do material é formada. Os mesmos autores, Beck et al. (1992), propuseram uma segunda rota chamada *"silicate anion initiated"*, na qual as espécies silicato participam juntamente com o surfactante na formação da estrutura. Ambos mecanismos são mostrados na Figura 2.3.

Figura 2.3: Mecanismos possíveis de formação da MCM-41: (1) modelagem de cristal líquido (lyquid-crystal templating); (2) iniciação de ânions de silicato (silicate anion initiating)



Fonte: Adaptado de (BECK et al., 1992).

Posteriormente, Chen, Li e Davis (1993) concluíram, por análises do mecanismo de síntese da MCM-41, que inicialmente ocorre a agregação entre as moléculas de surfactante, resultando em micelas cilíndricas. Tais grupos micelares interagem com os oligômeros de silício, organizando-se por sucessivas condensações em uma fase hexagonal, sem a presença de uma fase de cristal líquido durante o processo, como se pensava anteriormente.

Para explicar a morfologia e a formação das mesoestruturas, Monnier et al. (1993) mostraram um modelo no qual o sistema surfactante-silicato inicia-se como uma fase lamelar e se converte em uma mesofase hexagonal, partindo de ligações multidentadas dos oligômeros de sílica pela polimerização preferencial dos silicatos na interface surfactante-silicato, de acordo com a densidade de carga através da superfície. No processo, os oligômeros de sílica, funcionam como ligantes multidentados com densidade de carga suficientemente alta para estabelecer uma configuração lamelar ao surfactante. A partir da polimerização da sílica ocorre a diminuição da densidade de carga dos poliânions, aumentando a área do grupo cabeça do surfactante, cooperando para a formação da mesofase hexagonal.

O mecanismo de formação da MCM-41 relatado anteriormente, foi complementado por Firouzi et al. (1995). Os autores afirmam que as micelas cilíndricas ou esféricas, constituintes do precursor orgânico, estão em equilíbrio dinâmico com as moléculas de surfactante simples. Após a adição da fonte de sílica, as espécies iônicas de silicato formam pares silicato-surfactante por trocas com os íons OH^- e Br^- , rearranjando os agregados iniciais das micelas em uma nova mesofase e interagindo com oligômeros de Si. A transição da fase lamelar para a fase hexagonal pode ocorrer devido à blindagem da repulsão eletrostática das camadas duplas dos agregados.

Um estudo mais completo, e com mecanismos mais aceitos para explicar a síntese dos membros da família M41S, foi realizado por Huo et al. (1994), variando parâmetros como a concentração do surfactante, a temperatura, e utilizando diferentes tipos de surfactante, incluindo os de cadeia curta, aniônicos e catiônicos. Como resultado, os autores sugerem que não há necessidade da formação de micelas ou estrutura de cristal líquido antes da adição dos precursores de Si ao gel de síntese para ocorrência da nucleação e formação da estrutura inorgânica. Também indicam que a adição de espécies inorgânicas a agregados micelares irá promover uma reorganização estrutural, produzindo novas morfologias dependentes de interações eletrostáticas e estéricas entre as espécies orgânicas e inorgânicas envolvidas no processo.

No procedimento de síntese da MCM-41 há componentes essenciais como uma fonte de sílica, um agente mineralizante, o direcionador estrutural e um solvente. A fonte de sílica é responsável pela estruturação das paredes do material, gerando estabilidade térmica e mecânica. Há fontes de sílica comerciais como a sílica pirolisada, o silicato de sódio e o ortosilicato de tetraetila (TEOS). Porém, para redução de custos na síntese do material, fontes alternativas de sílica têm sido utilizadas. Alguns exemplos são a cinza da casca do arroz (BRAGA et al., 2012), cinzas de carvão (LI et al., 2013) e também resíduos provenientes da atividade de mineração (ACAROGLU; SARI; PISKIN, 2017; YANG et al., 2015). Outro componente essencial na síntese de materiais mesoporosos é o agente mineralizante, responsável pela mineralização das matérias primas de sílica em espécies solúveis, permitindo sua interação

com as fases orgânicas do surfactante. Normalmente são bases como o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH), mas também podem ser ácidos como o ácido fluorídrico (HF). O surfactante atua como direcionador estrutural, capaz de modular o tamanho do poro desejado. Trata-se de uma molécula anfifílica, capaz de interagir com cátions e ânions, por conter um grupo cabeça carregado positivamente e uma cauda carregada negativamente (SCHWANKE; PERGHER, 2012).

Além dos reagentes fundamentais na síntese, no caso da MCM-41, é possível adicionar heteroátomos para a geração de carga residual negativa na estrutura do material, porque há uma troca entre os átomos de Si estruturais com carga 4+ pelos heteroátomos como Fe e Al com carga 3+. Diversas aplicações são possíveis para o material com heteroátomos incorporados. A Fe-MCM-41 pode ser aplicada na adsorção de íons como Cu^{2+} e AsO_4^{3-} (WANTALA et al., 2018; PARIDA; DASH, 2010), na adsorção de fármacos (CHEN et al., 2015; WU et al., 2018), na fotocatalise (DENG et al., 2020) e em diversas outras reações na forma de catalisador, como em processos de dessulfurização oxidativa (LI et al., 2011) e de hidroxilação fenólica (CHOI et al., 2006), além da degradação de materiais plásticos (STEFANIS; KACIULIS; PANDOLFI, 2007).

A aplicação potencial da Fe-MCM-41 na sorção de íons é interessante do ponto de vista ambiental para a remoção ou monitoramento de EPT, podendo ser explorada para uma ampla gama de elementos.

2.6 Elementos potencialmente tóxicos

A partir da Revolução Industrial houve uma intensificação na emissão de EPT de origem antropogênica na natureza, aumentando suas concentrações em vários compartimentos ambientais, levando à contaminação de locais expostos e de outros sítios, devido ao transporte das espécies tanto em meio aquático quanto terrestre. Com o crescimento da população mundial e o desenvolvimento das economias, a demanda e consequente descarte de EPT tende a crescer, impactando negativamente o ambiente, seja pelos processos empregados na extração dos minérios dos metais, ou pela emissão resultante de processos antropogênicos (SPARKS, 2005).

De forma geral, metais e metalóides são considerados essenciais ao crescimento e desenvolvimento dos seres vivos quando em concentrações adequadas, normalmente muito baixas, a níveis traço (μg). No caso das plantas Cu, Fe, Mn, Mo e Zn são considerados micronutrientes fundamentais. As, Co, Cr, Ni, Se, Sn e V são indispensáveis para a nutrição em animais e, com exceção de As e V, para o ser humano também. Contudo, um aumento na concentração normal destes nutrientes pode ocasionar sérios danos aos organismos. Esse é um dos motivos

de serem chamados elementos-traço, pois apenas pequenas quantidades, normalmente abaixo de mg kg^{-1} , são requeridas para o desempenho de suas funções nos seres vivos. Alguns dos elementos-traço são considerados importantes no ambiente como As, Ag, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, F, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Tl, V e Zn, mas normalmente correspondem a menos de 0,1% em concentração no meio natural. Em plantas e tecidos animais constituem cerca de 0,01% e na alimentação apenas 0,002% (ADRIANO et al., 2005; DUFFUS, 2002; SPARKS, 2005).

Dentre os EPT, Cu, Fe e Ag possuem destaque devido à sua ampla utilização desde os tempos antigos, gerando uma grande quantidade de produtos contendo tais elementos, além de resíduos potencialmente nocivos ao ambiente, que necessitam ser monitorados e em alguns casos removidos. A seguir será dada uma descrição dos EPT destacados neste estudo.

2.6.1 Cobre (Cu)

A abundância do Cu na crosta terrestre corresponde a cerca de 25 a 75 mg kg^{-1} (55 mg kg^{-1} em média), e se tratando de isótopos, o elemento possui dois, o ^{63}Cu e o ^{65}Cu , com abundância 69,09% e 30,91% respectivamente. Ocorre nos estados de oxidação 1+ e 2+, cujos raios iônicos são 0,96 Å e 0,72 Å, respectivamente. É encontrado principalmente em minerais como Calcopirita (CuFeS_2), Bornita (Cu_5FeS_4), Calcocita (Cu_2S) e Covellita (CuS), normalmente associado ao enxofre por afinidade (KABATA-PENDIAS, 2011; ADRIANO, 1986).

O Cu é amplamente utilizado na indústria, para os mais diversos fins. Devido às altas condutividades elétrica e térmica, o cobre é utilizado na produção de fios elétricos e ligas de latão e bronze, de diversos aparelhos elétricos, caldeiras, tubos de vapor, radiadores de automóveis, utensílios de cozinha e em canos para distribuição de água. Também é utilizado na agricultura para produção de fertilizantes, bactericidas e fungicidas, e em algicidas para purificação de águas. Pode ser usado como aditivo alimentar, em medicamentos como antibióticos, como promotor de crescimento e também agente de controle de doenças na pecuária e produção de aves (KABATA-PENDIAS, 2011; ADRIANO, 1986).

O Cu tende a se acumular nos centímetros superiores dos solos, mas pode ser encontrado nas camadas inferiores. A tendência de acúmulo na matriz solo provém de sua alta afinidade pelos componentes do solo como carbonatos, argilominerais, oxi-hidróxidos de Fe e Mn e ainda pela matéria orgânica, com a qual tende a formar ligações com os oxigênios funcionais das moléculas orgânicas. Trata-se de um elemento pouco móvel, devido a interações intensas com os constituintes dos solos, podendo acarretar grande acúmulo em determinadas regiões contaminadas, com concentrações registradas de até 4000 mg kg^{-1} , a partir da poluição industrial, e 1500 mg kg^{-1} de contaminação das atividades da agricultura (ADRIANO, 1986).

Diversos estudos, como os descritos a seguir, apontam a contaminação de águas, solos

e sedimentos por Cu proveniente de diversas atividades antrópicas. Casper et al. (2004) relataram altas concentrações de Cu provenientes de uma indústria de processamento de cobre em Staffordshire GB, responsável pela contaminação dos sedimentos de diversas áreas próximas à instalação e, conseqüentemente das águas presentes na região. Schiff et al. (2007) apontaram a contaminação generalizada em águas das marinas de San Diego, California EUA, provavelmente proveniente da lixiviação de tintas anti-incrustantes utilizadas nos fundos dos navios. Contudo, a principal atividade responsável pela contaminação dos mais diversos compartimentos ambientais é a mineração, cujas concentrações elevadas de Cu provenientes de minas ativas ou até mesmo fechadas há muito tempo têm sido amplamente relatadas na literatura (ALI et al., 2004; ANDRÁS et al., 2021; BIDONE et al., 2001; MILU; LEROY; PEIFFERT, 2002; MWESIGYE; TUMWEBAZE, 2017).

O Cu apresenta toxicidade para diversas espécies, desde microrganismos até seres humanos. Estudos apontam a toxicidade em diversos tipos de ruminantes, levando-os a crises hemolíticas, podendo causar a morte (TODD, 1969). O elemento também é tóxico para microrganismos como bactérias, podendo causar um desequilíbrio ambiental, devido à sua importância ecológica como decompositores primários (DUPONT; GRASS; RENSING, 2011; TREVORS; COTTER, 1990). O Cu é altamente tóxico para a biota aquática. Mamíferos normalmente possuem tolerância à toxicidade do elemento de 10 a 100 vezes maior em comparação a peixes e crustáceos (FLEMMING; TREVORS, 1989). O excesso de Cu afeta também as plantas, principalmente suas raízes, por possuírem alta capacidade de absorção do elemento. Há comprometimento do crescimento, do desenvolvimento celular e do transporte de elétrons fotossintéticos da planta, podendo afetar a produtividade e o rendimento das colheitas, além de prejudicar os consumidores de tais plantas (REHMAN et al., 2019).

O Cu pode apresentar toxicidade ao corpo humano. A concentração normal de Cu na linfa é de 120 a 140 $\mu\text{g L}^{-1}$ e a exposição a concentrações ultrapassando 20 $\mu\text{g g}^{-1}$ pode gerar toxicidade (REHMAN et al., 2019). A toxicidade do Cu em humanos está associada ao surgimento de diversos problemas de saúde e condições adversas como anemia, ansiedade, artrite, câncer, aumento nos níveis de ceruloplasmina, associado a condições como infartos, linfomas e artrite reumatóide, além de síndromes clínicas diversas, diabetes, derrames, enxaquecas, hipertensão, entre outros. Na maioria dos casos os problemas ocorrem pela capacidade do Cu diminuir a concentração de outros elementos importantes nas estruturas componentes do corpo humano como Fe, Mn e Zn (ECK; WILSON, 1989).

2.6.2 Cádmio (Cd)

O Cd é um metal macio, dúctil, eletropositivo, pertencente ao grupo 12 da Tabela Periódica, sendo divalente, na maioria de seus compostos estáveis, com raio iônico de 1,03 Å.

A quantidade de Cd na crosta terrestre pode variar de 0,1 a 0,3 mg kg⁻¹, sendo geralmente encontrado na forma dos minerais Greenockita (CdS), Cadmoselita (CdSe) e Monteponita (CdO), mas também em minérios de Pb e Zn. Está constantemente associado a minérios de Zn devido à sua similaridade, pois os dois elementos apresentam estrutura iônica, eletronegatividade e propriedades químicas semelhantes. Conseqüentemente, não há mineração exclusiva para extração de Cd. O elemento é obtido como subproduto da fundição e refino de concentrados de Zn e sua produção é paralela à de Zn (KABATA-PENDIAS, 2011; ADRIANO, 1986; ATKINS; JONES, 2012).

Os empregos mais importantes do Cd são: produção de ligas metálicas, galvanoplastia especialmente a aplicada na indústria automobilística, produção de pigmentos, estabilizadores para plásticos polivinílicos, baterias de Ni-Cd, fotografia e litografia, cura da borracha e fungicidas. Além disso, por ser impureza associada ao Zn, o Cd está em diversas peças galvanizadas com Zn, estando presente em praticamente todas as residências e indústrias que fazem uso desses produtos (KABATA-PENDIAS, 2011; ADRIANO, 1986).

Em solos, o Cd tende a formar complexos com Cl, S e OH, levando à uma maior mobilidade em ambientes ácidos. Possui propriedades calcófilas, tendendo a interagir especialmente com S, e comportamento similar ao Zn. As maiores fontes de contaminação por Cd nos solos são exposição proveniente do processamento de metais, utilização de fertilizantes à base de P que contém Cd no mineral de P de onde são extraídos, e também o lodo de esgoto, depositados no solo para o crescimento de plantas. Alguns rios europeus chegaram a apresentar até 1 mg L⁻¹ de Cd por receberem descargas de lama de esgoto. Também há Cd no ar proveniente principalmente de emissões vulcânicas, além de emissões de fundições e refino de metais não-ferrosos, da queima de combustíveis fósseis e de incinerações de lixo municipais. A atividade microbiana do solo pode controlar as concentrações de Cd por sua capacidade de ligação e liberação do elemento aos micro-organismos (KABATA-PENDIAS; SZTEKE, 2015). Portanto, estudos têm sugerido a utilização de alguns micro-organismos na remediação de áreas contaminadas por Cd (MO T.AND JIANG et al., 2022; ZHAO et al., 2019).

O Cd é considerado um dos metais mais ecotóxicos e exerce efeitos adversos em todos os processos biológicos, podendo impactar no ambiente, na qualidade dos alimentos e na biota como um todo (KABATA-PENDIAS; SZTEKE, 2015). Cerca de 10 a 50% do Cd inalado e de 5 a 10% do ingerido é absorvido por humanos, podendo acumular em diversos tecidos, especialmente ossos, músculos, rins e fígado, com um longo tempo de meia vida, de 10 a 30 anos. A inalação aguda de Cd pode levar à pneumonia química e a exposição ao ar com baixos níveis de Cd pode levar a doença pulmonar obstrutiva crônica e câncer de pulmão. A exposição prolongada pelo ar pode causar disfunção renal tubular e a exposição pela alimentação, em especial, pode ser responsável por distúrbios no metabolismo de Ca, osteoporose e osteomalacia. Porém, o mais preocupante em relação à toxicidade do Cd é

sua classificação como cancerígeno humano do Grupo 1 pela IARC (*International Agency for Research on Cancer*) (HOLLER; NORDBERG; FOWLER, 2007).

2.6.3 Chumbo (Pb)

Pb é um metal do grupo 14 da Tabela Periódica, cuja abundância na crosta terrestre é de 15 mg kg⁻¹. É um elemento altamente calcofílico, cujo principal mineral é a galena (PbS), mas pode também ser encontrado em minerais como anglesita (PbSO₄), mínio (Pb₃O₄), piromorfita (Pb₃(PO₄)₃Cl) e mimetita (Pb₅(AsO₄)₃Cl) (KABATA-PENDIAS; SZTEKE, 2015).

Devido a suas propriedades mecânicas, como alta densidade, baixo ponto de fusão, dureza e por ser relativamente inerte, o Pb possui diversas aplicações. Embora outros elementos sejam superiores em algumas dessas propriedades, normalmente não são tão abundantes como o Pb ou são de difícil extração. O Pb é utilizado em munições desde a Idade Média até os dias atuais, possui diversas aplicações na construção, como a fabricação de folhas para telhados, revestimentos, rufos, calhas e parapeitos, além do uso em tintas. Sua alta densidade, número atômico e conformabilidade o tornam ideal para usos em barreiras de som, vibrações e radiação, utilizadas em paredes, no chão e em telhados. O principal uso do Pb no início do século 21 foi na fabricação de baterias, embora em desuso devido a proibições em diversos países, pela preocupação com seus efeitos tóxicos (KLOPROGGE; PONCE; LOOMIS, 2021).

O aumento da concentração de Pb em solos tem sido de grande preocupação devido a seu potencial tóxico aos seres vivos. Em solos, a contaminação é proveniente de áreas de mineração pela erosão e desintegração de resíduos, da indústria de processamento de metais e de baterias, mas também pode ocorrer a partir de munições utilizadas na caça e em sítios militares. A contaminação esteve por muito tempo relacionada ao seu uso como aditivo em combustíveis, que apesar de banido em vários países, ainda contamina solos próximos a rodovias (KABATA-PENDIAS, 2011). Estima-se mundialmente que entram em águas marinhas cerca de 40 kt ano⁻¹ de Pb, proveniente das águas de rios e 20 kt ano⁻¹ das águas de chuva, cuja fonte de contaminação é em maior parte de origem antrópica.

A toxicidade do Pb tem sido relacionada à inibição de enzimas e interferência na homeostase com Ca, Mg e Zn. O Pb pode induzir a um estresse oxidativo, afetando o equilíbrio oxidante/antioxidante nas células dos mamíferos (KABATA-PENDIAS; SZTEKE, 2015), sendo o agente tóxico mais extensivamente estudado. Em humanos, seus efeitos tóxicos podem atingir os sistemas nervoso central e periférico, e o sangue, podendo inibir a síntese heme e prejudicar todas as células. Atinge também o fígado, os sistemas cardiovascular, endócrino e imune, o trato gastrointestinal e o sistema reprodutor. O elemento é transferido através da placenta para o feto e pode afetar o desenvolvimento mental de crianças. Além disso, o Pb causa aumento de pressão arterial e mostrou-se carcinogênico em estudos em animais.

No entanto, em humanos, as evidências ainda são limitadas (HOLLER; NORDBERG; FOWLER, 2007).

2.6.4 Níquel (Ni)

O Ni é um metal pertencente ao grupo 10 da Tabela Periódica, cuja abundância na crosta terrestre é de 20 mg kg⁻¹. O elemento possui propriedades calcofílicas e siderofílicas, tendendo a se ligar a S e Fe. Os principais minerais de Ni são pentlandita ((Ni, Fe)₉S₈) e pirrotita (Fe_{1-x}Ni). Em rochas, pode ocorrer principalmente associado a As, S e Sb e também a minerais contendo Fe (KABATA-PENDIAS, 2011).

A utilização do Ni ao redor do mundo concentra-se em grande parte na produção de aço inoxidável (68%), mas também em ligas não ferrosas (10%), na galvanoplastia (9%), em ligas de aço (7%), em fundições (3%) e cerca de 4% para outros usos. Dentre toda produção citada, cerca de 27% é destinada à engenharia, 20% a artigos em metal, 14% a produtos tubulares, 14% ao transporte, 11% a artigos eletrônicos, 10% à construção civil e 4% a outras aplicações (KLOPROGGE; PONCE; LOOMIS, 2021).

A contaminação por Ni é proveniente de estações de processamento de metais bem como da combustão de óleo e carvão. Também tem origem no uso de fertilizantes e lodos de esgoto na agricultura, muitas vezes ricos em Ni e responsáveis pelo aumento de sua mobilização no solo, devido à complexação com compostos orgânicos dissolvidos. A mobilidade de Ni em solos é afetada pela fácil interação com a matéria orgânica. A ligação com ácidos húmicos e fúlvicos pode mobilizá-lo. O Ni, por ser relativamente estável em soluções aquosas, se mobiliza facilmente no solo com o intemperismo, conseguindo atingir mais de um perfil do solo (KABATA-PENDIAS, 2011).

Em todo o mundo estima-se que o fluxo de Ni nos rios seja de 305 kt, com concentração em água variando de 0,2 a 27 µg L⁻¹, devido à sua origem em diversas fontes, na maioria de origem antropogênica. O Ni não tende a permanecer dissolvido em água por ser facilmente sorvido pelo material particulado e por hidróxidos de Fe e Mn (KABATA-PENDIAS; SZTEKE, 2015).

Compostos de Ni são considerados cancerígenos aos humanos desde 1990 pela Agência Internacional para Pesquisa em Câncer (IARC), sendo que em 2009 tanto os compostos solúveis quanto os insolúveis foram incluídos no Grupo 1. Além disso, inalação de Ni pode causar efeitos crônicos como rinite, sinusite, perfurações do septo nasal e asma. O Ni, de maneira similar ao comportamento de outros metais, pode induzir os efeitos por mecanismos de estresse oxidativo, podendo também ser hepatotóxico (HOLLER; NORDBERG; FOWLER, 2007).

2.6.5 Manganês (Mn)

O Mn é um metal do grupo 7 da Tabela Periódica, sendo o segundo elemento mais abundante na crosta terrestre (0,085%), atrás apenas do Fe. Os estados de oxidação do Mn variam de 2+ a 7+, sendo 2+ o mais comum. Os minerais majoritários de Mn são pirolusita (β -MnO₂) o mais comum, além de manganita (γ -MnOOH), hausmanita (Mn₃O₄) e rodocrosita (MnCO₃) (KABATA-PENDIAS; SZTEKE, 2015).

Cerca de 90% de Mn é usado na produção do aço. Também é amplamente usado como aditivo na gasolina para melhora da octanagem e diminuição da batida do motor. É aplicado nas pilhas alcalinas mais recentes, na indústria do vidro e na produção de diodos emissores de luz (LED). O sulfato de Mn é usado na produção de fungicidas e o óxido em fertilizantes (KLOPROGGE; PONCE; LOOMIS, 2021).

O Mn é relativamente móvel em solos e espécies carregadas negativamente como $[\text{Mn}(\text{OH})_4]^{2-}$ e $[\text{MnO}_2]^{2-}$ formam agregados que tendem a interagir com alguns metais-traço como Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Ba, Tl, W e Mo. As reações redox e de hidrólise são as principais responsáveis pelo controle da mobilidade do Mn em solos. O elemento tende a alterar rapidamente seu estado de oxidação dependendo das condições redox do ambiente onde se encontra. É possível que condições oxidantes reduzam a disponibilidade de Mn e de micronutrientes associados, mas em condições redutoras o contrário pode ocorrer e esses elementos podem ser rapidamente disponibilizados e atingir níveis tóxicos (KABATA-PENDIAS, 2011).

A maior parte do Mn em águas encontra-se em suspensão, associado ao material particulado, podendo formar material coloidal que tende a precipitar nos sedimentos, especialmente nas camadas mais profundas que vão de 30 a 200 m. Estima-se que o fluxo global dos rios para os mares seja de 1270 kt ano⁻¹ (KABATA-PENDIAS; SZTEKE, 2015).

Apesar de ser um elemento essencial em humanos, animais e plantas, o Mn pode ser tóxico quando em altas concentrações no corpo. O elemento causa efeitos tóxicos principalmente no sistema nervoso central, podendo prejudicar as funções motora e cognitiva. O manganismo caracteriza-se por ser um distúrbio neurológico decorrente da inalação de altas quantidades de Mn, geralmente de origem ocupacional, que causa uma síndrome extrapiramidal similar ao mal de Parkinson (HOLLER; NORDBERG; FOWLER, 2007).

2.6.6 Ferro (Fe)

O Fe é um metal de transição, do grupo 8 da Tabela Periódica, e um componente majoritário da litosfera, com abundância global de 4,5 a 5,0%. Apresenta variados estados de oxidação, de 2+ a 6+, sendo 3+ o estado mais comum, com raio iônico de 0,64 Å. O elemento influencia diretamente no comportamento de diversos elementos-traço e pode ser considerado

intermediário entre macro e micronutrientes em plantas, animais e seres humanos. Possui grande importância histórica no desenvolvimento das civilizações, sendo o metal mais amplamente utilizado por todas elas. O Fe está presente em diversos minerais, em rochas, solos e sedimentos, sendo os mais comuns hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), magnetita (Fe_3O_4), goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$), lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$), ferridrita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), ilmenita (FeTiO_3), pirita (FeS_2), vivianita ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e siderita (FeCO_3) (KABATA-PENDIAS, 2011).

O Fe é encontrado principalmente na forma de óxidos e hidróxidos no solo, como nanopartículas ou em formas amorfas, associado a outras partículas e minerais da matriz. Normalmente apresenta baixa mobilidade no solo, mas seus complexos e quelatos são espécies ligeiramente móveis e amplamente responsáveis pela migração do Fe entre os horizontes, além da lixiviação através dos perfis do solo. Entretanto, há entrada de uma quantidade maior de Fe em comparação à saída nas camadas superiores da maior parte dos solos (KABATA-PENDIAS; SZTEKE, 2015).

O Fe é o metal de menor custo e mais amplamente utilizado, correspondendo a cerca de 90% da produção global de metais. Devido ao baixo custo e à alta resistência, é muito utilizado na transmissão de forças e para suporte de tensão, na construção de máquinas e ferramentas, trilhos, automóveis, navios, barras de concreto e estruturas para sustentação de edifícios. Como o Fe puro é bastante macio, geralmente é combinado com elementos de liga para fazer aço, material amplamente aplicado em diversos setores. O Fe também possui diversas aplicações na forma de reagentes, em diversos processos industriais, no tratamento de efluentes e purificação da água, em corantes, entre outras (KLOPROGGE; PONCE; LOOMIS, 2021).

Há diversas fontes de contaminação por Fe no ambiente, em águas superficiais e subterrâneas, solos e sedimentos. A maior parte da poluição por Fe tem origem no descarte de águas residuais, provenientes de diversas fontes como tanques sépticos utilizados para irrigação na agricultura, siderúrgicas, arsenais militares, depósitos de lixo, influxo ácido de pedreiras, em especial da atividade de mineração e também pode ocorrer por fontes de origem geogênica. A contaminação pode ser prejudicial a diversas formas de vida, de organismos aquáticos a terrestres (BHUYAN, 2010; GARALI; OUKAD; GUEDDARI, 2009; HOSSAIN et al., 2015; SARKAR; SHEKHAR, 2018; SLANINOVA; MÁCHOVÁ; SVOBODOVA, 2014).

Apesar de ser um mineral essencial para a fisiologia das células, quando em excesso, o Fe pode causar danos. Nas formas moleculares de baixo peso, o Fe pode atuar na iniciação de reações de radicais livres, resultando em oxi-radicais com potencial danoso a células lipídicas, ácidos nucleicos, proteínas e carboidratos, levando a um amplo comprometimento da integridade e das funções celulares. Além disso, uma sobrecarga de Fe no organismo prejudica

a respiração das mitocôndrias hepáticas, comprometendo a homeostase hepatocelular. O DNA também pode ser lesado pelo excesso de Fe, gerando transformações malignas nas células (BRITTON; LEICESTER; BACON, 2002). O acúmulo de Fe no organismo também é característica comum em diversos transtornos degenerativos, como as doenças de Parkinson, Alzheimer, Huntington, a ataxia de Friedreich, neuroferritinopatia e esclerose lateral amiotrófica (NUNEZ et al., 2012).

2.6.7 Prata (Ag)

A prata é um metal de transição, branco, maleável e lustroso. Possui a mais alta condutividade elétrica e térmica, além da maior reflectividade dentre todos os metais. Seus isótopos naturais são ^{107}Ag e ^{109}Ag , sendo ^{107}Ag ligeiramente mais abundante (51,84%) (KLOPROGGE; PONCE; LOOMIS, 2021). Sua abundância média na crosta terrestre é de $0,08 \text{ mg kg}^{-1}$ e o estado de oxidação mais comum para o elemento é o 1+, com raio iônico de $1,13 \text{ \AA}$, podendo apresentar os estados 2+ e 3+. Os minerais mais comuns onde a Ag é encontrada são argentita (Ag_2S), cerargirita (AgCl), arsenargentita (Ag_3As) e proustita (Ag_3AsS_3) (KABATA-PENDIAS; SZTEKE, 2015).

Um dos principais usos da prata ao longo da história foi a confecção de moedas e também a produção de joias e objetos de uso geral, mantendo-se até os dias atuais. Além disso, a Ag é amplamente utilizada na medicina em curativos para feridas, como revestimento antibiótico em dispositivos médicos, em cateteres urinários e tubos respiratórios endotraqueais. Também utiliza-se a Ag na produção de eletrônicos, em condutores e eletrodos, devido à alta condutividade elétrica. Nanopartículas de Ag possuem grande propriedade antimicrobiana e têm sido extensivamente empregadas em diversos setores, como na indústria, saúde e até mesmo para usos domésticos (KLOPROGGE; PONCE; LOOMIS, 2021).

A Ag ocorre normalmente na forma de sulfetos e cloretos associados a Fe, Pb e Mn em solos. O pH, o potencial redox (Eh) e a quantidade de matéria orgânica (MO) controlam o comportamento da Ag, afetando sua capacidade de sorção no solo. O elemento é sorvido fortemente pelos componentes do solo e quase metade do total de Ag encontra-se na forma de espécies imóveis. Devido à sua capacidade de sorção na matéria orgânica do solo, a fitotoxicidade da Ag é controlada pela MO. Segundo Kabata-Pendias e Szteke (2015), solos com baixa quantidade de matéria orgânica e alta concentração de Ag têm maior fitotoxicidade. De qualquer forma, alta concentração de Ag nos solos é tóxica principalmente para a meso- e micro-biota.

A Ag apresenta alta toxicidade para microrganismos e invertebrados, sendo considerada um dos 3 elementos mais tóxicos para organismos marinhos invertebrados. Além disso, a ingestão repetida de Ag em animais pode causar anemia, aumento do batimento cardíaco,

retardamento do crescimento e alterações degenerativas no fígado. No caso da ingestão de sais de Ag solúveis em água pode ocorrer a corrosão da região afetada, danos ao sistema gastrointestinal com sintomas como diarreia, vômitos, dores abdominais e convulsões, podendo levar ao envenenamento e possível morte. No caso de inalação crônica, pode ocorrer irritação no trato respiratório, comprometimento da visão noturna e dores abdominais. Uma das condições mais conhecidas, consequente da exposição prolongada à Ag, é a argiria, causadora de uma pigmentação azulada ou acinzentada na pele e em outras estruturas do corpo humano (FLEGAL et al., 2007; HOLLER; NORDBERG; FOWLER, 2007).

O comportamento dos EPT em diversas matrizes, como solos, sedimentos e até mesmo materiais sintéticos como a Fe-MCM-41 pode ser melhor compreendido por estudos de sorção-dessorção e aplicação de modelagem matemática, para a obtenção de parâmetros ajustáveis, descritivos dos processos envolvidos. A compreensão das interações EPT-matrizes sólidas é importante no sentido de avaliar sua mobilidade e consequências.

2.7 Modelagem matemática e processos de sorção e dessorção

Os processos de sorção-dessorção são fundamentais na compreensão das interações entre determinada matriz e os mais diversos contaminantes, podendo ser aplicados em várias áreas do conhecimento, desde o estudo das propriedades e interações das superfícies de materiais até a mobilização de íons de matrizes ambientais.

A partir das equações dos modelos matemáticos e a construção de isotermas, obtêm-se parâmetros ajustáveis, descritores dos processos de sorção-dessorção. Os parâmetros ajustáveis fornecem informações importantes relacionadas à afinidade e interação entre sorvente e sorvato, mecanismos de sorção e até mesmo a propriedades da superfície da matriz estudada. Os modelos mais conhecidos, aceitos e amplamente aplicados, são os de Freundlich e Langmuir.

O modelo mais comum, de Freundlich, descrito pela Equação (2.1), considera sistemas heterogêneos onde há interação entre as espécies sorvidas e é utilizado para soluções diluídas:

$$C_{sorb} = K_F C_{eq}^n, \quad (2.1)$$

na qual C_{sorb} é a concentração sorvida após o equilíbrio, K_F a constante de Freundlich, que dá uma estimativa do coeficiente de distribuição, C_{eq} a concentração do sorvato em solução no equilíbrio e n o fator de heterogeneidade que indica que quanto mais próximo de zero, maior a heterogeneidade dos sítios e sua ampla distribuição (ESSINGTON, 2004; VARGAS et al., 2011).

No modelo de Langmuir se considera interação entre sorvente e sorvato em monocamada, superfície do sorvente homogênea contendo sítios de interação específicos e de mesma energia, além de não supor interação entre espécies sorvidas. O modelo pode ser descrito pela Equação (2.2), com dois parâmetros ajustáveis, b a capacidade máxima de sorção e K um parâmetro de afinidade de sorção (ESSINGTON, 2004; VARGAS et al., 2011):

$$C_{sorb} = \frac{bKC_{eq}}{1 + KC_{eq}}, \quad (2.2)$$

Para superar limitações existentes nos modelos individuais, o modelo duplo de Langmuir-Freundlich foi criado considerando sítios de sorção de afinidades e energias distintas. O modelo é apresentado na Equação (2.3):

$$C_{sorb} = \sum_{j=1}^J \frac{b_j (K_j C_{eq})^{n_j}}{1 + (K_j C_{eq})^{n_j}}, \quad (2.3)$$

sendo que K corresponde às energias de interação sorvato-sorvente; n à constante descritora da heterogeneidade dos sítios; e b à capacidade máxima de sorção em relação a cada tipo de sítio de interação (GALUNIN et al., 2010, 2014).

O Índice de histerese (IH) e o fator de mobilização (FM) são importantes na estimativa da facilidade de deslocamento de um contaminante sorvido em determinada matriz. O IH vem da histerese caracterizada pela não coincidência entre as isotermas de sorção e dessorção, consequência de diferentes forças de interação dominando os processos de sorção e dessorção. O IH é calculado pela Equação (2.4), utilizando a integração da área entre as curvas de sorção e dessorção:

$$IH = \frac{A_d - A_s}{\max(A_s, A_d)}, \quad (2.4)$$

na qual A_s e A_d são as áreas entre as curvas de sorção e dessorção, respectivamente.

Um comportamento histerético negativo significa que após alcançar a capacidade máxima de sorção, o sólido não mantém o sorvato, promovendo sua dessorção (ESSINGTON, 2004; GALUNIN et al., 2014).

O FM é responsável pela estimativa da porcentagem de sorvato deslocado do sorvente após o processo de dessorção, expressando numericamente sua extensão. É normalmente utilizado na estimativa da mobilização dos íons da fase sólida para solução, contribuindo para avaliar a eficiência na dessorção e estabelecer riscos ambientais. Pode ser calculado pela Equação (2.5), considerando o IH e um fator de normalização B descrito pela Equação (2.6):

$$FM = (1 - IH) \cdot B, \quad (2.5)$$

$$B = abs \left(1 - \frac{A_D}{A_{Di}} \right), \quad (2.6)$$

sendo A_D a área de dessorção, A_{Di} a área de dessorção ideal e abs representa o operador modular para o cálculo do valor absoluto (CONSTANTINO et al., 2017).

A modelagem matemática fornece, portanto, parâmetros ajustáveis capazes de estimar o comportamento de interação de superfície de um íon em determinada matriz, sendo essencial na compreensão da sorção-dessorção de Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Ag^+ e Cd^{2+} em Fe-MCM-41, proposta nesse estudo.

2.8 Gradientes difusivos em filmes finos

A técnica DGT (*Diffusive gradients in thin films*) foi criada em Lancaster, no ano de 1993 por Davison e Zhang (1994a) e tem sido amplamente explorada nos últimos 30 anos. É uma técnica bem estabelecida utilizada para medidas *in situ* com diversas finalidades como, por exemplo, o monitoramento da qualidade da água, especiação química de espécies lábeis orgânicas e inorgânicas, determinação de constantes cinéticas e termodinâmicas, determinação da geoquímica de sedimentos, além de estudos de processos dinâmicos e da biodisponibilidade em águas, solos e sedimentos (DAVISON; ZHANG, 2012; ZHANG et al., 2014).

A técnica que inicialmente era aplicada apenas em águas teve seu uso expandido para solos e sedimentos e a partir dessa expansão o modelo DIFS (*DGT induced fluxes in sediments*) foi criado para interpretação quantitativa das medidas do DGT (HARPER; DAVISON; TYCH, 2000). Ao mesmo tempo houve uma ampliação na gama de espécies possíveis de estudo com o DGT, partindo de apenas metais-traço catiônicos para outras espécies como fosfatos, metais-traço aniônicos e metalóides, radionuclídeos, sulfetos e terras-raras, devido à similaridade das propriedades das espécies estudadas com as encontradas no ambiente, e também graças ao desenvolvimento de novas fases ligantes para os dispositivos (WEI et al., 2022).

Contaminantes orgânicos não podiam ser estudados utilizando-se os dispositivos que estavam sendo aplicados anteriormente, devido a interações com a fase difusiva ou baixa afinidade da fase ligante. A partir de 2012 melhorias foram realizadas na configuração do dispositivo e em seus componentes. O desenvolvimento de novas fases ligantes possibilitou a utilização dos chamados o-DGT, capazes de medir diversos tipos de contaminantes orgânicos como antibióticos, pesticidas, fenóis e bis-fenóis, perfluoroalquis, produtos de cuidado doméstico e pessoal, drogas ilícitas, entre outras substâncias (GUIBAL et al., 2019; WEI et al., 2022).

Em relação a outros métodos com finalidades similares, o DGT apresenta vantagens por ser um método de amostragem passivo, realizar medidas *in situ* tanto em águas quanto em solos e sedimentos, determinar concentrações médias do meio em relação ao tempo, além da

alta resolução espacial que captura a heterogeneidade bioquímica dos elementos de interesse distribuídos nos microambientes (ZHANG et al., 2014).

Os principais campos de pesquisa do DGT atualmente são o monitoramento da qualidade da água, a especiação química em sólidos e soluções, estudo dos processos cinéticos de dessorção e imagem química de ambientes heterogêneos (WEI et al., 2022). A ampla utilização da técnica (GIMPEL et al., 2003; WEI et al., 2022; ZHANG et al., 1995) se dá pela facilidade de aplicação e uso e pela praticidade na interpretação direta da massa medida em termos de concentração lábil (DAVISON; ZHANG, 2012).

Se tratando das características físicas dos dispositivos empregados na técnica DGT, existem dois tipos de suporte para o dispositivo disponíveis comercialmente, nos quais duas configurações são possíveis. Uma delas é a do tipo pistão (Figura 2.4) e a outra do tipo plano, para obtenção de perfis unidimensionais (1D) e imagens unidimensionais (2D) das concentrações químicas (WEI et al., 2022).

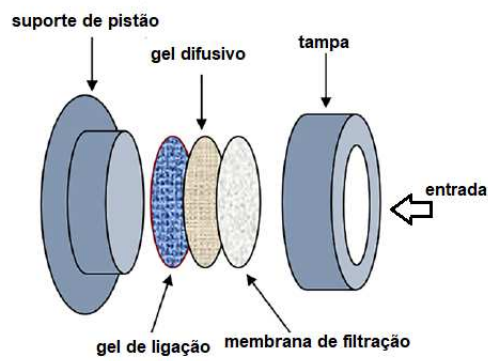
O dispositivo DGT tem como fator principal uma fase ligante que consiste em um hidrogel impregnado com uma resina, que inicialmente era a Chelex. A resina tradicionalmente utilizada vem sendo substituída por outros materiais com capacidade de retenção das espécies de interesse. É o caso de materiais como a ferridrita, empregada para retenção de fósforo, o iodeto de prata com alta afinidade por sulfetos, o fosfomolibdato de amônio para sorção de cério radioativo, óxido de zircônio para retenção de fósforo e arsênio, iodeto de prata combinado com a resina Chelex para sorção simultânea de sulfeto e metais. Também utiliza-se a ferridrita associada à Chelex para retenção de fósforo e cátions, óxido de zircônio juntamente com iodeto de prata para sorção de fósforo, enxofre e ferro. Além disso, a resina amberlite juntamente com a ferridrita tem sido usada para sorção de potássio e fósforo (ZHANG et al., 2014).

Além da fase ligante o dispositivo também conta com uma camada difusiva formada por um hidrogel e uma membrana que serve como filtro. As espécies em contato com o dispositivo se difundirão primeiramente pela camada do filtro e em seguida pelo gel difusivo, sendo sorvidas na sequência pela fase de ligação.

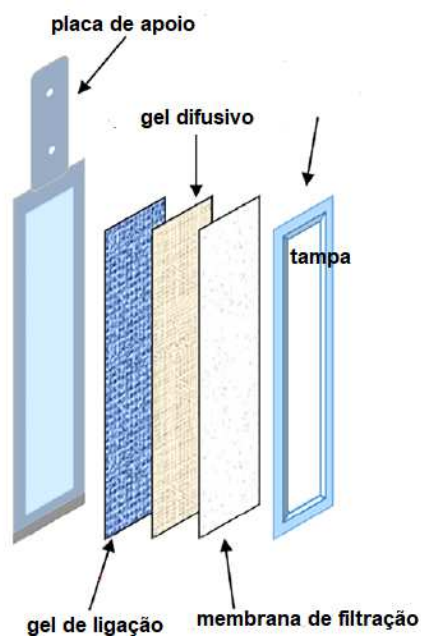
A teoria utilizada para os cálculos envolvidos na aplicação do DGT baseia-se na primeira lei de Fick da difusão (DAVISON; ZHANG, 1994b). A partir do estabelecimento do gradiente de concentração entre a solução onde o dispositivo está inserido e a fase ligante é possível calcular o fluxo do íon através do gel difusivo utilizando a primeira lei de Fick descrita pela Equação (2.7):

$$J = D \frac{dC}{dx} \quad (2.7)$$

Figura 2.4: Tipos de dispositivo DGT e seus constituintes: (a) tipo pistão, (b) tipo plano



(a)



(b)

Fonte: Adaptado de (WEI et al., 2022).

na qual J refere-se ao fluxo do íon, D ao coeficiente de difusão, C à concentração do íon e x ao espaço percorrido pelo íon. Considerando que o coeficiente de difusão é o mesmo na camada de difusão e na camada de fronteira difusiva, que fica entre o filtro e o gel difusivo, pode-se calcular o gradiente de concentração pela Equação (2.8):

$$\frac{dC}{dx} = \frac{C - C'}{\Delta g + \delta} \quad (2.8)$$

na qual C' é a concentração no limite entre a fase difusiva e a fase ligante, Δg a espessura do gel difusivo somada à do filtro e δ a espessura da camada limite. Se os íons livres estabelecerem um equilíbrio rápido com o agente ligante, com uma grande constante de ligação, pode-se considerar C' igual a zero, quando ainda não há saturação do agente ligante. Para soluções bem agitadas δ é muito pequeno, podendo ser negligenciado, de modo a simplificar a equação, assumindo a forma mostrada na Equação (2.9):

$$J = D \frac{C}{\Delta g} \quad (2.9)$$

Durante a aplicação, antes da saturação da fase ligante, o fluxo (J) pode ser calculado pelo acúmulo de massa do íon (M) e pela área de exposição (A) em relação ao tempo (t), de acordo com a Equação (2.10):

$$J = \frac{M}{At} \quad (2.10)$$

Combinando as Equações (2.9) e (2.10) pode-se calcular a concentração do íon em solução na Equação (2.11) (ZHANG et al., 2014):

$$C = \frac{M \Delta g}{DtA} \quad (2.11)$$

É importante destacar que diversas áreas de estudo tem utilizado o DGT para diferentes propósitos. A técnica vem sendo utilizada na química analítica, ciência do solo, agronomia, ciências ambientais e marinhas, tornando-se uma ferramenta multifuncional nos estudos de concentração química e até mesmo de biodisponibilidade na interface água-solo/sedimento-biota (WEI et al., 2022).

Observa-se neste estudo a viabilidade do emprego de Fe-MCM-41 como fase ligante em dispositivos DGT para uso em pré-concentração e monitoramento ambiental de EPT, considerando o reaproveitamento do resíduo de mineração. Além da fase ligante diferente da convencional, a fase difusiva e agente imobilizador da Fe-MCM-41 não deve interagir com os EPT de interesse deste estudo. Assim, a agarose pode ser útil na composição da fase difusiva e agente imobilizador da fase ligante para manter a integridade do sistema (CHOSTAK et al., 2015). A nova montagem do DGT pode auxiliar no monitoramento e avaliação de unidades

ambientais, quando a concentração de espécies em solução pode ser calculada a partir do gradiente de concentração estabelecido na camada difusiva.

3 Metodologia

3.1 Caracterização da lama de mineração (LM)

A coleta e a caracterização da amostra de lama são descritas detalhadamente por Frachini et al. (2021). A LM foi coletada no distrito de Bento Rodrigues-MG, próximo ao local do rompimento da barragem de Fundão ($20^{\circ}14'13,2''\text{S}$; $43^{\circ}25'20,2''\text{W}$), cinco meses após o acidente. A amostra foi homogeneizada, seca em estufa de ar circulante (DeLeo) a 40°C , pulverizada e peneirada em malha de aço 2,0 mm.

3.1.1 Espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF)

A porcentagem de elementos majoritários na LM foi determinada por Frachini et al. (2021), pela técnica de EDXRF (SHIMADZU720), com colimador de 10 mm, tensão de 50 kV e $13\ \mu\text{A}$ para Ti-U e tensão de 15 kV e $202\ \mu\text{A}$ para Na-Sc.

3.1.2 Difração de raios X (DRX)

Estruturas cristalinas predominantes na amostra foram caracterizadas por DRX, em um difratômetro modelo X'Pert PRO MPD (PANalytical) com radiação de Cu ($K\alpha$, $\lambda = 1,5418\ \text{\AA}$) aplicando o refinamento de Rietveld, usando o software *X'Pert HighScore* por (FRACHINI et al., 2021).

3.2 Métodos de extração de Fe e Si da LM

A proporção elementar das amostras sólidas foi determinada por EDXRF no modo qualitativo e quantitativo. As amostras extraídas em fase líquida foram analisadas por ICP-OES Optima 8300 (PerkinElmer), com potência de 1300 W, vazão de gás refrigerante de $8,00\ \text{L}\ \text{min}^{-1}$, gás auxiliar $0,20\ \text{L}\ \text{min}^{-1}$, nebulizador $0,55\ \text{L}\ \text{min}^{-1}$, e leitura axial.

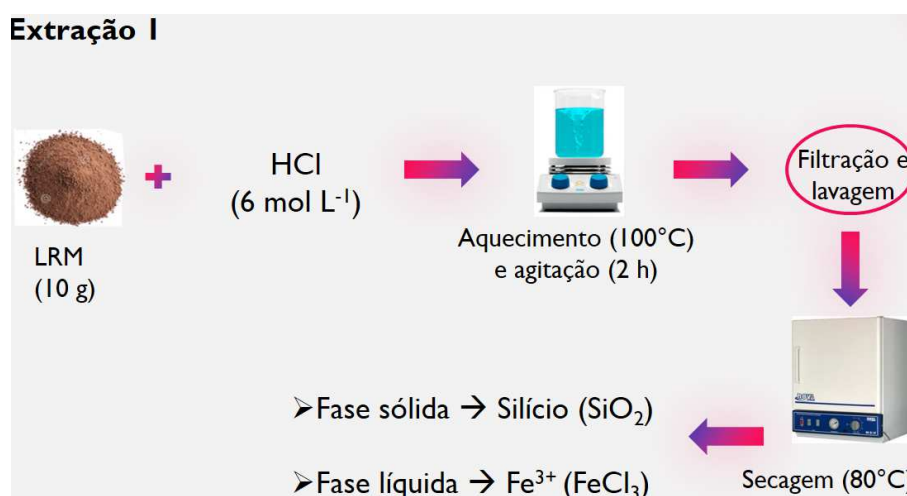
O método mais viável para a extração de elementos da LM para utilização na síntese de Fe-MCM-41 foi determinado a partir de quatro tentativas diferentes de extração, descritas

a seguir. Os quatro métodos foram comparados em termos de eficiência e viabilidade do extrato para a síntese da Fe-MCM-41.

3.2.1 Extração 1

Na extração 1, o Si foi separado do resíduo, permanecendo em fase sólida, a partir da adição de 200 mL de HCl 6 mol L⁻¹ a 10 g da LM, seguido de aquecimento da mistura a 100 °C por 2 h. O sólido remanescente, contendo Si, foi filtrado e lavado com 150 mL de água deionizada, e seco a 80 °C por 12 h (JIN et al., 2007). O procedimento é ilustrado na Figura 3.1.

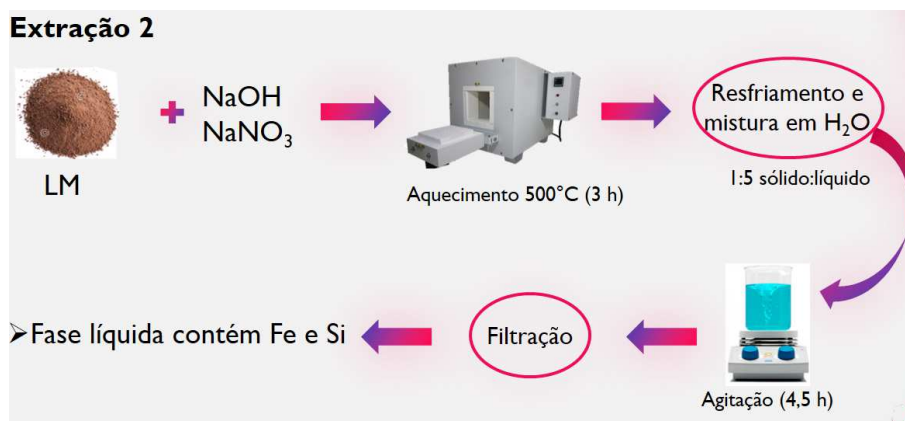
Figura 3.1: Procedimento experimental realizado para a Extração 1



3.2.2 Extração 2

Si e Fe foram removidos juntos na extração 2. A extração foi realizada em condições de fusão alcalina, misturando a LM com NaOH e NaNO₃ (1LM:2NaOH:1NaNO₃ m/m) e mantendo aquecimento em mufla por 3 h a 500 °C (LI et al., 2012). Após o resfriamento, água deionizada foi adicionada na proporção 1:5 (sólido:líquido) e a mistura foi agitada por 4,5 h a temperatura ambiente. A fase líquida foi separada por filtração. O procedimento é ilustrado na Figura 3.2.

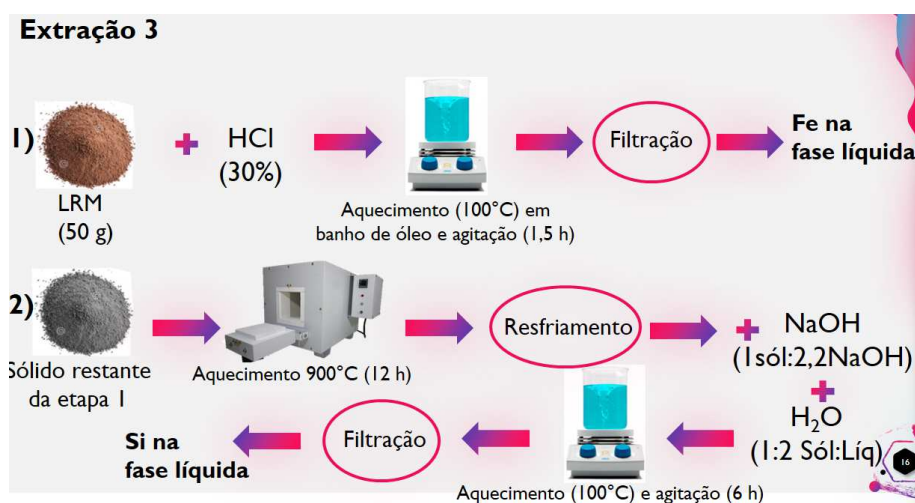
Figura 3.2: Procedimento experimental realizado para a Extração 2



3.2.3 Extração 3

Fe foi extraído pela adição de 107 mL de HCl 6 mol L⁻¹ a 50 g de LM e a mistura foi levada a banho de óleo a 100 °C durante 1,5 h sob agitação. As fases líquida e sólida foram separadas por filtração, com o Fe permanecendo na fase líquida. O sólido resultante foi então lavado, seco a temperatura ambiente e aquecido em mufla a 900 °C por cerca de 12 h. Para obtenção do Si em fase líquida, 10 g do sólido extraído foram misturados a 22 g de NaOH e adição de água deionizada na proporção de 1:2 sólido:líquido. A mistura foi mantida sob aquecimento a 100 °C e agitação durante 6 h. Em seguida, a fase líquida contendo Si foi separada por filtração (YANG; DENG; WANG, 2014). O procedimento é ilustrado na Figura 3.3.

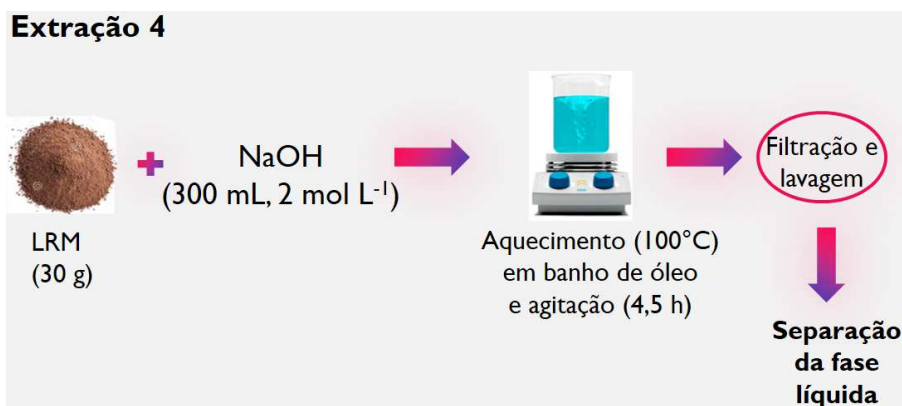
Figura 3.3: Procedimento experimental realizado para a Extração 3



3.2.4 Extração 4

Preparou-se uma mistura contendo 30 g da LM e 300 mL de NaOH 2,0 mol L⁻¹, a qual foi mantida sob agitação, em banho de óleo, a 100 °C durante 4,5 h (YU; XUE; HUANG, 2009). As amostras foram resfriadas e filtradas e a fase sólida analisada por ICP-OES. O procedimento é ilustrado na Figura 3.4.

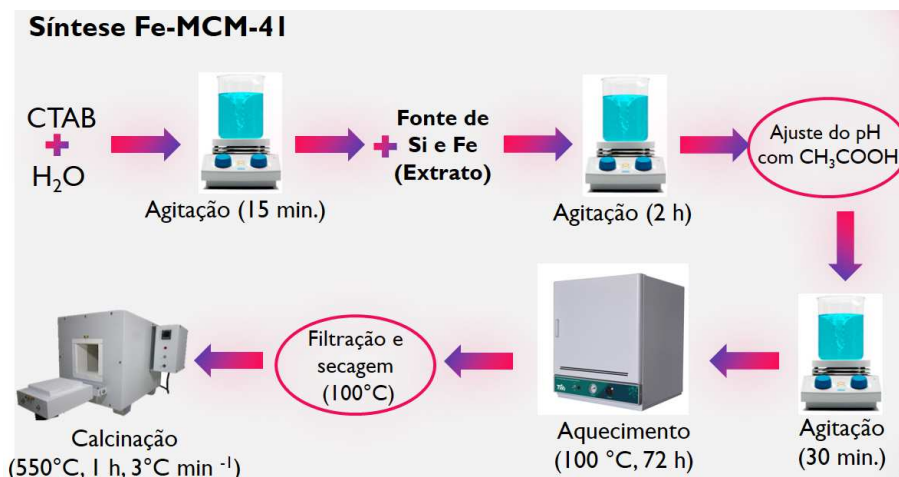
Figura 3.4: Procedimento experimental realizado para a Extração 4



3.3 Síntese da Fe-MCM-41

A síntese da Fe-MCM-41 foi realizada pelo método sol-gel. Adicionou-se quantidades variadas de brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB, Inlab) a 50 mL de água deionizada, previamente aquecida a 45 °C para melhor solubilização do surfactante e a mistura foi agitada por 15 min. Em seguida, gotejou-se lentamente o extrato, proveniente da Extração 2, contendo Si e Fe, e a mistura foi mantida sob agitação por 2 h. O pH da mistura que era inicialmente 14, foi ajustado para 10,2 com CH₃COOH (Biotec), agitando-se por mais 30 min. A mistura reacional foi armazenada em frasco de vidro borossilicato com tampa plástica e levada à estufa por 72 h a 100 °C. A amostra foi então resfriada a temperatura ambiente, filtrada, lavada com água deionizada e o sólido obtido foi seco em estufa a 100 °C. O procedimento é ilustrado na Figura 3.5.

Figura 3.5: Procedimento experimental realizado para a síntese da Fe-MCM-41



Para estabelecer a proporção entre o surfactante e a quantidade de extrato ($[CTAB]/[Si]$), a serem utilizados na síntese, e obter um material com melhores propriedades, foram realizadas sínteses com 6 diferentes proporções molares ($[CTAB]/[Si] = 0,05, 0,10, 0,15, 0,20, 0,30$ e $0,40$). As proporções foram usadas para nominar as amostras estudadas. A Tabela 3.1 apresenta as quantidades utilizadas para cada uma das proporções.

Tabela 3.1: Parâmetros utilizados na síntese da Fe-MCM-41 para amostras com variação na proporção molar $[CTAB]/[Si]$

Amostra*	Massa CTAB (g)	Volume H ₂ O (mL)	Volume extrato (mL)
0,05	0,5	49,3	35,0
0,10	0,5	24,6	17,5
0,15	0,5	16,4	11,6
0,20	1,0	24,7	17,5
0,30	1,5	24,7	17,5
0,40	2,0	24,7	17,5

*Todas as amostras foram sintetizadas utilizando o extrato proveniente da Extração 2, dias 1 e 2, cujas concentrações de Fe e Si estão especificadas na sessão de resultados.

Uma fração das amostras foi calcinada, para realização das caracterizações, exceto pela análise por espectroscopia na região do infravermelho que foi feita com a amostra calcinada e também com a não calcinada. O procedimento foi realizado em forno (EDG10P-S), a 550 °C durante 1 h, com aquecimento gradual de 3 °C min⁻¹ (YANG et al., 2015).

Para verificar a estabilidade em água, 0,20 g da amostra 0,20 foram adicionados em 20 mL de água e reservados durante 24 h em temperatura ambiente. A amostra então foi

depositada em placa de vidro e seca em estufa a 60 °C.

A Fe-MCM-41 foi caracterizada pelas análises descritas a seguir.

3.3.1 Caracterização da Fe-MCM-41

As análises de caracterização foram realizadas na Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR), com exceção da análise por microscopia eletrônica de varredura realizada na Universidade Estadual Paulista (UNESP) em Araraquara-SP. Amostras não-calcinadas e calcinadas foram caracterizadas.

3.3.1.1 Difração de raios-X

As análises por difração de raios-X (DRX) foram realizadas para as amostras não-calcinadas e calcinadas, pelo método do pó, utilizando um difratômetro Rigaku Miniflex 600 com filtro de Ni, empregando-se a radiação $K\alpha$ Cu ($\lambda = 0,1542$ nm), velocidade do goniômetro igual a $10^\circ \text{ min}^{-1}$ e ângulo de varredura 2θ entre $1,2^\circ$ e 10° . O cálculo das distâncias interplanares (d) foi feito utilizando a Equação de Bragg (3.1):

$$d_{h,k,l} = \frac{\lambda_{CuK\alpha}}{2\sin\theta} \quad (3.1)$$

3.3.1.2 Análise por fisissorção de N_2 a 77 K

As isotermas e os parâmetros texturais das amostras não-calcinadas e calcinadas foram obtidos pela fisissorção de N_2 , utilizando o sistema ASAP 2420 Micromeritics a 77 K. As amostras foram previamente desidratadas sob vácuo a 250 °C por 24 h. O diâmetro de poros (d_p) das amostras foi calculado pelo método BJH (Barret-Joyner-Halenda) com base na transição da fase de equilíbrio para poros cilíndricos (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951). A área superficial foi calculada pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller) (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938).

3.3.1.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos usando um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR; Bruker Vertex 70), na faixa de 300 a 3300 cm^{-1} . Foi utilizado um acessório de espectroscopia de reflectância total atenuada (ATR) com cristal de diamante e detector DLaTGS com janela de KBr. Foram realizadas 64 varreduras para cada amostra.

3.3.1.4 Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis

Os espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis, para as amostras foram obtidos, na faixa de 200 a 800 nm, usando um espectrofotômetro Thermo Scientific Evolution 300.

3.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

O material foi preparado para análise pela dispersão da amostra em isopropanol utilizando banho ultrassônico. Uma gota do material disperso foi depositada sobre porta amostras tipo *grid* (300 mesh) de cobre coberto por carbono, e a suspensão foi seca a temperatura ambiente. As imagens foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de transmissão (TEM, Phillips, modelo CM200) com feixe de 300kV.

3.4 Ensaios de Sorção e Dessorção

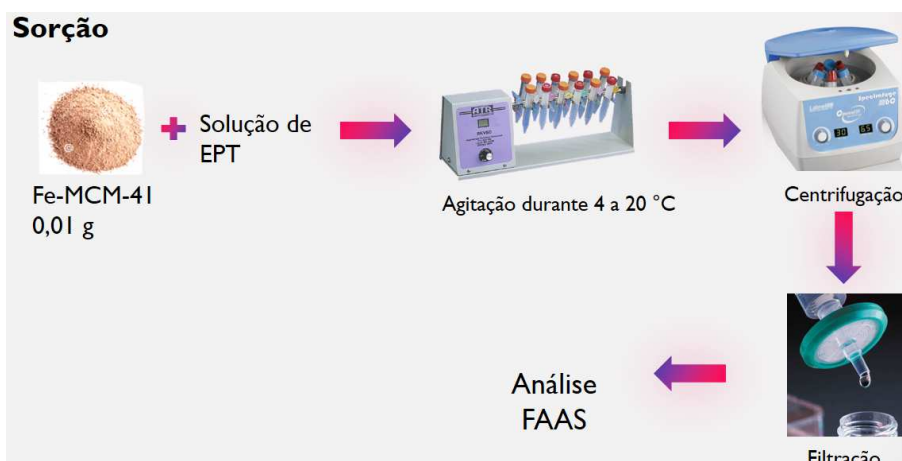
Para os ensaios de sorção, utilizou-se o material não-calcinado, pois experimentos de teste, realizados previamente, mostraram que a capacidade de sorção foi maior para o material sem calcinar. Nos experimentos de teste foram utilizadas Fe-MCM-41 calcinada e não-calcinada. O procedimento de sorção foi realizado como descrito a seguir, apenas para concentrações de EPT de 25, 50 e 100 mg L⁻¹. Para o experimento de sorção preparou-se uma solução-estoque a 500 mg L⁻¹ para cada um dos metais, utilizando seus respectivos sais: Ag(NO₃) (Vetec), FeCl₃ (Sigma-Aldrich), Cu(NO₃)₂·3H₂O (Biotec), Mn(NO₃)₂·4H₂O (Neon), Cd(NO₃)₂·4H₂O (Inlab), Pb(NO₃)₂ (Vetec) e Ni(NO₃)₂·6H₂O (Dinâmica). A solução foi diluída para obter concentrações na faixa de 20 a 250 mg L⁻¹. Foi adicionado 0,01 g de Fe-MCM-41 a 10 mL de solução-estoque dos respectivos metais, um metal para cada ensaio. As amostras foram agitadas durante 4 h, centrifugadas e filtradas em membrana de 0,22 μm e 25 mm de diâmetro (Filtrilo).

A concentração sorvida foi calculada usando a Equação (3.2):

$$C_{sorb} = (C_i - C_{eq}) \frac{V}{m}, \quad (3.2)$$

sendo V o volume de solução (L) e m a massa do sólido (kg). O procedimento é ilustrado na Figura 3.6.

Figura 3.6: Procedimento experimental realizado para a sorção de EPT em Fe-MCM-41 não-calcinada

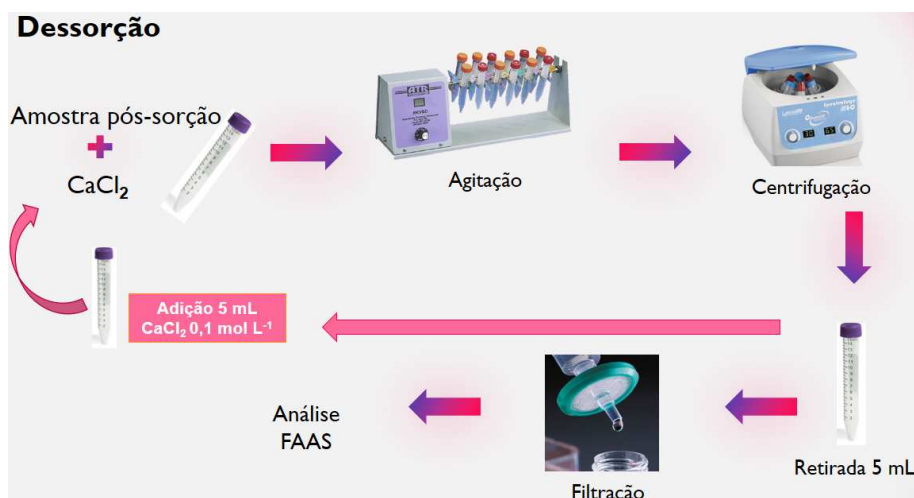


As amostras de maior concentração inicial da sorção (250 mg L^{-1}) foram separadas para o experimento de dessorção. A dessorção foi executada por diluição sequencial fracionada, e consistiu em 10 etapas. Em cada etapa, adicionou-se $5,0 \text{ mL}$ de solução de CaCl_2 (Vetec) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ às amostras, correspondendo a 50% do volume total, mantendo-as sob agitação. Em seguida as amostras foram centrifugadas, filtradas e uma alíquota de $5,0 \text{ mL}$ foi retirada para análise. A cada retirada, a alíquota foi substituída por $5,0 \text{ mL}$ de CaCl_2 para início da etapa seguinte. O processo foi repetido a cada 30 min. A concentração remanescente sorvida, ao final de cada etapa foi calculada de acordo com a Equação (3.3):

$$C_{\text{sorb},D(N)} = (C_{i,D(N-1)} - C_{i,D(N)} - C_{\text{eq},D(N)}) \frac{V}{m}, \quad (3.3)$$

na qual os termos $C_{i,D(N)} = 0,5C_{i,D(N-1)}$ e $C_{i,D(N-1)}$ representam as concentrações iniciais em solução de cada etapa N , e da etapa anterior $N - 1$, e $C_{\text{eq},D(N)}$ a concentração em equilíbrio de cada etapa. O procedimento é ilustrado na Figura 3.7.

Figura 3.7: Procedimento experimental realizado para dessorção de EPT da Fe-MCM-41 não-calcinada



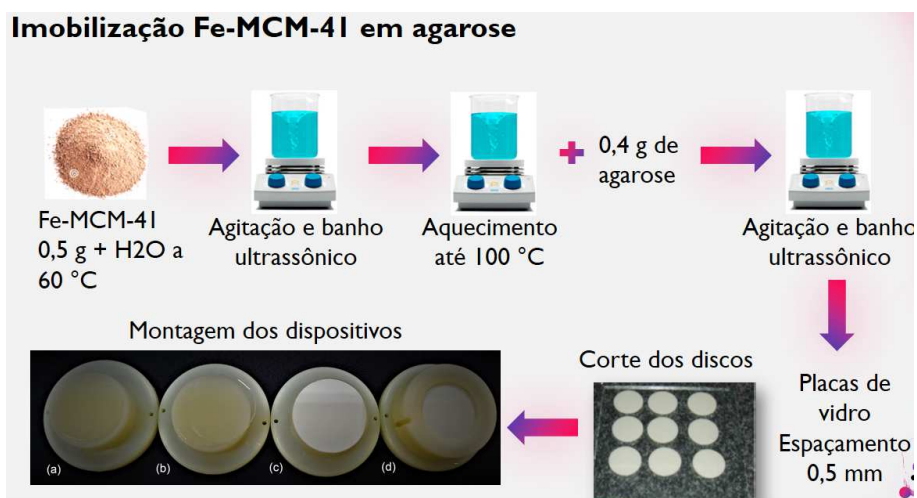
Todos os experimentos, tanto de sorção quanto de dessorção, foram realizados em batelada e em triplicata. A temperatura ambiente foi mantida constante no decorrer dos processos ($20\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$). A agitação utilizada foi do tipo *end-over-end* a 10 rpm, as amostras foram centrifugadas a 3000 rpm (2062 g) durante 3 min e a filtração foi realizada utilizando seringas de polipropileno e membranas de Nylon de $0,22\text{ }\mu\text{m}$. As análises das amostras foram efetuadas com espectrômetro de absorção atômica (Varian AA140) com fluxo de ar comprimido de $1,5\text{ L min}^{-1}$ e acetileno $2,5\text{ L min}^{-1}$, chama oxidante, corrente das lâmpadas de 5 mA, com comprimentos de onda de 372 nm para Fe, 279,5 nm para Mn, 327,4 nm para Cu, 283,3 nm para Pb, 232,0 nm para Ni, 328,1 nm para Ag, e 326,1 nm para Cd.

3.5 DGT

3.5.1 Imobilização da Fe-MCM-41 em agarose

Para obtenção da fase ligante a ser utilizada nos dispositivos DGT a Fe-MCM-41 foi imobilizada em agarose. Foram aquecidos 50 mL de água ultrapura até 60 °C e foi feita a adição vagarosamente de 0,5 g da Fe-MCM-41, utilizando um banho ultrassônico periodicamente para melhor dispersão das partículas. A temperatura da mistura foi elevada até aproximadamente 100 °C e adicionou-se lentamente 0,4 g de agarose (Sigma-Aldrich). A mistura foi colocada entre duas placas de vidro, previamente aquecidas a 100 °C , com espaçadores entre elas, para obtenção de géis com 0,5 mm de espessura. O conjunto foi resfriado em temperatura ambiente e os géis obtidos foram lavados com água ultrapura e, em seguida, cortados em círculos de 2,5 cm de diâmetro. Os discos foram hidratados por 24 h e a água foi trocada em seguida. O procedimento é ilustrado na Figura 3.8.

Figura 3.8: Procedimento experimental realizado para imobilização da Fe-MCM-41 não-calcinada em agarose



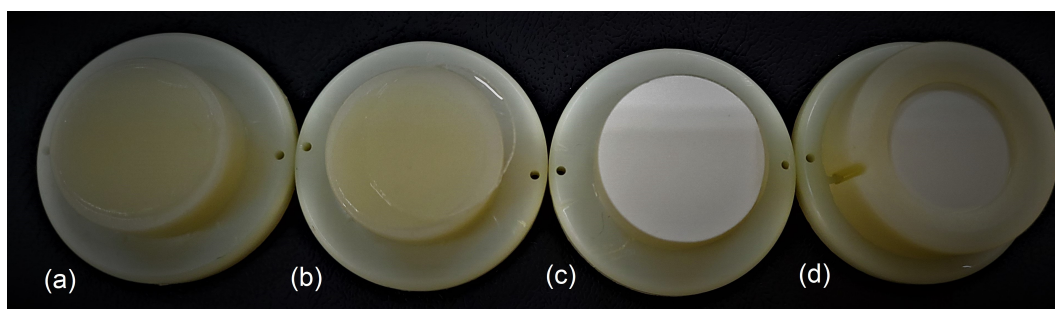
3.5.2 Obtenção do gel de agarose

O gel de agarose foi obtido aquecendo-se 50 mL de água ultrapura até aproximadamente 100 °C. Em seguida foram adicionados lentamente 0,75 g de agarose (Sigma-Aldrich) até completa dissolução. A mistura foi levada para as placas de vidro, previamente aquecidas, seguindo o mesmo procedimento aplicado na imobilização.

3.5.3 Montagem dos dispositivos

Os dispositivos DGT foram montados utilizando suportes, a fase ligante (Fe-MCM-41 + agarose) e a fase difusiva (discos de agarose + membrana protetora de acetato de celulose) como mostrado na Figura 3.9.

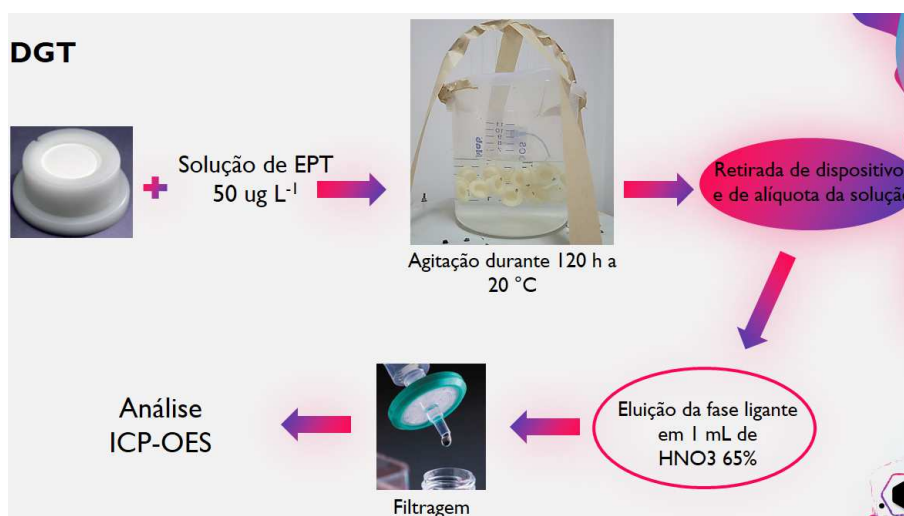
Figura 3.9: Etapas da montagem dos dispositivos DGT (a) fase de ligação, (b) fase difusiva, (c) membrana protetora, e (d) dispositivo completo



3.5.4 Aplicação dos dispositivos DGT para determinação dos coeficientes de difusão

Os dispositivos DGT previamente montados foram dispostos em 6 L de uma solução contendo os íons a serem estudados. A solução foi previamente preparada com concentração de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada íon, utilizando os sais: $\text{Ag}(\text{NO}_3)$ (Vetec), FeCl_3 (Sigma-Aldrich), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Biotec), $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Neon), $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Inlab), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Vetec) e $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Dinâmica). Os dispositivos foram mantidos em solução sob agitação (~ 200 rpm) com temperatura de $20 (\pm 1) ^\circ\text{C}$. Foram retirados três dispositivos em 7 tempos distintos (2, 4, 24, 48, 72, 96 e 120 h), bem como uma alíquota da solução em cada tempo. As fases ligantes (géis de Fe-MCM-41 + agarose) foram eluídas em 1 mL de HNO_3 65% ultrapuro (Merck) durante 30 min e em seguida foram adicionados 9 mL de H_2O ultrapuro. As amostras foram filtradas em membrana de $0,22 \mu\text{m}$ (Filtrilo) e analisadas por ICP-OES. O procedimento é ilustrado na Figura 3.10.

Figura 3.10: Procedimento experimental para a determinação dos coeficientes de difusão nos dispositivos DGT



4 Resultados e Discussão

4.1 Caracterização da lama de mineração

A técnica EDXRF foi utilizada para estimativa da concentração dos elementos majoritários na amostra de LM, para verificar sua viabilidade como fonte de Si e Fe importantes na síntese da Fe-MCM-41. As porcentagens dos elementos estão apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Porcentagem dos elementos majoritários na LM analisadas por EDXRF

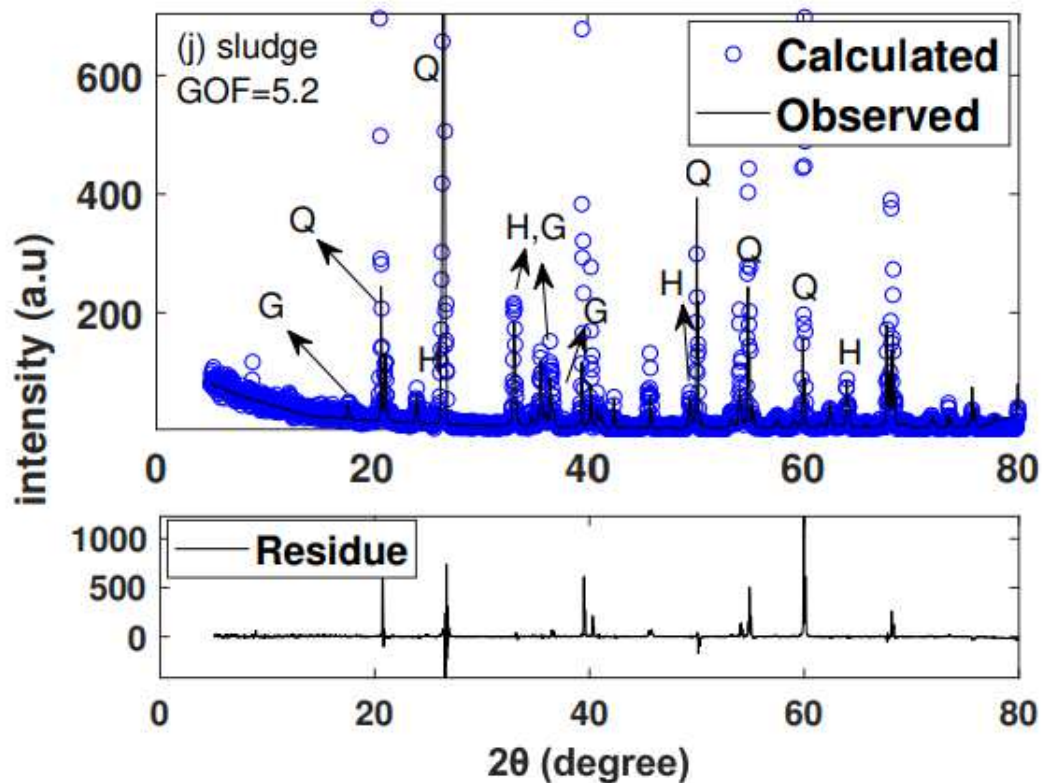
Elemento	% na LM
Fe	57,8
Si	34,5
Al	7,10
K	0,38
Mn	0,18
Outros	0,09

Fonte: Frachini et al. (2021)

Por se tratar de uma amostra proveniente de resíduo de mineração de ferro, Fe é o elemento majoritário encontrado na análise, compondo mais de 50% da amostra, fator determinante para sua utilização na síntese da Fe-MCM-41 e não apenas na MCM-41. O Si, principal componente desse tipo de material, também se encontra em grande proporção na amostra, representando 34,5%. A amostra é constituída basicamente de Fe e Si, representando 92,3% do total, viabilizando a síntese do material mesoporoso proposto.

As fases cristalinas predominantes na amostra de LM foram identificadas por difração de raios-X, aplicando o método de refinamento de Rietveld para os padrões de difração detalhado no trabalho de Frachini et al. (2021). O ferro encontra-se na LM como hematita (Fe_2O_3) e goethita (FeOOH), O silício está majoritariamente na forma de quartzo (SiO_2). Al e K podem estar presentes sob a forma de muscovita ($\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$). Porém, não foi possível ajustar adequadamente os picos referentes a esse mineral.

Figura 4.1: Difratograma de raios-X da LM aplicando o refinamento pelo método Rietveld (Q:Quartzo, H:Hematita, G:Goetita)



Fonte: Frachini et al. (2021)

4.2 Extração de Fe e Si da LM

Os 4 métodos de extração foram comparados em termos de eficiência e viabilidade do extrato para a síntese da Fe-MCM-41.

4.2.1 Extração 1

O objetivo da Extração 1 foi mobilizar os metais Fe e Al presentes em maior proporção na LM para a fase líquida, em meio ácido, e manter o Si na fase sólida, para possível utilização na síntese da MCM-41 e da Fe-MCM-41.

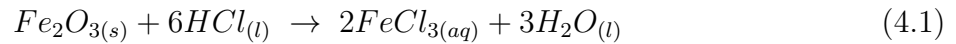
De acordo com os resultados de EDXRF após a extração ácida (Tabela 4.2), nota-se uma mudança nas proporções de Fe e Si em relação à LM original. É importante considerar que a técnica empregada determina as proporções individuais em relação à quantidade total de elementos na amostra. Portanto, após o procedimento de extração, houve diminuição na

proporção de certos elementos, e conseqüentemente, aumento para outros.

Tabela 4.2: Proporção de elementos majoritários na fase sólida da amostra após a Extração 1, analisados por EDXRF

Elemento	%
Si	49,2
Fe	42,5
Al	7,00
Outros	1,30

A extração do Fe com HCl a partir do Fe_2O_3 no sólido, formando $FeCl_3$ solúvel, que se mantém na fase líquida, é descrita na Equação (4.1):



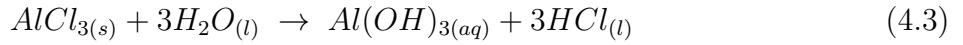
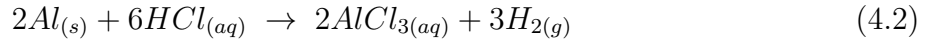
A amostra continha inicialmente 57,8% de Fe (Tabela 4.1). Após a extração, a proporção caiu para 42,5% (Tabela 4.2), indicando sua mobilização para a fase líquida. Contudo, a quantidade de Fe permaneceu elevada na fase sólida, indicando uma possível ineficiência no processo extrativo. A repetição do procedimento seria necessária, com subseqüentes adições de HCl ao sólido remanescente, tornando o processo mais lento e custoso. No caso do Si, o contrário é observado. Há um aumento na proporção de 34,5% de Si na LM original para 49,2% após a extração. Esse aumento deve-se à saída de outros elementos para a fase líquida, diminuindo suas proporções na fase sólida e, conseqüentemente, aumentando a proporção de Si, menos extraído no processo, como é possível observar nos resultados da Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Concentração de elementos majoritários na fase líquida após a Extração 1, analisados por ICP-OES

Elemento	Concentração ($mg L^{-1}$)
Si	340
Fe	4400
Al	120

Embora não seja o foco deste estudo, o Al também foi extraído em quantidade significativa para a fase líquida. Não foi possível determinar o arranjo estrutural do elemento por DRX, mas há evidências de sua presença sob a forma de muscovita, como descrito anteriormente. É possível que o mecanismo de extração em meio ácido de Al ocorra de acordo com a

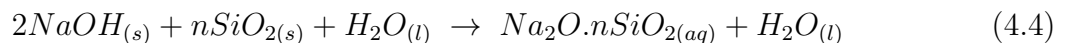
Equação (4.2), com provável origem do $Al_{(s)}$ no mineral muscovita ($KAl_2Si_3AlO_{10}(OH,F)_2$) resultando em $AlCl_3$ na fase líquida. Um processo de hidrólise também pode ocorrer, produzindo $Al(OH)_3$ na Equação (4.3). No entanto, a elevada concentração de HCl pode levar à solubilização de íons Al^{3+} .



A Extração 1 provou não ser tão eficiente, porque quantidades significativas de Fe e Al permaneceram no sólido, quando apenas Si era esperado no sólido para utilização na síntese da MCM-41 e Fe-MCM-41. Considerando que após a extração o Si se encontra na fase sólida, e que para a síntese do material normalmente se utiliza reagentes líquidos (como TEOS e Na_2SiO_4), após a realização de alguns testes, utilizando o sólido obtido na tentativa de síntese do material proposto, verificou-se a inviabilidade da síntese a partir do sólido. Portanto, além da repetição da primeira etapa do processo para maior extração de Fe e Al, é necessário incluir uma etapa no procedimento para a solubilização do Si e obtenção de silicatos solúveis, fazendo com que este processo extrativo não seja tão viável quanto outros procedimentos propostos a seguir.

4.2.2 Extração 2

A fusão alcalina empregada na Extração 2 solubilizou quase completamente o sólido proveniente da LM, inviabilizando a análise da fase sólida por EDXRF. Normalmente, para obtenção de silicatos solúveis a partir da areia, cuja fonte de Si é similar à da LM (SiO_2), utiliza-se Na_2CO_3 como principal fonte de Na, em temperaturas próximas a 1600 K. A quantidade de Na é importante, porque quando é elevada ($Na:Si \approx 3,2$ a $4,1$), favorece a formação de silicatos solúveis em H_2O (HOUSECROFT; SHARPE, 2013). Na Extração 2, o método empregado baseado em Li et al. (2012), utiliza $NaOH$ e $NaNO_3$ como fontes de Na e, considerando a soma das proporções de ambos ($1LM:2,2NaOH:1NaNO_3$), o total $3,2Na:1LM$, é suficiente para a obtenção de um silicato solúvel em H_2O , de acordo com a Equação (4.4):



A partir da fusão, é possível formar nitratos de ferro pela reação dos óxidos de Fe da LM com o nitrato proveniente do $NaNO_3$. Com a adição de água ao final do processo ocorre a solubilização do sal, transferindo íons Fe para a fase líquida. A Tabela 4.4 mostra as quantidades de Si, Fe e Al extraídas neste processo em dias consecutivos.

O extrato obtido pela Extração 2 é viável para a síntese da Fe-MCM-41, por conter Si

em grande quantidade além de Fe, podendo ser empregado como fonte dos dois elementos simultaneamente, evitando o uso de dois tipos de reagentes, como na síntese convencional desse material.

Tabela 4.4: Quantificação dos elementos majoritários (g L^{-1}) por ICP-OES após a Extração 2, repetida por 5 dias consecutivos em duplicata (I e II).

Dia	Si			Fe			Al		
	I	II	Média	I	II	Média	I	II	Média
1	22,0	22,8	22,4	1,34	1,50	1,42	0,801	0,620	0,711
2	21,7	22,5	22,1	1,38	1,65	1,52	0,718	0,536	0,627
3	17,3	25,5	21,4	0,628	2,82	1,72	0,515	0,907	0,711
4	23,0	30,2	26,6	2,48	3,28	2,88	0,648	0,746	0,697
5	30,5	30,5	30,5	3,13	3,16	3,15	0,717	0,776	0,745

4.2.3 Extração 3

A Extração 3 foi realizada em duas etapas, com o objetivo de separar primeiramente as espécies de Fe e Al a partir do sólido contendo Si e, em seguida, solubilizar a sílica para obtenção de um silicato solúvel a ser aplicado na síntese da MCM-41. Além da obtenção da MCM-41, o extrato possibilita a síntese da Fe-MCM-41, utilizando o Fe extraído na primeira etapa. A Tabela 4.5 apresenta a concentração de Fe e Al após a primeira etapa de extração em meio ácido, similar à realizada na Extração 1. Fe foi extraído em concentrações superiores em relação ao Al e, quando comparadas as médias, a quantidade de Al extraída representa cerca de 1,4% em relação à de Fe, valores estes condizentes com as quantidades iniciais na LM.

Tabela 4.5: Concentração dos elementos majoritários da fase líquida após a primeira etapa da Extração 3, em meio ácido, obtida por ICP-OES (g L^{-1}) em duplicata (I e II)

Elemento	I	II	Média
Fe	43,3	36,0	39,7
Al	0,685	0,440	0,563

A Tabela 4.6 mostra a porcentagem dos elementos majoritários na fase sólida após extração ácida, determinada por EDXRF.

Tabela 4.6: Porcentagem de elementos majoritários na fase sólida da amostra após a extração ácida, analisados por EDXRF, em triplicata (I, II e III)

Elemento	I	II	III	Média
Si	89,5	80,1	83,6	84,4
Fe	7,20	16,8	13,0	12,3

O sólido remanescente contendo Si foi tratado em meio alcalino, com excesso de Na e pela mesma reação da Extração 2 na Equação (4.4). O procedimento foi realizado em triplicata para verificação da reprodutibilidade inter-amostral, sucessivamente durante dez dias, devido à presença de grande quantidade de sólido remanescente na amostra da etapa anterior. A repetição do processo foi viável devido ao uso de reagentes acessíveis como NaOH e NaNO₃, em um procedimento relativamente simples. Foi possível uma extração superior dos elementos a partir de uma mesma massa de LM, levando a um maior reaproveitamento.

De acordo com o esperado, ocorreu uma diminuição da massa do sólido ao longo dos dias, proporcional à quantidade extraída de Si, que permaneceu praticamente constante. Mesmo no último dia, obteve-se quantidades significativas de Si, indicando a possibilidade de continuidade do processo de extração a partir de uma mesma amostra. Ao longo dos dias observou-se uma extração mais pronunciada em algumas réplicas, que pode ser justificada por variações da temperatura utilizada e pelo uso de diferentes equipamentos para o procedimento, cada qual com oscilações na estabilização da temperatura.

Tabela 4.7: Massa média após cada dia de extração consecutiva e concentração de Si na fase líquida após a Extração 3 em meio alcalino, obtida por ICP-OES (g L⁻¹). I, II e III representam as réplicas das amostras extraídas

Dias	I	II	III	Média	Massa média (g)
1	5,58	8,05	22,5	12,0	19,5
2	6,91	3,70	6,67	5,76	17,3
3	2,75	5,79	6,37	4,97	16,3
4	7,48	4,54	4,24	5,42	13,7
5	13,0	16,7	6,46	12,1	12,4
6	11,3	10,2	2,02	7,82	11,3
7	5,70	3,81	4,46	4,66	9,55
8	2,22	7,98	2,44	4,21	8,55
9	3,53	2,12	2,68	2,78	8,24
10	0,716	1,88	2,37	1,66	6,30

4.2.4 Extração 4

O método de extração consiste em um processo inteiramente em meio alcalino e, diferentemente da Extração 2 também realizada nesse meio, ocorre sem a fusão da LM e em meio aquoso. Consequentemente, os resultados, em comparação à Extração 2, demonstram menor extração de Si, mesmo utilizando uma massa 3 vezes maior de LM. A Tabela 4.8 apresenta as concentrações de Si e Al extraídas. A concentração de Al extraída foi similar, mas não comparável, devido à quantidade de LM utilizada no procedimento ser muito maior. A concentração precisaria ser, portanto, 3 vezes maior para comparação. O Fe não foi extraído, por estar na forma de óxidos básicos (Fe_2O_3) na LM, não anfóteros, reagindo apenas com ácidos (RAYNER-CANHAM; OVERTON, 2015).

Tabela 4.8: Concentração (mg L^{-1}) de Si e Al na fase líquida após a Extração 4, obtida por ICP-OES, em duplicatas I e II

Elemento	I	II	Média
Si	954	878	916
Al	560	500	530

4.2.5 Considerações sobre as Extrações realizadas

Os resultados prévios das quatro extrações realizadas foram úteis para a escolha do procedimento de Extração mais eficiente e viável. O fato da Extração 2 ter resultado em uma quantidade elementar extraída mais significativa e, além disso, de ambos os elementos Fe e Si, necessários para a preparação do novo material, permanecerem na fase líquida, viabiliza a síntese de Fe-MCM-41 em um processo simplificado, eliminando etapas e diminuindo a quantidade de reagentes necessários. Portanto, a Extração 2 foi a escolhida para a síntese do material mesoporoso.

4.3 Síntese e caracterização da Fe-MCM-41

Inicialmente, foram realizadas sínteses de materiais com diferentes razões molares $[\text{CTAB}]/[\text{Si}]$, para determinação da condição de síntese para a obtenção da melhor estrutura do material e melhor desempenho, com a atenção dirigida ao objetivo proposto de utilização em sorção de contaminantes metálicos. A razão molar $[\text{Si}]/[\text{Fe}] = 4$, obtida a partir do extrato proveniente da Extração 2, foi aplicada em todas as sínteses da Fe-MCM-41.

4.3.1 Análise por difração de raios X

Para verificar a formação da estrutura tipo MCM-41, utilizou-se as análises por difração de raios X, realizada para a Fe-MCM-41 calcinada e não-calcinada. A presença dos planos de difração (100), (110) e (200), em baixo ângulo com 2θ de $1,6^\circ$ a 10° nos difratogramas da Figura 4.2, pode ser atribuída a uma estrutura em rede, com arranjo hexagonal de poros, característica desse tipo de material (YANG et al., 2015; MISRAN et al., 2007).

A intensidade dos picos observados nos difratogramas é proporcional à quantidade de poros arranjados de forma hexagonal presentes no material. Materiais com maior quantidade de poros hexagonais podem apresentar até 7 picos de difração, enquanto aqueles com um número menor, normalmente apresentam 3 ou 4 picos (GONZÁLEZ-CORTÉS; IMBERT, 2018). Reflexões em (210) não são observadas porque, como mostrado na Figura 4.3, há um distanciamento interplanar muito discreto, observado apenas em materiais de maior organização e maior quantidade de poros arranjados de forma hexagonal. Considerando o reaproveitamento de resíduo de mineração, o material sintetizado poderá apresentar menor número de poros e organização não tão definida quanto um material sintetizado com o precursor padrão (TEOS) e pelos métodos tradicionais de síntese, como em Samanta et al. (2003). Isso pode ocorrer devido à presença do Fe incorporado em grande quantidade na estrutura, podendo causar uma desordem estrutural maior (SZEGEDI et al., 2004).

Comparando-se as amostras não-calcinadas com as calcinadas, nota-se uma mudança dos picos para maiores ângulos, provavelmente devido à contração induzida termicamente, proveniente da condensação dos grupos silanóis (BEZERRA et al., 2019). Além disso, os planos de difração característicos, referentes às posições dos picos nos difratogramas de raios-X, possibilitam o cálculo dos parâmetros estruturais do material (Tabela 4.9), e distâncias interplanares (d) pela Equação (3.1) de Bragg.

Para cada plano de difração utiliza-se uma equação, com base nas posições dos planos em relação aos poros e paredes do material, em sua geometria hexagonal, na espessura das paredes (t) e no parâmetro de arranjo hexagonal (a_H) obtido pela Equação (4.5). A Figura 4.4 mostra como tais parâmetros estão dispostos na geometria da estrutura do material.

$$a_H = D_p + t, \quad (4.5)$$

sendo D_p o diâmetro de poro. Os planos de difração, bem como as distâncias interplanares, estão ilustrados na Figura 4.3. A distância interplanar d para os planos (100), (110), (200) e (210) pode ser calculada pelas Equações (4.6), (4.7), (4.8) e (4.9), respectivamente. As distâncias relativas a (100) foram comparadas com os valores teóricos para a estrutura hexagonal [1,73 para (100)/(110) e 2,00 para (100)/(200) de Cardoso, Silva e Zapelini (2018)],

mostrados na Tabela 4.9. Foi possível comprovar a formação da MCM-41 praticamente em todas as amostras, exceto para a amostra 0,05.

Figura 4.2: Difratoogramas de raios-X das amostras de Fe-MCM-41 não-calcinadas e calcinadas sintetizadas com diferentes proporções [CTAB]/[Si]. (a) 0,05; (b) 0,10; (c) 0,15; (d) 0,20; (e) 0,30; (f) 0,40. NC: não-calcinada, C: calcinada

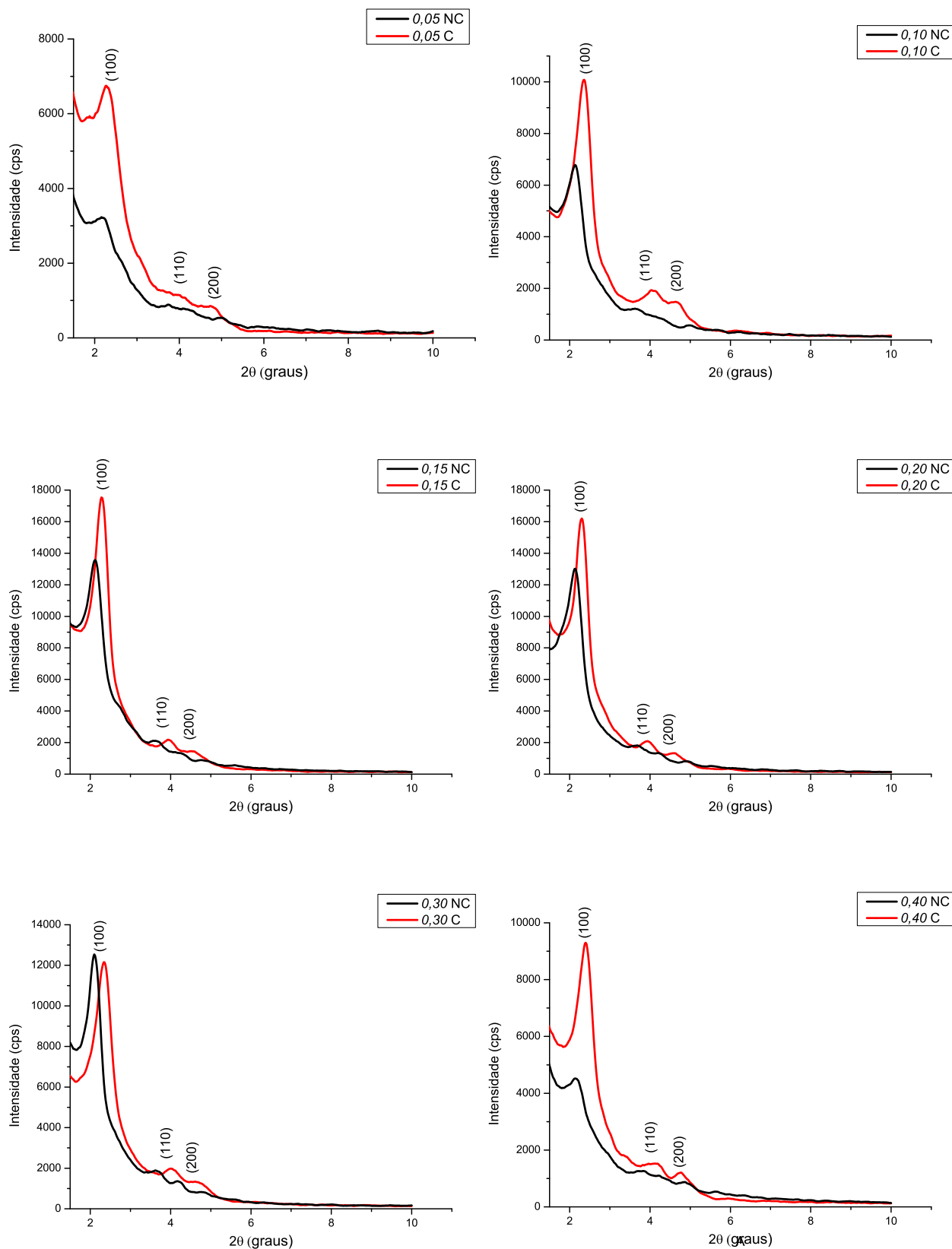
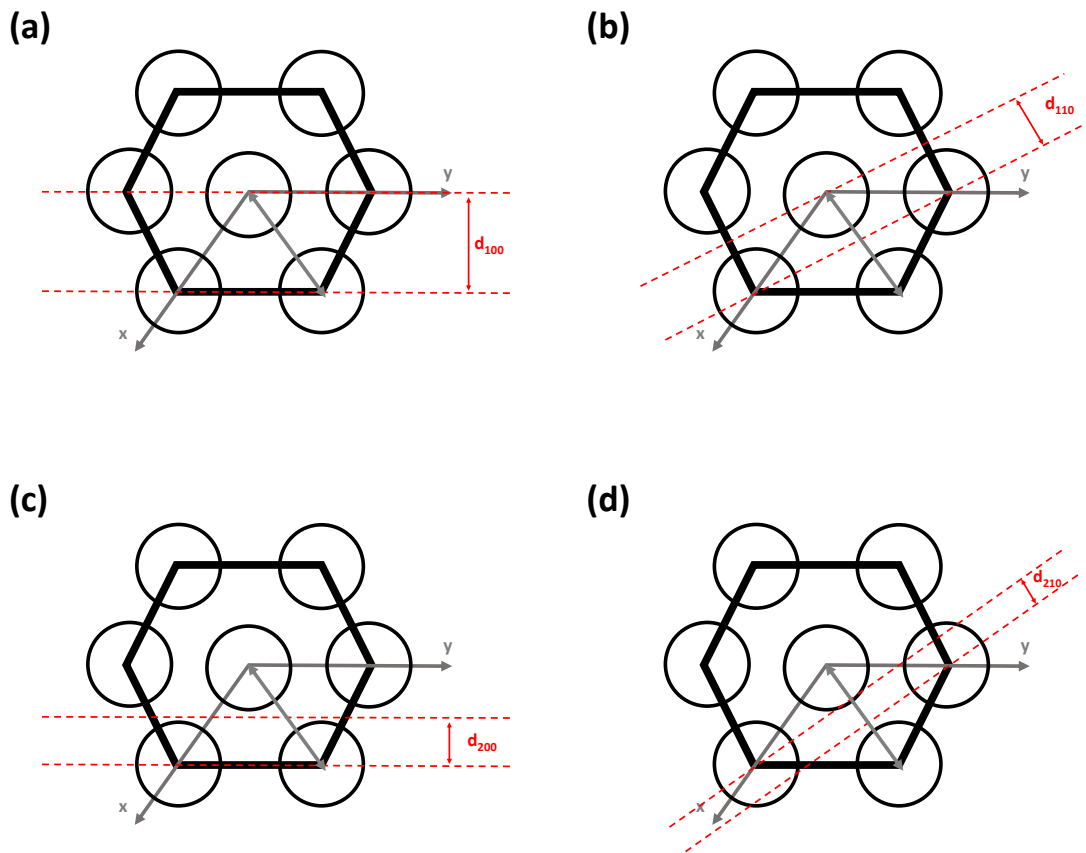
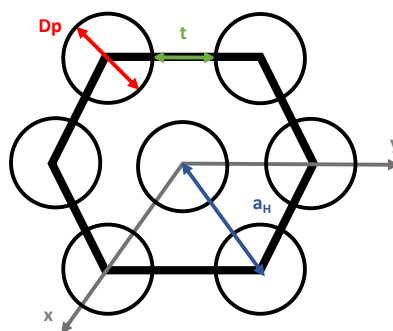


Figura 4.3: Estrutura hexagonal da MCM-41 com indicação do distanciamento interplanar e dos planos de difração (a) (100), (b) (110), (c) (200) e (d) (210)



Fonte: adaptado de González-Cortés e Imbert (2018)

Figura 4.4: Estrutura hexagonal da MCM-41 com indicação dos parâmetros estruturais



Fonte: adaptado de González-Cortés e Imbert (2018)

Tabela 4.9: Parâmetros estruturais obtidos por difratometria de raios-X das amostras sintetizadas com diferentes proporções [CTAB]/[Si]. NC: não-calcinada, C: calcinada

Amostra	Posição (2θ)			d (nm)			d/d'	
	(100)	(110)	(200)	(100)	(110)	(200)	(100)/(110) ^a	(100)/(200) ^b
0,05 NC	2,18	-	-	4,05	-	-	-	-
0,10 NC	2,20	3,66	4,26	4,02	2,41	2,07	1,66	1,94
0,15 NC	2,12	3,64	4,26	4,17	2,43	2,07	1,72	2,01
0,20 NC	2,16	3,66	4,32	4,09	2,41	2,05	1,69	2,00
0,30 NC	2,14	3,72	4,16	4,13	2,38	2,12	1,74	1,94
0,40 NC	2,22	-	-	3,98	-	-	-	-
0,05 C	2,28	-	-	3,88	-	-	-	-
0,10 C	2,36	4,12	4,72	3,74	2,14	1,87	1,75	2,00
0,15 C	2,30	4,00	4,60	3,84	2,21	1,92	1,74	2,00
0,20 C	2,30	3,92	4,64	3,84	2,25	1,90	1,70	2,02
0,30 C	2,34	4,08	4,86	3,78	2,17	1,82	1,74	2,08
0,40 C	2,44	4,18	4,82	3,62	2,11	1,83	1,71	1,97

Valor teórico ^a 1,73 ^b 2,00 (CARDOSO; SILVA; ZAPELINI, 2018); - não determinado)

$$a_H = \frac{2d_{(100)}}{\sqrt{3}} \quad (4.6)$$

$$d_{(110)} = \frac{a_H}{2} = \frac{d_{(100)}}{\sqrt{3}} \quad (4.7)$$

$$d_{(200)} = 0,5d_{(100)} \quad (4.8)$$

$$d_{(210)} = \frac{a_H}{3} = \frac{2d_{(100)}}{3\sqrt{3}} \quad (4.9)$$

À medida que a quantidade de CTAB usado na preparação foi aumentando, observou-se a formação de sílicas com estrutura MCM-41, a partir da amostra 0,10. Utilizando-se razões molares menores, a concentração do líquido iônico pode ser menor que a concentração micelar crítica, dificultando a formação de uma estrutura mais ordenada para o material (YANG et al., 2015).

A estabilidade da amostra 0,20 em água foi testada, considerando o melhor resultado de DRX para a estrutura. Após 24 h em água ultrapura, a amostra foi analisada novamente e o difratograma (Figura 4.5) mostrou uma perda na organização hexagonal da sílica, devido à ausência de um dos picos de difração, em relação ao material antes do experimento, além da diminuição na intensidade do pico mais intenso. O resultado indica que 24 h pode ser um tempo muito longo para a realização dos ensaios de sorção, devido ao risco de perda da

estabilidade estrutural do material. A água pode induzir a uma quebra das ligações siloxano, causando a dissociação das ligações $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ e a ocorrência da formação de ligações $\equiv\text{Si-OH}$, levando a um colapso parcial na estrutura dos poros do material (CARROTT et al., 1999; BEZERRA et al., 2019).

Portanto, os ensaios de sorção, cujos resultados serão discutidos ao longo do estudo, foram realizados durante o período de 4 horas, compatível com o descrito para Fe-MCM-41 similares na literatura (PARIDA; DASH, 2010; WANTALA et al., 2010). A Figura 4.6 apresenta o difratograma, referente às amostras analisadas antes e após o período do experimento de sorção. Ambas apresentam os picos característicos do material, presentes nas análises antes do experimento, provando a estabilidade do material no tempo estabelecido.

Figura 4.5: Difratogramas de raios-X das amostras 0,20 calcinada antes e após 24 h em água ultrapura

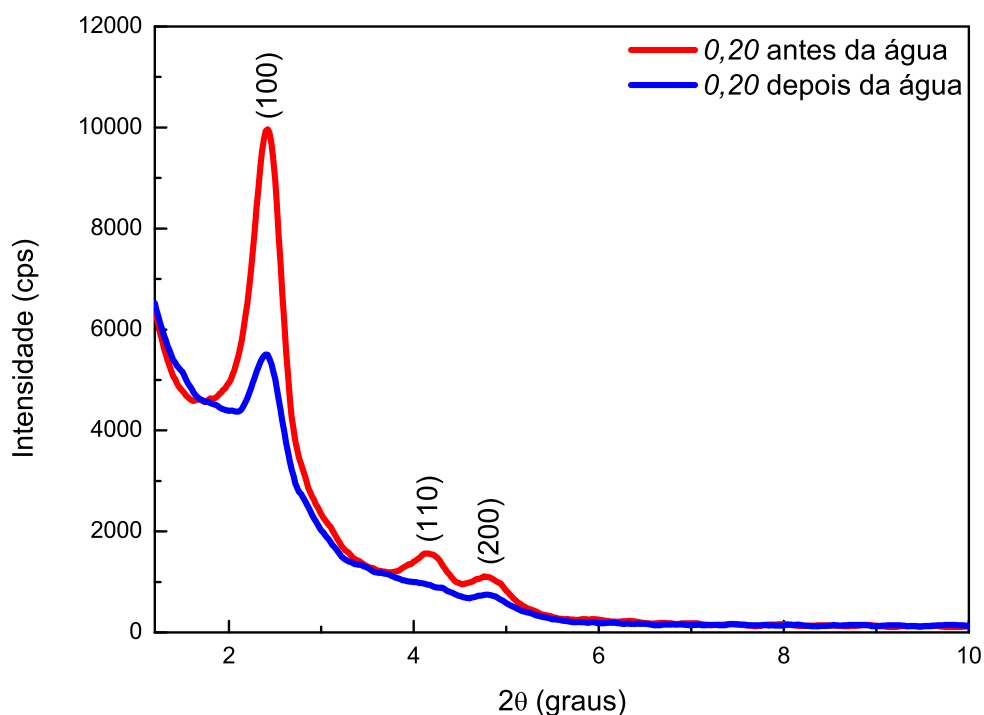
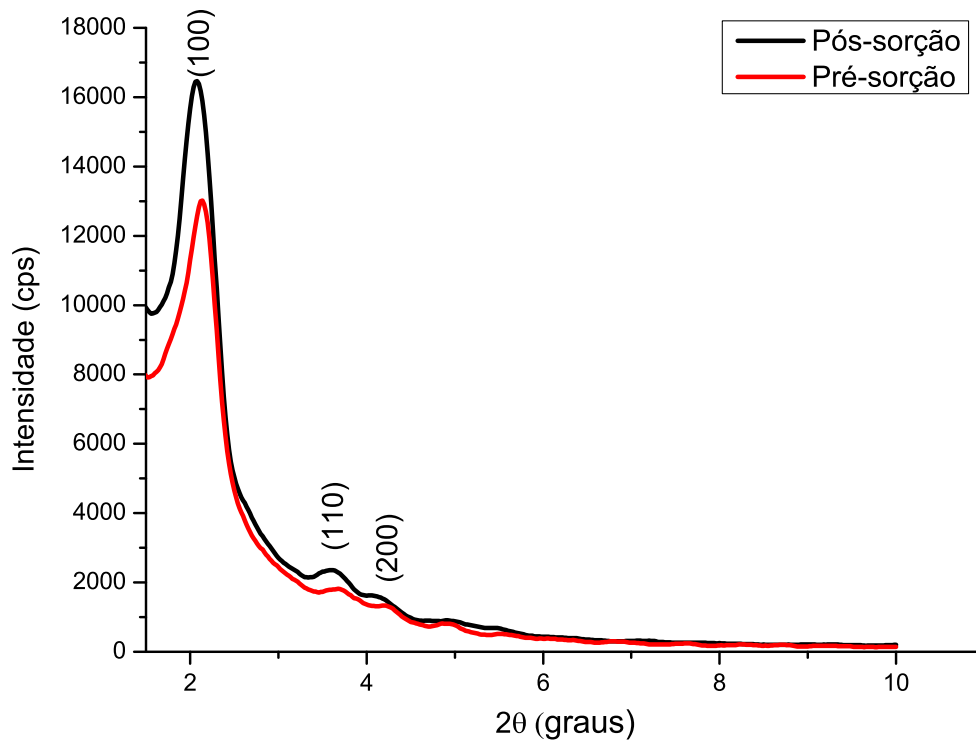
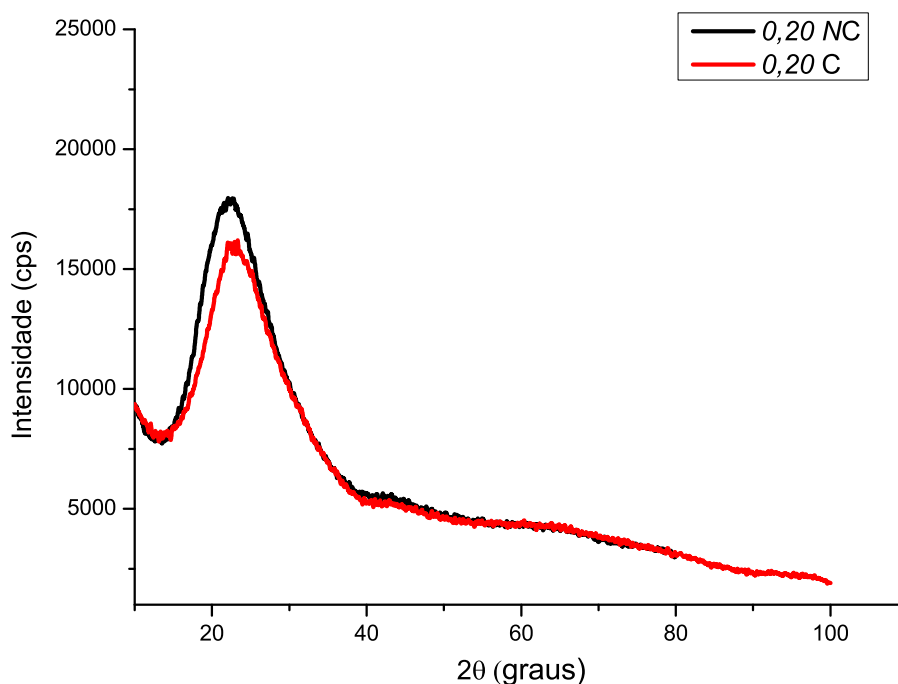


Figura 4.6: Difratogramas de raios-X das amostras 0,20 não-calcinadas antes e após 4 h do experimento de sorção



Também foram realizadas as análises de DRX em ângulos maiores, para verificação da presença de outras fases no material, além das de sílica. Os difratogramas obtidos para as amostras calcinada e não-calcinada são mostrados na Figura 4.7. Os difratogramas de ambas as amostras apresentam um amplo pico de difração centralizado em $22,7^\circ$, com valores de 2θ de $15,0^\circ$ a $35,5^\circ$, característica de estrutura amorfa de sílica da MCM-41 (HEGAZY; ELMORSI; EBEID, 2015; SILVA et al., 2018; WANG et al., 2018).

Figura 4.7: Difratomogramas de raios-X das amostras 0,20 com 2θ de 10 a 100°

4.3.2 Análise por fisissorção de N₂ a 77 K

A análise por fisissorção de N₂, para as amostras calcinadas foi importante para determinar as áreas superficiais bem como os diâmetros de poros dos materiais obtidos. Essas informações são relevantes para comparação entre os 6 materiais distintos, na determinação do melhor entre eles e também para assegurar que a Fe-MCM-41 obtida pode ser utilizada para as diversas aplicações que o material pode ser empregado, além dos estudos de sorção de EPT.

A Figura 4.8 mostra as isotermas de adsorção/dessorção de N₂, todas do tipo IV, apresentando uma inflexão, seguida de um patamar, característica do preenchimento dos mesoporos. Quanto maior a nitidez da inflexão, maior a uniformidade na distribuição dos poros, evidenciada pelo gráfico de distribuição de poros mostrado na Figura 4.9. Para este material, em baixas pressões relativas, P/P_0 resulta da adsorção de N₂ nas paredes dos mesoporos em monocamadas (CHEN; LI; DAVIS, 1993).

Figura 4.8: Isotermas de fisissorção de N_2 sobre as amostras de Fe-MCM-41 calcinadas, com diferentes razões molares $[CTAB]/[Si]$

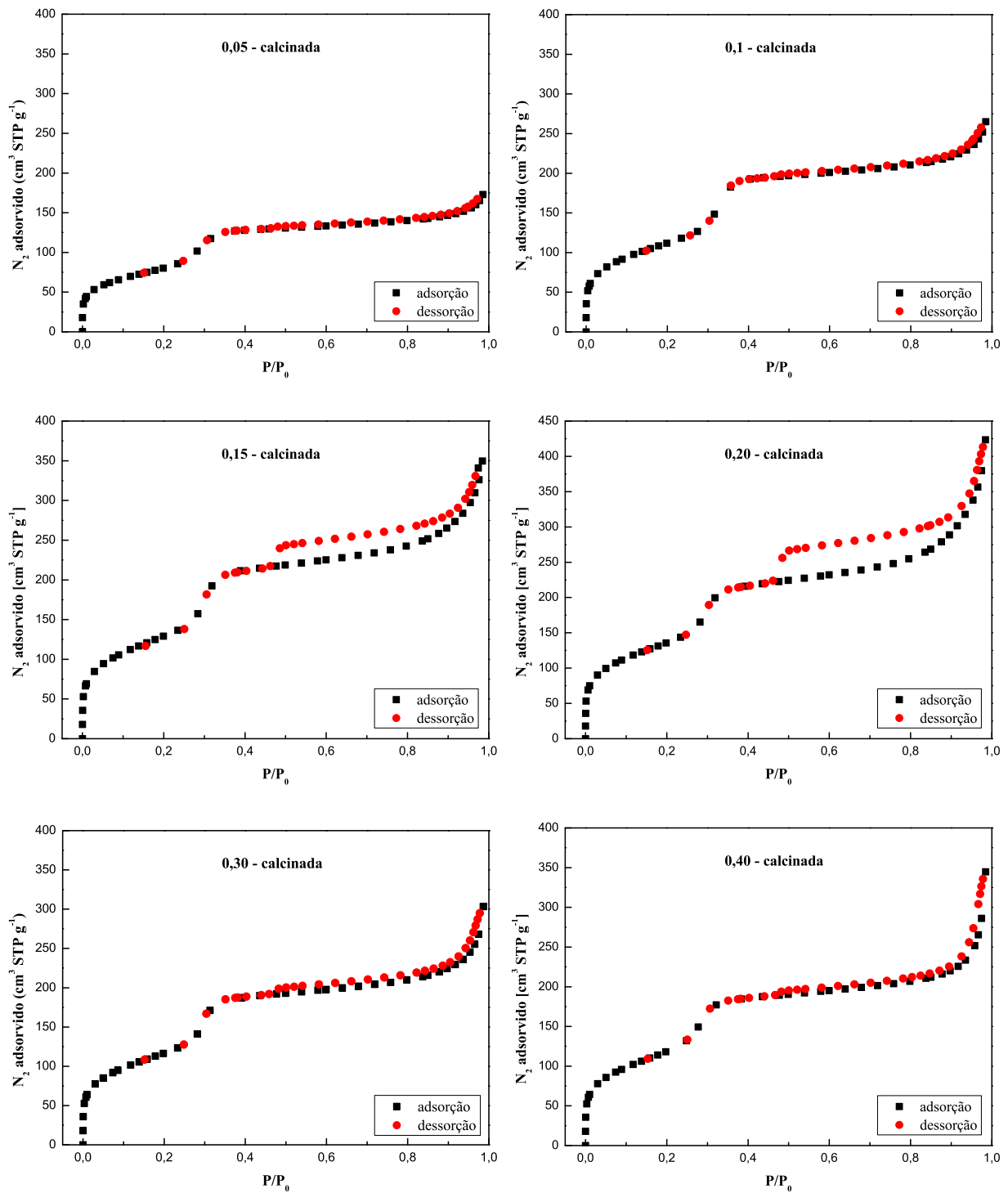
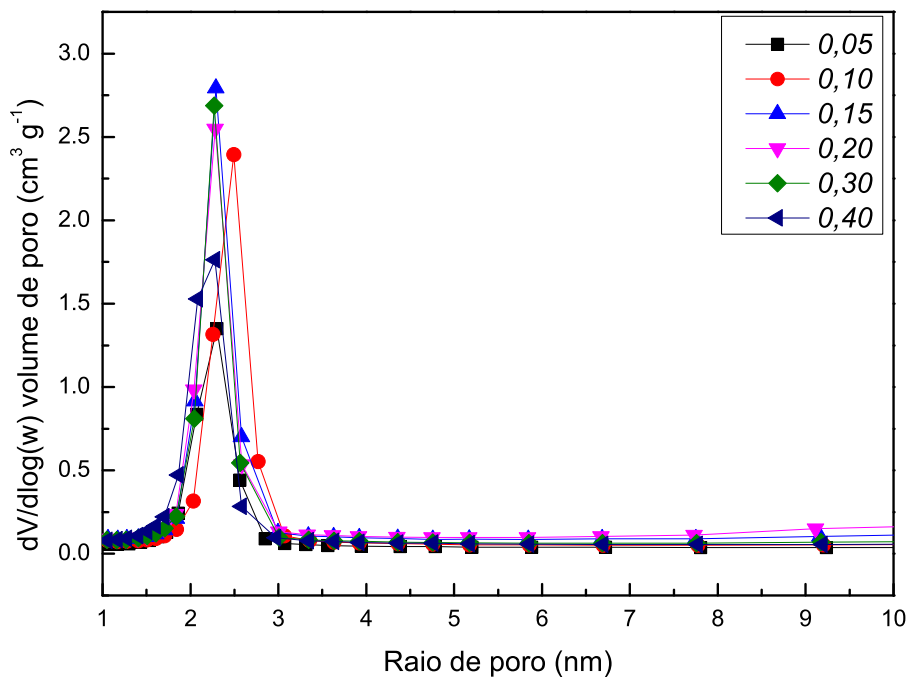


Figura 4.9: Distribuição de tamanho de poros para as amostras de Fe-MCM-41 calcinadas, com diferentes razões molares [CTAB]/[Si]



Para os materiais *0,15*, *0,20* e *0,40* observa-se maior diâmetro de poros sendo que *0,15* e *0,20* apresentaram maiores áreas superficiais, em comparação aos demais materiais (Tabela 4.10), o que está em conformidade com a análise de DRX, provavelmente pela maior organização dos mesoporos. De acordo com Zapelini et al. (2020) um aumento na concentração de CTAB durante a síntese leva à obtenção de materiais com maior irregularidade, devido à adesão entre as micelas formadas a partir de altas concentrações do surfactante, gerando um aglomerado ou lamelas de surfactante. A presença de mais micelas em maiores concentrações de surfactante irá confinar os precursores coloidais de sílica, impedindo seu crescimento. Quando as partículas são menores, é provável que sua área externa específica seja maior. Uma diminuição da área externa específica pode ter ocorrido, pensando-se no processo inverso: partículas maiores e áreas menores. Ao aumentar a concentração de CTAB na síntese das amostras *0,30* e *0,40*, ocorre uma diminuição na área superficial em relação à tendência observada para esse parâmetro na sequência das amostras até a *0,20*.

Tabela 4.10: Parâmetros texturais obtidos por fisissorção de N₂ a 77 K das amostras sintetizadas com diferentes proporções [CTAB]/[Si]; S_{BET} - área superficial por BET, S_{Ext} - área superficial externa, d_{pore} - diâmetro de poro

Amostra	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	S _{Ext} (m ² g ⁻¹) ^a	% d _{pore} (nm) ^b
0,05	291,5	38,2	2,93
0,10	407,8	53,9	3,43
0,15	471,2	97,8	4,01
0,20	494,0	131,6	4,92
0,30	424,4	81,9	3,96
0,40	431,9	65,8	4,59

(^a) Calculado pelo método t-plot (^b) Calculado pelo método BJH

Szegedi et al. (2004) realizaram a caracterização de amostras com diferentes razões molares, sendo a menor delas com [Si]/[Fe]= 10,0 e a maior com 93,7, com áreas superficiais para estes dois extremos de 770 e 1497 m² g⁻¹. A tendência geral observada foi de um aumento na área de acordo com a diminuição na quantidade de Fe utilizada na síntese. Isso se justifica porque uma maior quantidade de Fe na estrutura tende a aumentar o distanciamento interplanar d_{100} devido à maior distância de ligação Fe–O comparada a Si–O. Estes autores observaram também a diminuição na ordenação dos mesoporos com o aumento da quantidade de Fe na estrutura, estabelecendo consequências diretas nas características estruturais devido ao aumento na quantidade de ferro incorporada ao material. Os resultados citados apontam áreas superficiais específicas superiores, porém comparáveis em alguns casos às encontradas para os materiais deste estudo, embora Szegedi et al. (2004) tenham empregado menores quantidades de Fe na síntese.

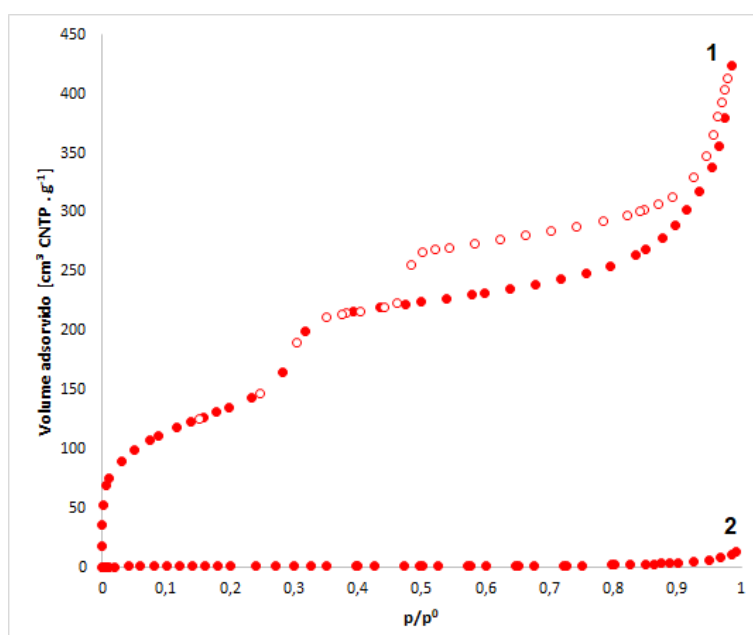
Materiais de diferentes ordenações, um material amorfo com área superficial de 176 m² g⁻¹ utilizando a razão molar de [Si]/[Fe]= 5,0 e um material ordenado utilizando razão de 10,0, com área superficial superior (464 m² g⁻¹), têm sido obtidos por Samanta et al. (2003). Em nosso estudo, o uso de uma quantidade de Fe maior na síntese ([Si]/[Fe]= 4,0), que teoricamente causaria uma diminuição da regularidade do material, produziu um material ordenado e com área superficial específica superior ao de Samanta et al. (2003), demonstrando portanto a eficácia do reaproveitamento do resíduo na síntese da Fe-MCM-41.

Foi observado um aumento na área superficial BET com o aumento na quantidade de CTAB até a amostra 0,20, o que pode estar relacionado ao aumento do diâmetro dos mesoporos, também observado. Da mesma forma, o aumento na área superficial externa pode estar relacionado à diminuição no diâmetro das partículas. Os diâmetros de poro variaram de 2,93 a 4,59 nm, sendo comparáveis, ou mesmo superiores, aos obtidos na literatura (DENG

et al., 2020; SZEGEDI et al., 2004; SAMANTA et al., 2003).

A análise também foi realizada para a Fe-MCM-41, 0,2 não-calcinada, as isotermas obtidas, tanto para Fe-MCM-41 0,2 calcinada quanto para a não-calcinada estão mostradas na Figura 4.10. Para a amostra não-calcinada (2) não foi obtida a isoterma de dessorção pois não há a necessidade de avaliação da porosidade do material, porque seus poros estão obstruídos pelas moléculas de surfactante. A área superficial obtida para a amostra não-calcinada foi de $5,7 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$, extremamente baixa quando comparada à amostra calcinada, por influência da oclusão dos poros do material pelo CTAB.

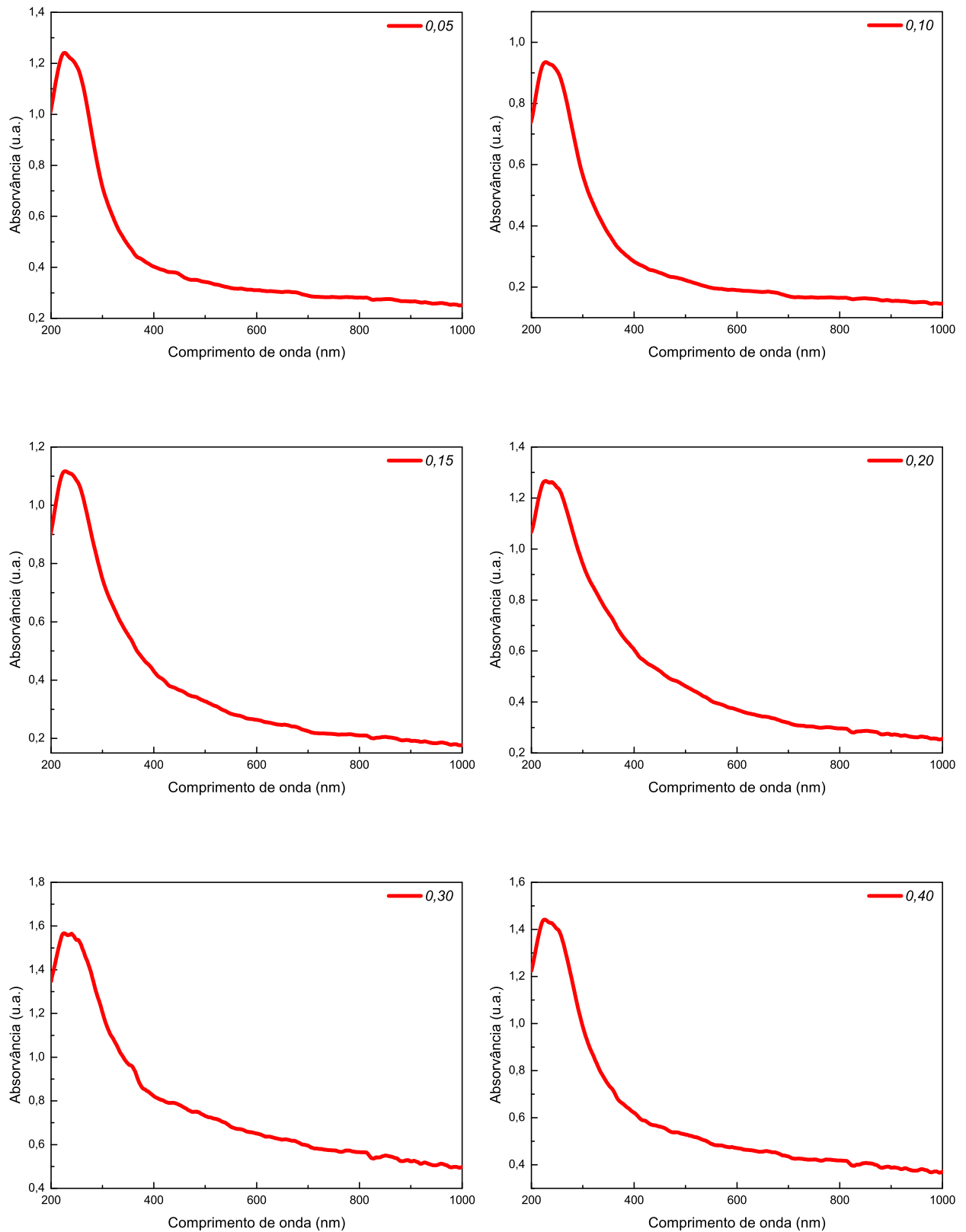
Figura 4.10: Isotermas de fisissorção de N_2 sobre as amostras de Fe-MCM-41 0,20 calcinada (1) e não-calcinada (2)



4.3.3 Espectroscopia no UV-vis

A espectroscopia de reflectância difusa no UV-Vis foi usada para comprovação da incorporação do Fe^{3+} nos materiais mesoporosos sintetizados, bem como para caracterização da natureza de coordenação do íon metálico em questão. Os espectros obtidos para as amostras de Fe-MCM-41 calcinadas são mostrados na Figura 4.11. Também foram realizadas análises do material não-calcinado e do surfactante CTAB puro, cujos espectros estão na Figura 4.13

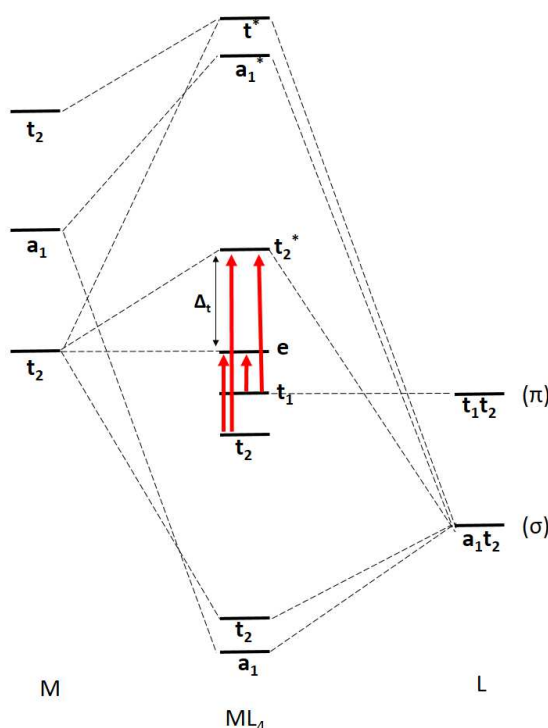
Figura 4.11: Espectros de UV-Vis das amostras calcinadas sintetizadas com diferentes proporções [CTAB]/[Si] (a) 0,05; (b) 0,10; (c) 0,15; (d) 0,20; (e) 0,30; (f) 0,40



Em todos os espectros, da Figura 4.11, observa-se uma banda de absorção, na faixa de

200 a 350 nm, centrada aproximadamente entre 220 e 250 nm, proveniente da transferência de carga do ligante para o metal, característica da coordenação tetraédrica isolada do Fe^{3+} . Tratando-se de uma absorção em alta energia, há indício da predominância do Fe tetra-coordenado no material. A banda está associada a transições eletrônicas $t_1 \rightarrow e$ e $t_1 \rightarrow t_2^*$ do ligante para o metal quando esses íons se encontram em arranjo tetraédrico $[\text{FeO}_4]^-$, como mostrado na Figura 4.12 (SAMANTA et al., 2003; PARIDA; DASH, 2010; HUHEEY et al., 2006). Para a MCM-41 sem Fe em sua estrutura, não há a presença dessa banda, como na Figura 2 em Anexo, obtida por Li et al. (2012), que mostra um comparativo entre os espectros referentes a Fe-MCM-41 com diferentes quantidades de Fe com os espectros da MCM-41.

Figura 4.12: Diagrama de orbital molecular para complexo tipo ML_4 destacando as possíveis transições de transferência de carga do ligante para o metal



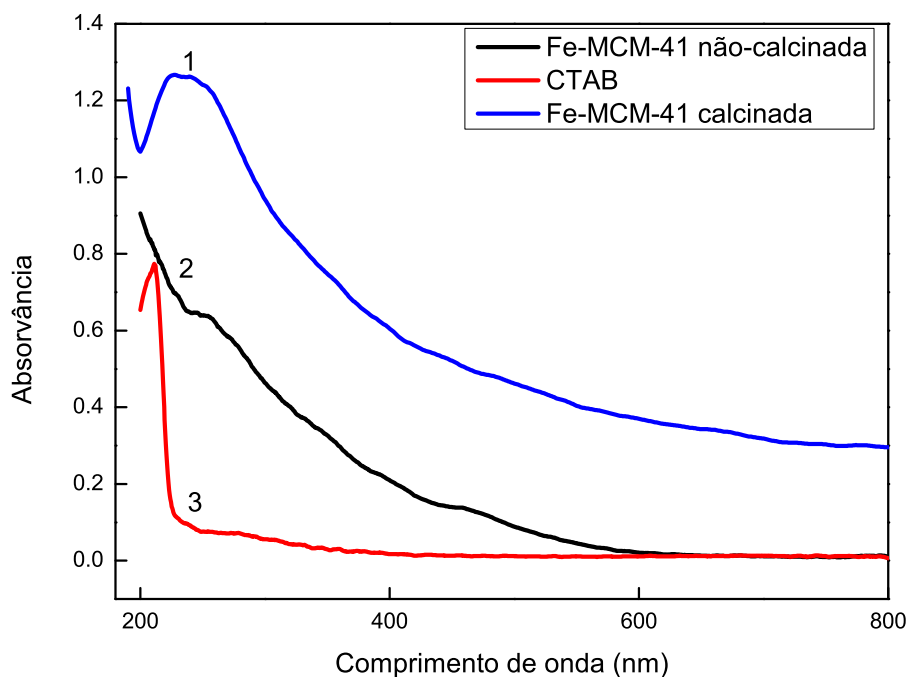
Fonte: adaptado de (HUHEEY et al., 2006)

É possível observar um pequeno alargamento da banda, o qual pode ser indício da presença de Fe_2O_3 , possivelmente proveniente de um excesso de Fe durante a síntese. Entretanto não é possível afirmar que o óxido realmente está presente, pois sua banda característica não aparece na região esperada. No Anexo A, a partir do espectro obtido por Samanta et al. (2003), é possível verificar um exemplo onde as duas bandas estão presentes, uma referente ao Fe em coordenação tetraédrica na Fe-MCM-41 e a outra ao Fe_2O_3 , que difere do espectro obtido neste estudo.

No espectro da Figura 4.13 (2) verifica-se a presença da banda correspondente à coor-

denaço tetraédrica do Fe^{3+} , centrada em aproximadamente 250 nm, para o material não-calcinado. Esta banda porém diferencia-se da encontrada para o material calcinado (1), em intensidade e alargamento. Isso pode ser justificado, pela existência de surfactante no material, pois para o CTAB puro há a ocorrência de uma banda intensa, com centralização em 210 nm, no espectro obtido (3).

Figura 4.13: Espectros de UV-Vis para (1) Fe-MCM-41 calcinada; (2) Fe-MCM-41 não-calcinada; (3) CTAB



A partir dessa análise e conseqüente comprovação da presença de Fe tetraédrico, na forma $[\text{FeO}_4]^-$, verifica-se a ocorrência da substituição isomórfica do Si pelo Fe na estrutura da Fe-MCM-41 sintetizada, indicando a presença de carga residual negativa no material, tornando-o viável para a sorção de espécies catiônicas.

4.3.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

Amostras calcinadas e não-calcinadas foram analisadas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier. Os espectros de absorção no IV estão apresentados na Figura 4.14. Para as amostras não-calcinadas observa-se bandas características das ligações dos átomos no surfactante (Figura 4.15), ocluídos nas partículas de sílica, como o estiramento assimétrico CH_3 em 2924 cm^{-1} e o estiramento simétrico CH_2 em 2853 cm^{-1} , na cauda do surfactante, além da deformação assimétrica $\text{CH}_3-(\text{N}^+)$ na cabeça do surfactante catiônico em 1480 cm^{-1} (HOLMES et al., 1998).

Figura 4.14: Espectros de infravermelho das amostras sintetizadas com diferentes proporções [CTAB]/[Si] (a) 0,05; (b) 0,10; (c) 0,15; (d) 0,20; (e) 0,30; (f) 0,40

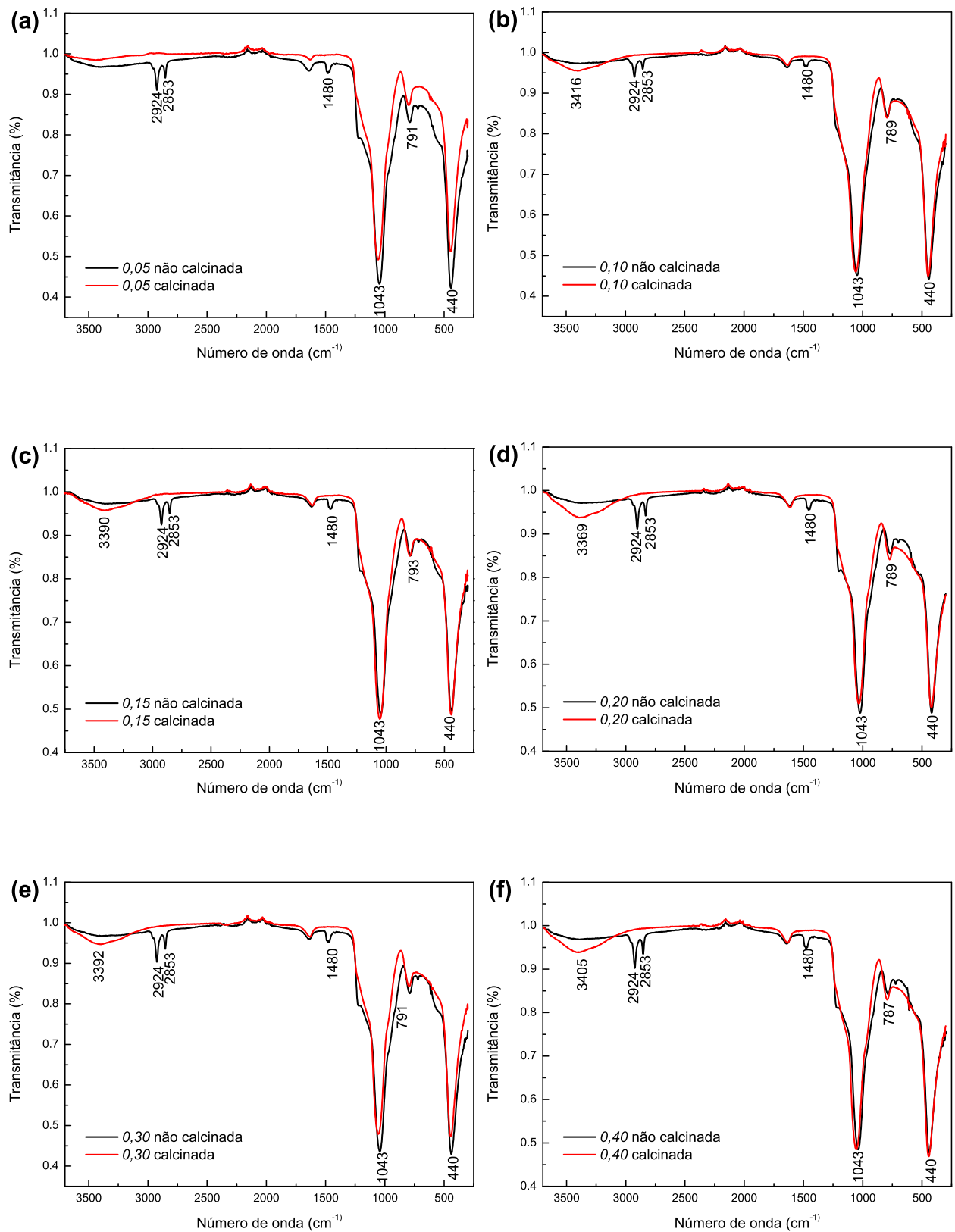
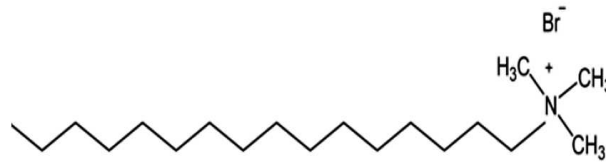


Figura 4.15: Estrutura da molécula de surfactante CTAB

Fonte: (CHIENG et al., 2020)

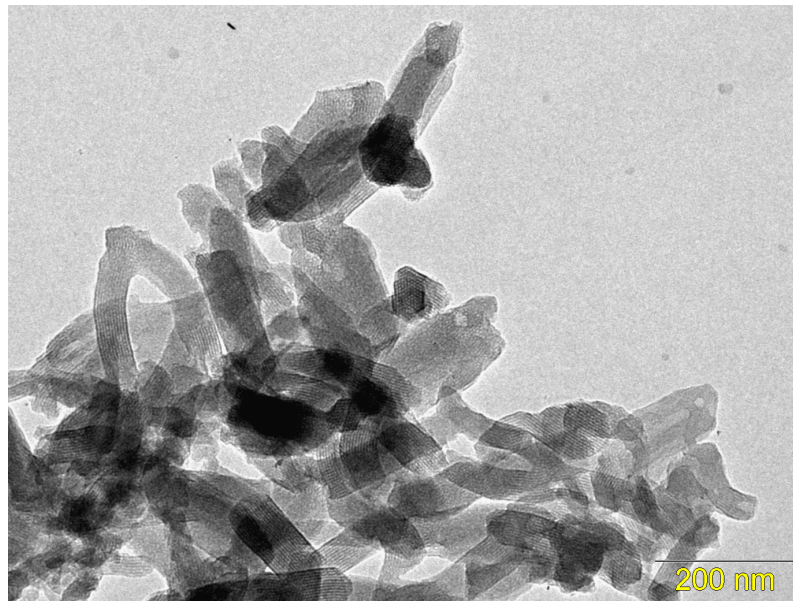
Após a calcinação restaram somente as bandas correspondentes aos modos vibracionais das ligações nas estruturas de sílica, indicando a completa remoção do surfactante pelo processo de calcinação empregado. Na região entre 3600 e 3250 cm^{-1} aparece uma banda, exceto para a amostra $0,05$, que pode ser atribuída a ligações Si–O–H, formadas após a calcinação, e também a grupos Si(OH)Fe em interação com sítios defeituosos e moléculas de água adsorvidas (SAMANTA et al., 2003).

Em 1043 cm^{-1} observa-se a banda correspondente ao estiramento assimétrico das ligações siloxano Si–O–Si. Na região de 960 cm^{-1} poderia estar aparente o estiramento assimétrico Si–O–M⁺ (M= Fe), além da banda entre 962 e 970 cm^{-1} associada a grupos defeituosos Si–OH relacionados à incorporação do metal na estrutura do material (PALANI et al., 2006). Entretanto, não foi possível observar tais bandas, devido à provável sobreposição com a banda mais intensa em 1043 cm^{-1} . Além disso, é possível verificar a presença de uma banda em 770 e 800 cm^{-1} correspondente ao estiramento das unidades tetraédricas TO₄ (T= Si ou Fe) (LI et al., 2012). Apesar dos valores distintos para essa banda em alguns dos espectros, o deslocamento não é significativo, pois a resolução do espectro é de 4 cm^{-1} . A banda intensa em 440 cm^{-1} corresponde à deformação angular das ligações O–Si–O dos átomos de Si em coordenação tetraédrica.

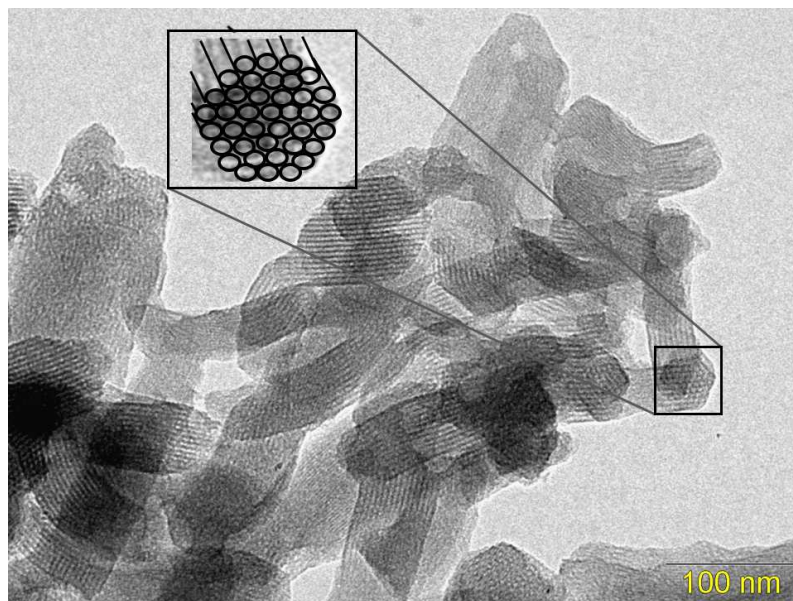
4.3.5 Análise por microscopia eletrônica de transmissão

A Figura 4.16 mostra as imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) para a amostra Fe-MCM-41 $0,20$ calcinada. É possível notar a porosidade característica do material. Em algumas secções, observa-se a característica tubular dos poros. Além disso, o principal aspecto evidenciado pelas imagens é a presença de arranjos hexagonais nos poros, destacado na Figura 4.16b.

Figura 4.16: Imagens da Fe-MCM-41 0,20 calcinada, obtidas por microscopia eletrônica de transmissão



(a)



(b)

4.4 Sorção-dessorção para Fe-MCM-41

Experimentos preliminares de sorção dos íons Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Ag^+ e Cd^{2+} foram realizados em Fe-MCM-41 não-calcinada e calcinada para comparação. A Tabela 4.11 mostra os resultados da capacidade de sorção.

Tabela 4.11: Capacidade máxima de sorção (mg g^{-1}) da Fe-MCM-41 não-calcinada (NC) e calcinada (C) a partir dos experimentos preliminares para os íons Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Ag^+ e Cd^{2+} , e concentração inicial de 100 mg L^{-1}

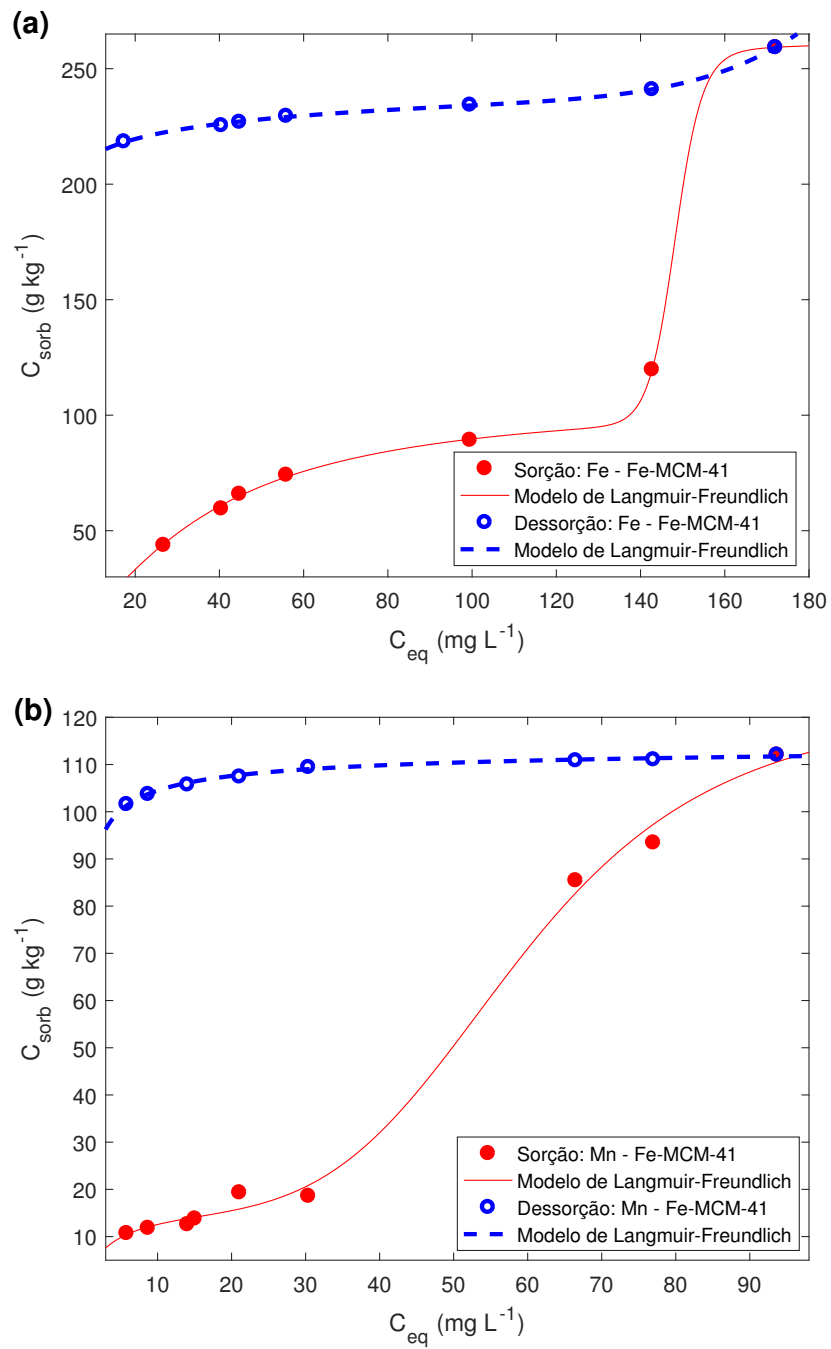
EPT	$C_{sorb} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	
	NC	C
Fe^{3+}	43,5	29,5
Mn^{2+}	86,2	12,1
Cu^{2+}	52,6	47,8
Pb^{2+}	87,1	57,2
Ni^{2+}	11,5	9,45
Ag^+	67,8	47,0
Cd^{2+}	59,1	48,5

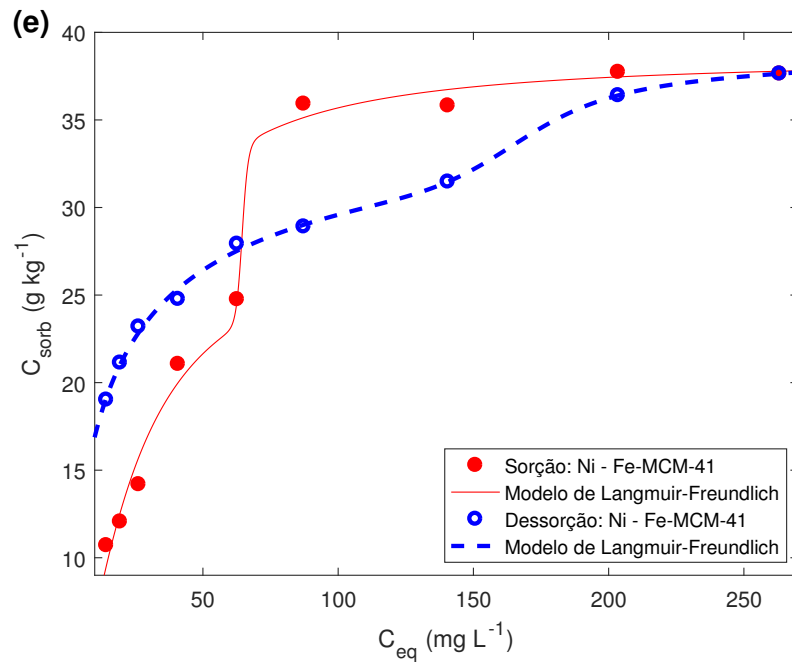
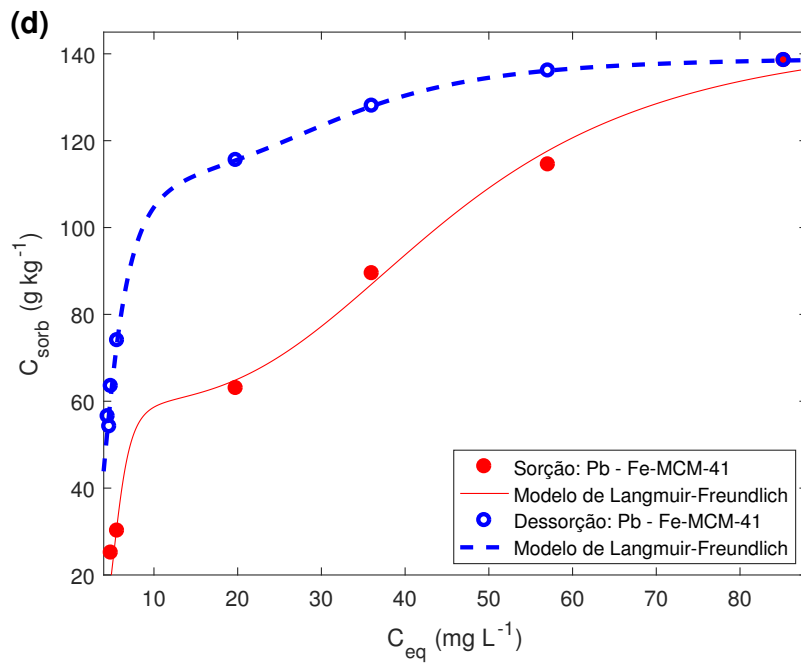
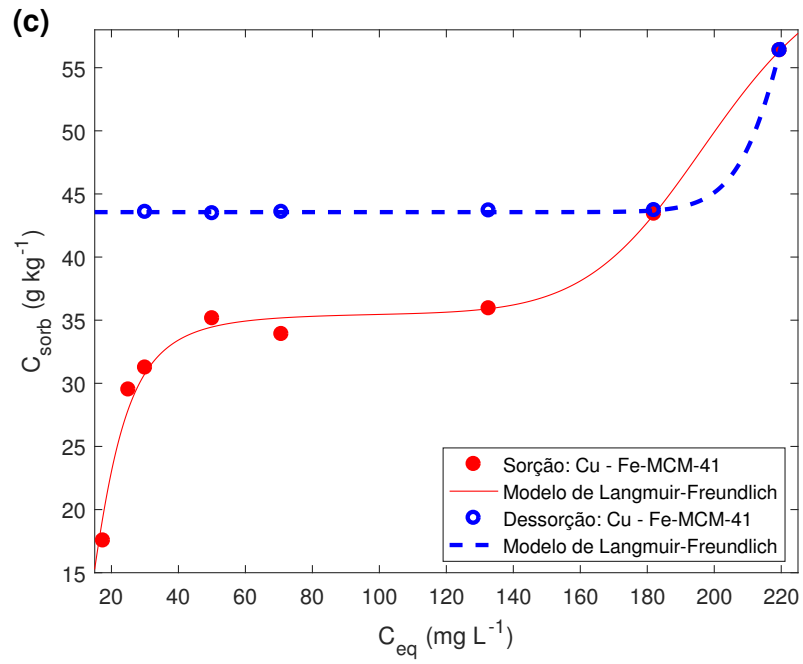
O material não-calcinado apresentou maior capacidade de sorção do que o calcinado para todos os íons investigados. O material calcinado tende a colapsar em meio aquoso (BEZERRA et al., 2019), o pode levar a uma diminuição da capacidade de sorção. Além de apresentar melhores resultados de capacidade de sorção, o material não-calcinado é vantajoso do ponto de vista ambiental. Há economia de energia elétrica ao eliminar a etapa de calcinação do processo de obtenção e, conseqüentemente, menor emissão de gases poluentes, como CO_2 . Portanto, o material não-calcinado foi utilizado para os experimentos de sorção-dessorção.

As isotermas de sorção-dessorção são mostradas na Figura 4.17. O modelo duplo de Langmuir-Freundlich foi ajustado às isotermas dos íons Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} e Cd^{2+} , enquanto o modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou às isotermas de sorção de Ag^+ .

Todos os modelos apresentaram $R^2 > 0,99$ e $\text{RMSE} < 5\%$ dos valores limite das respectivas isotermas, mostrando a adequação dos modelos propostos aos dados. A Tabela 4.12 apresenta os parâmetros ajustados pelos modelos matemáticos aplicados às isotermas, referentes à capacidade máxima de sorção (b), energias de interação (K) e parâmetros de heterogeneidade (n) para os íons estudados. As isotermas são apresentadas na Figura 4.17(a) a (g).

Figura 4.17: Isotermas de sorção-dessorção para diferentes íons metálicos em Fe-MCM-41: (a) Fe^{3+} , (b) Mn^{2+} , (c) Cu^{2+} , (d) Pb^{2+} , (e) Ni^{2+} , (f) Ag^+ e (g) Cd^{2+}





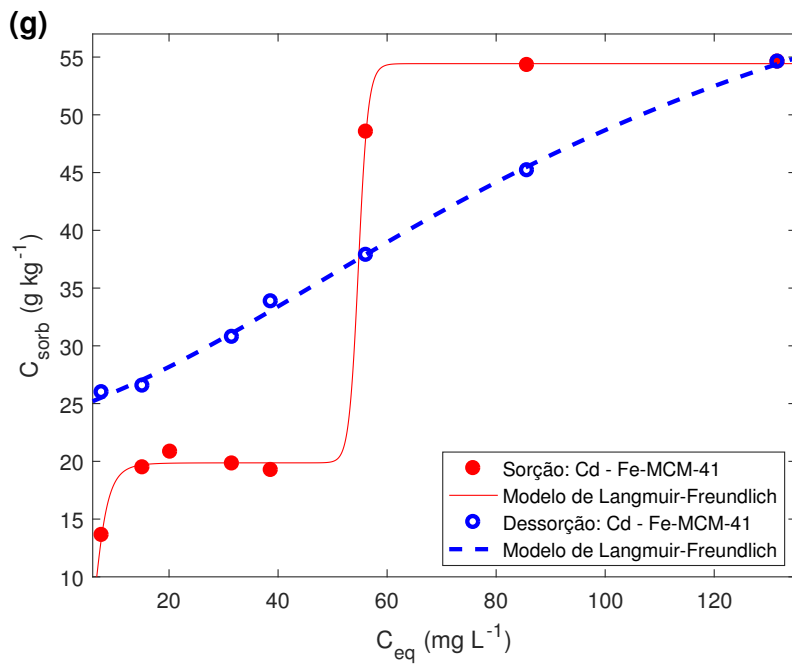
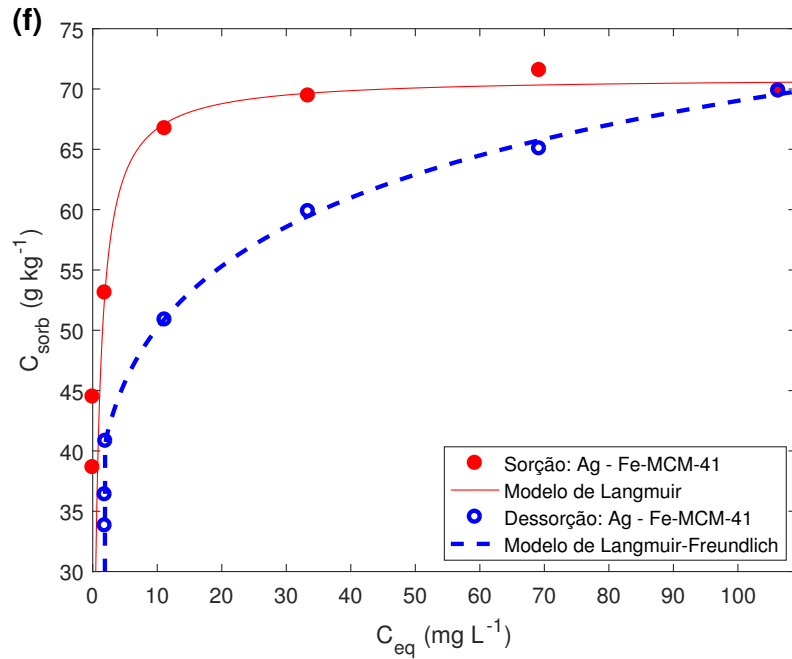


Tabela 4.12: Parâmetros ajustados a partir modelo duplo de Langmuir-Freundlich para sorção e dessorção de Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Ag^+ e Cd^{2+} . O modelo de Langmuir foi ajustado na sorção de Ag^+

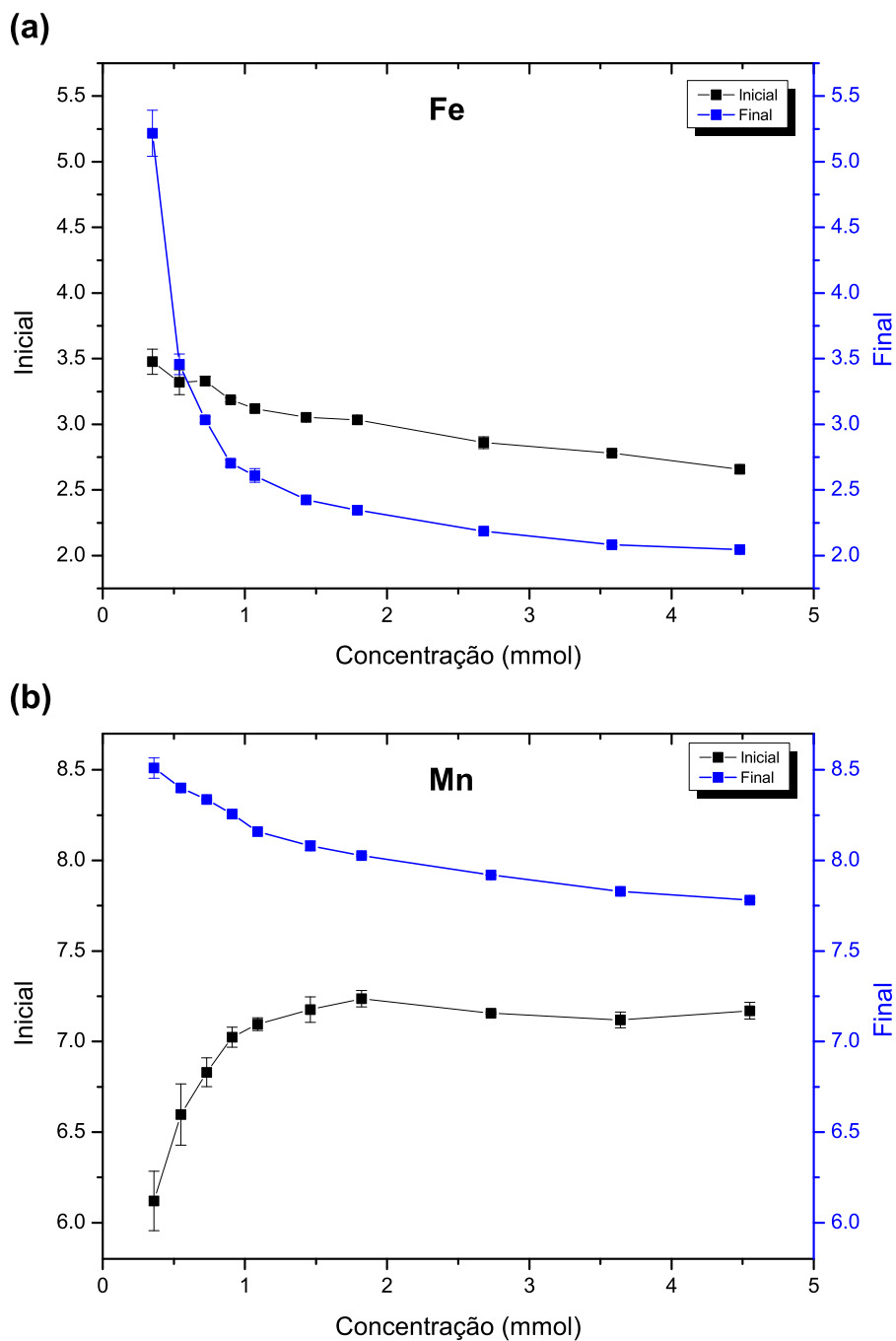
Íon	K_{1s}	K_{2s}	b_{1s}	b_{2s}	n_{1s}	n_{2s}	R^2_s	RMSE_s
Fe^{3+}	0,007	0,030	161	106	46,2	1,54	0,9999	1,47
Mn^{2+}	0,252	0,016	17,6	106	0,983	4,39	0,9969	3,81
Cu^{2+}	0,061	0,005	35,6	28,6	3,09	10,4	0,9932	1,88
Pb^{2+}	0,022	0,182	86,0	59,5	3,24	6,09	0,9948	6,60
Ni^{2+}	0,016	0,044	10,2	28,3	59,1	1,48	0,9937	1,49
Ag^+	1,574	- ^a	71,0	-	-	-	0,9902	0,856
Cd^{2+}	0,149	-0,019	19,9	34,6	5,87	62,7	0,9993	0,856
Íon	K_{1d}	K_{2d}	b_{1d}	b_{2d}	n_{1d}	n_{2d}	R^2_d	RMSE_d
Fe^{3+}	0,004	24,8	252	280	8,82	0,21	0,9991	0,996
Mn^{2+}	0,104	5,87	12,6	108	0,056	0,566	0,9925	0,614
Cu^{2+}	0,004	8,72	40,0	43,6	26,3	21,2	0,9998	0,156
Pb^{2+}	0,030	0,217	25,7	114	3,76	3,16	0,9976	3,41
Ni^{2+}	0,006	0,078	5,01	36,8	10,6	0,681	0,9981	0,466
Ag^+	0,005	0,600	25,0	70,0	1,41	0,512	0,9916	3,30
Cd^{2+}	0,264	0,009	49,1	48,3	0,053	1,68	0,9979	1,17

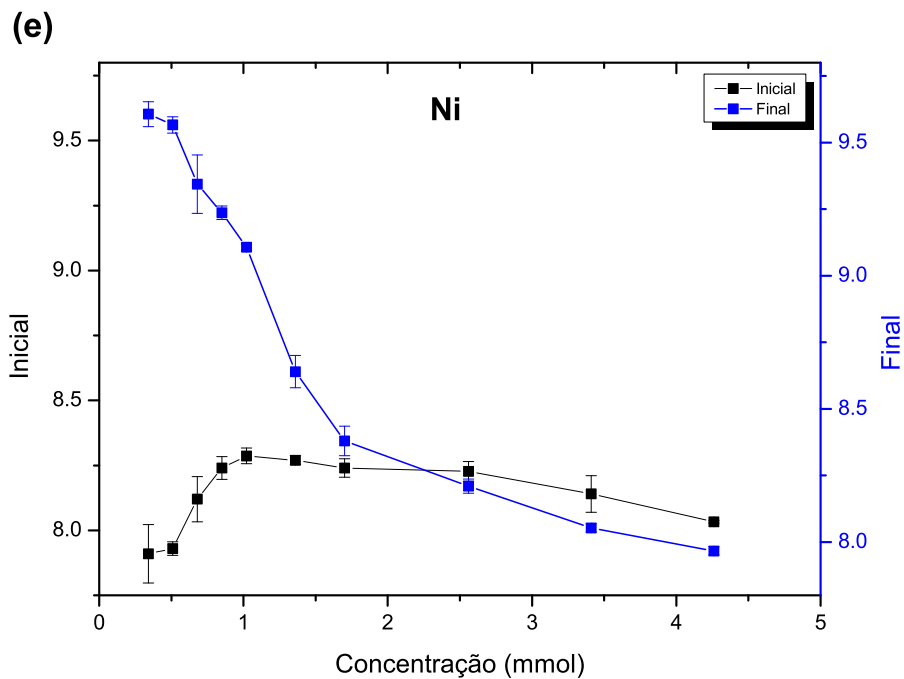
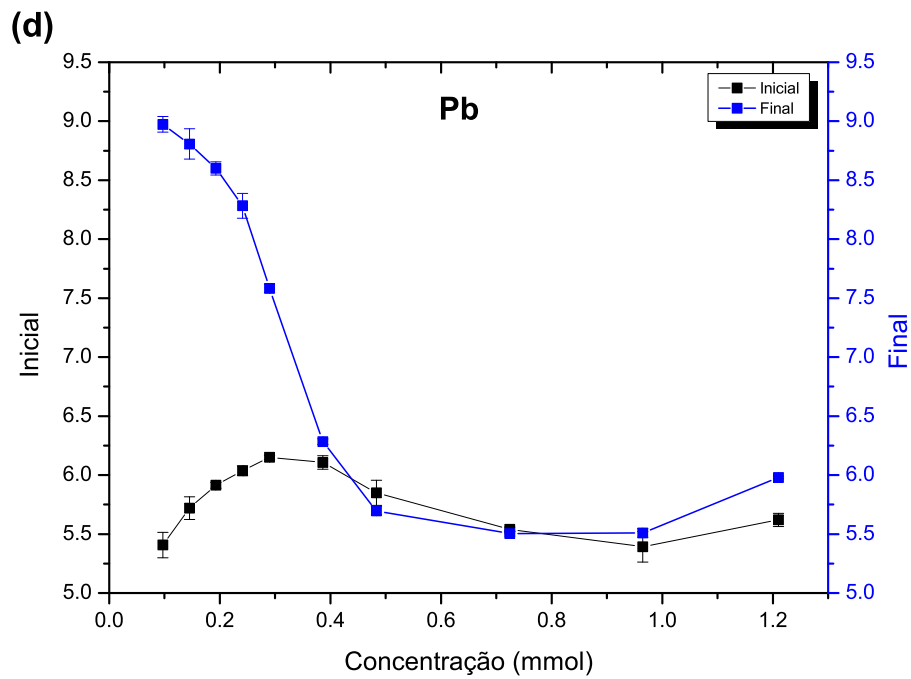
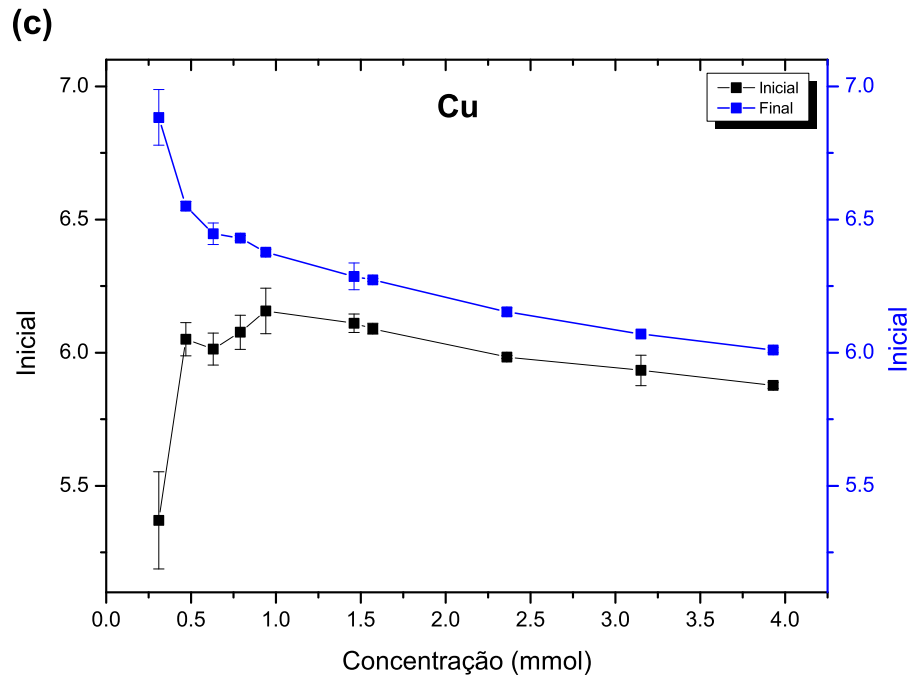
^a não determinado; ^s sorção; ^d dessorção

De acordo com os diagramas de Pourbaix (TAKENO, 2005), as espécies mais abundantes envolvidas neste estudo, de acordo com as faixas de pH, são as apresentadas nos experimentos de sorção, Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Ag^+ e Cd^{2+} . Os valores de pH medidos antes e após os experimentos de sorção estão apresentados na Figura 4.18. De forma geral, os valores de pH pré-sorção foram menores que os de pós-sorção. Para alguns íons, o pH pós-sorção esteve abaixo do pH pré-sorção em concentrações iniciais mais elevadas, a partir de 1,0 mmol L^{-1} . Os resultados sugerem que o pH pré-sorção da solução foi mais baixo, porque o material ainda não estava adequadamente homogeneizado. O pH pós-sorção elevado nas primeiras concentrações iniciais ($\approx 9,0$) pode estar relacionado ao pH do material em água, devido à sua síntese em pH 10,2. O pH do material em água, sem a presença dos EPT foi medido. Inicialmente, sem agitação, foi 7,1 e após 30 min de agitação o pH foi 9,6, comprovando um pH elevado para o material. Conforme aumenta a concentração inicial dos EPT em contato com o material, o pH pós-sorção tende a diminuir drasticamente, como consequência da desprotonação dos sítios sortivos do material. A diminuição do pH pode ser decorrente da interação entre os cátions sorvidos e os sítios de sorção, induzindo a saída de íons H^+ em detrimento dos íons que estão sendo sorvidos. Sugere-se algumas possibilidades para

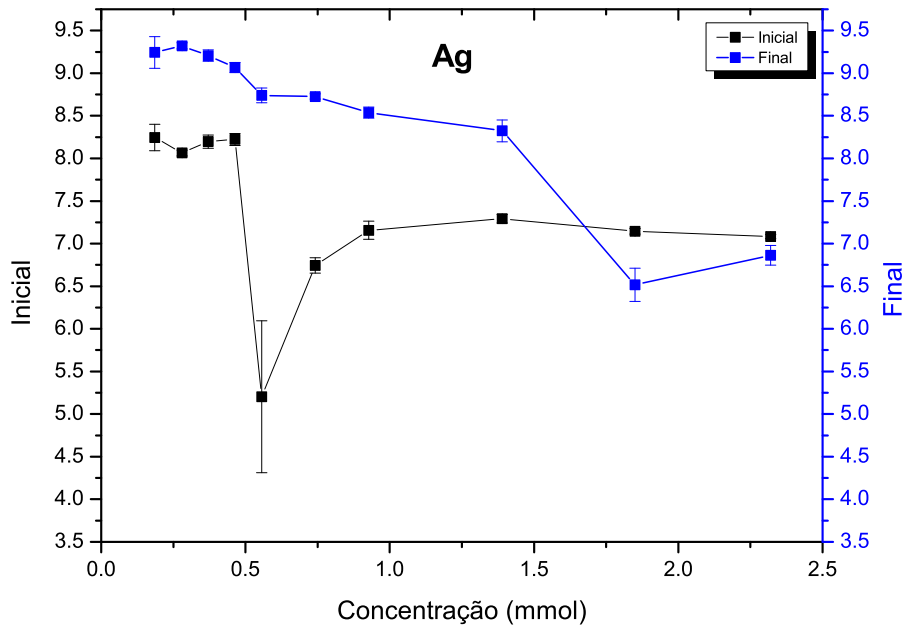
liberação de íons H^+ para a solução. Em solução aquosa, íons H^+ podem atuar como contra-íons na superfície do material, podendo ser deslocados por íons de maior densidade de carga como os EPT. Há também a possibilidade do deslocamento para a solução de moléculas de surfactante, que atuam como contra-íon no material não-calcinado, a partir da sorção do EPT. É uma questão de preferência de interação com o sítio de sorção.

Figura 4.18: Perfis de variação de pH referentes ao experimento de sorção de EPT em Fe-MCM-41 (a) Fe^{3+} , (b) Mn^{2+} , (c) Cu^{2+} , (d) Pb^{2+} , (e) Ni^{2+} , (f) Ag^+ e (g) Cd^{2+}





(f)



(g)



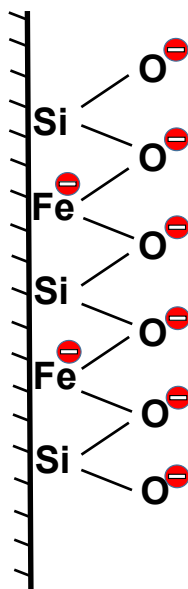
Para compreender as capacidades de sorção distintas entre os íons estudados é necessário avaliar as tendências de interação entre os sítios sortivos do material e os íons. Assim, é importante considerar as características individuais dos íons como raio iônico, eletronegatividade, raio hidratado, além das classes de ácidos e bases de Pearson correspondentes aos sítios de sorção e aos íons estudados. Os parâmetros referentes às características dos íons são mostrados na Tabela 4.13, enquanto a Figura 4.19 mostra os possíveis sítios de interação na Fe-MCM-41 sintetizada, consistindo em $-\text{Fe}$ e $-\text{O}$ com carga negativa localizada.

Tabela 4.13: Parâmetros descritivos das características dos íons estudados

Íon	Raio iônico (pm)	Eletronegatividade	Raio hidratado ^a (Å)	Pearson	Capacidade de sorção (mmol g ⁻¹)
Fe ³⁺	64	1,8	4,28	duro	4,8
Mn ²⁺	91	1,6	4,38	duro	2,3
Cu ²⁺	72	1,9	4,19	fronteira	1,0
Pb ²⁺	132	2,3	4,01	fronteira	0,70
Ni ²⁺	78	1,9	4,04	fronteira	0,66
Ag ⁺	113	1,9	3,41	mole	0,66
Cd ²⁺	103	1,7	4,26	mole	0,48

^a (NIGHTINGALE, 1959)

Figura 4.19: Esquema representativo da estrutura da Fe-MCM-41 com indicação dos sítios sortivos



Fonte: Adaptado de Parida e Dash (2010)

As características importantes são descritas a seguir, associando a capacidade de sorção

dos íons, da maior à menor capacidade de sorção.

A eletronegatividade é a capacidade de um átomo em atrair elétrons de outro átomo ao qual está ligado. Elementos mais eletronegativos terão interações mais intensas e menores distâncias de ligação em relação a elementos menos eletronegativos (MIESSLER; TARR; FISCHER, 2014). Relacionando-se aos processos sortivos, é possível inferir que ao comparar dois EPT, aquele de maior eletronegatividade possui maior tendência de formação de ligações mais estáveis e de maior intensidade com os átomos dos sítios sortivos.

O raio iônico tende a diminuir com o aumento da carga nuclear, devido ao maior efeito sobre os elétrons do íon (MIESSLER; TARR; FISCHER, 2014). Nas interações que ocorrem no processo de sorção, quanto menores os raios dos íons envolvidos mais forte tende a ser a interação, devido à menor distância entre a carga nuclear e os elétrons envolvidos, tornando-a mais efetiva.

Em solução aquosa, os íons encontram-se rodeados por moléculas de água em constante interação. No caso dos cátions, a interação ocorre com o oxigênio parcialmente negativo da molécula de água orientado em direção ao cátion. Uma ou mais camadas de água podem envolver o íon, fazendo com que seu tamanho seja ampliado, alterando significativamente o raio. Considerando o total de moléculas de água circundando o íon, tem-se o raio hidratado. Normalmente, íons menores e de maior carga, como Fe^{3+} , possuem maiores raios hidratados e íons maiores e de menor carga, como Ag^+ , possuem menor raio hidratado (RAYNER-CANHAM; GARCÍA, 2000). Em relação à sorção, íons com menor raio hidratado tendem a formar interações mais fortes com os sítios sortivos, pela menor distância entre o íon e o sítio, devido à menor esfera de hidratação que o envolve. A diferença na sorção pode ser explicada pela teoria de Pearson, que considera centros ácidos ou básicos polarizáveis como *moles* e não-polarizáveis como *duros*, e descreve a tendência de interação entre ácidos *duros* com bases *duras* e ácidos *moles* com bases *moles*. A teoria prevê que quanto maior a quantidade de elétrons e tamanho da espécie química, mais *mole* será seu caráter, e quanto menor o número de elétrons e o tamanho, mais *duro* o caráter (MIESSLER; TARR; FISCHER, 2014). Na Figura 4.19, os sítios representados por $-\text{O}^-$ e $-\text{Fe}^-$ são bases duras, e tendem a interagir mais fortemente com ácidos duros como Fe^{3+} , Mn^{2+} e Cu^{2+} , e mais fracamente com os de fronteira como Pb^{2+} e Ni^{2+} , e moles como Ag^+ e Cd^{2+} .

De acordo com a teoria de Pearson, Fe^{3+} e Mn^{2+} são considerados ácidos *duros*, e devido à natureza também *dura* dos sítios de sorção apresentam maior tendência de interação, levando a maiores capacidades de sorção para os dois tipos de íons. O Fe^{3+} apresenta maior capacidade de sorção, comparado ao Mn^{2+} , o que pode ser justificado pela sua maior eletronegatividade, levando a interações mais fortes pela maior capacidade de atração dos elétrons do sítio sortivo. Além disso, possui menor raio iônico, podendo formar interações mais efeti-

vas e com menores distâncias de ligação. Vale a pena destacar que Fe^{3+} possui menor raio hidratado, apresentando menor esfera de hidratação, o que pode favorecer a formação de ligações de esfera interna, não intermediadas por uma molécula de água. As interações são mais intensas que as de esfera externa, nas quais existem moléculas de água entre o sítio de sorção e o íon sorvido.

Os íons Cu^{2+} , Pb^{2+} e Ni^{2+} apresentam valores intermediários de capacidade de sorção. Os três íons são considerados de *fronteira* pela teoria de Pearson, sendo intermediários entre *duros* e *moles*, o que justifica os valores de capacidade de sorção intermediários em comparação aos demais íons estudados. Contudo, dentre os três íons, Cu^{2+} apresenta a maior capacidade de sorção, o que pode ser explicado por seu menor raio iônico, capaz de promover interações mais efetivas e com menor distância de ligação com os sítios de sorção. Pb^{2+} e Ni^{2+} apresentaram capacidades de sorção muito próximas. No entanto, Pb^{2+} sorveu ligeiramente mais que Ni^{2+} , podendo estar este fato relacionado à maior eletronegatividade do Pb, que apesar de possuir maior raio iônico, apresenta capacidade superior de atração com os sítios sortivos.

Ag^+ e Cd^{2+} apresentaram as menores capacidades de sorção dentre os íons estudados, o que pode estar relacionado ao seu caráter *mole*. Considerando que os sítios sortivos do material são de caráter *duro*, a tendência de interação com Ag^+ e Cd^{2+} é menor. Por ser monovalente, Ag^+ ocupa apenas um sítio para cada íon sorvido, enquanto Cd^{2+} bivalente pode ocupar dois sítios por íon sorvido. Esta característica pode proporcionar uma capacidade de sorção do material para Ag^+ ligeiramente maior.

Pouco se conhece na literatura sobre a sorção de íons como Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Ag^+ e Cd^{2+} na MCM-41, o que torna interessante avaliar o seu comportamento no material produzido. Para Fe^{3+} e Mn^{2+} não foram encontrados dados referentes à sorção em MCM-41. Em relação à Ag^+ , foi encontrado apenas um estudo com dados sobre a sorção de íons distintos, incluindo Ag^+ em MCM-41 funcionalizada com amina e tratada com HCl para remoção do surfactante, com uma capacidade máxima de sorção de $0,36 \text{ mmol g}^{-1}$ (WU et al., 2010), inferior à encontrada neste estudo, de $0,66 \text{ mmol g}^{-1}$.

Na literatura há alguns estudos de sorção de Cu^{2+} em MCM-41. No entanto, o material vem sendo funcionalizado com diferentes tipos de moléculas orgânicas para aumentar seu desempenho, e também trata-se de materiais nos quais o surfactante foi removido, encontrando capacidades máximas de sorção de $0,13$ (LI et al., 2017); $0,15$ (KAEWPRACHUM et al., 2019); $0,57$ (ZHU et al., 2017); $0,62$ (EL-NAGGAR; AGLAN; SAYED, 2013) e $2,71 \text{ mmol g}^{-1}$ (FAGHIHIAN; NAGHAVI, 2014). A capacidade máxima de sorção para Cu^{2+} de $1,0 \text{ mmol g}^{-1}$ no presente estudo foi superior a quase todas as encontradas na literatura.

Para a sorção de Pb^{2+} em MCM-41, a maioria dos estudos encontrados na literatura também apresentaram capacidades máximas de sorção inferiores às aqui obtidas, mesmo se

tratando de materiais modificados para melhorar suas propriedades. As capacidades encontradas foram de 0,22 (ALIZADEH; KHALEDYAN; MANSOURPANAH, 2018), 0,28 (GHORBANI; NOWEE, 2015; ZHU et al., 2017), 0,67 (ENACHE et al., 2018), 0,71 (CHEN et al., 2015) e 0,82 mmol g⁻¹ (FAGHIHIAN; NAGHAVI, 2014), comparadas a 0,7 mmol g⁻¹ deste estudo.

O Cd²⁺ tem sido o íon mais extensivamente estudado quando o assunto é sorção em MCM-41, seja ela na forma de compósitos, modificada com aminas, ou até mesmo sintetizada com métodos diferentes do convencional. Os valores da literatura para sorção de Cd nesses materiais foram 0,08 (KAEWPRACHUM et al., 2019), 0,22 (MOHAMMADNEZHAD et al., 2017), 0,29 (ZHU et al., 2017), 0,42 (SOLTANI; DINARI; MOHAMMADNEZHAD, 2017), 0,44 (BENHAMOU et al., 2009), 0,54 (EL-NAGGAR; AGLAN; SAYED, 2013), 0,58 (FAGHIHIAN; NAGHAVI, 2014) e 1,39 mmol g⁻¹ (THAKUR et al., 2017). A maioria desses resultados também mostrou uma capacidade de sorção inferior quando comparadas ao presente estudo, de 0,48 mmol g⁻¹.

Em relação ao Ni²⁺, dos três estudos encontrados na literatura, apenas um apresentou capacidade máxima de sorção inferior à obtida no presente estudo (0,66 mmol g⁻¹), sendo elas 0,36 (GHORBANI; NOWEE, 2015), 1,42 (EBRAHIMZADEH et al., 2011) e 2,35 mmol g⁻¹ (THAKUR et al., 2017). A funcionalização da MCM-41 com piridina e polietilenamina favorecem a sorção de Ni nesse tipo de material.

Vale ressaltar que na maioria dos casos citados anteriormente, a inserção do Fe na estrutura da MCM-41 forneceu melhores resultados para a capacidade de sorção dos íons, em comparação a diversos materiais quando a MCM-41 foi modificada com moléculas orgânicas, indicando a alta eficiência do material sintetizado para a proposta de sorção dos EPT.

Em relação às energias de interação para a sorção dos íons (K_s), Ag⁺ apresentou o maior valor. Observa-se que quanto maior a carga, menor a energia de interação, porque íons com mais cargas irão interagir com mais de um sítio, provavelmente diminuindo ligeiramente a energia de interação com cada um dos sítios. A Ag⁺ monovalente deve interagir com apenas um sítio, apresentando K superior aos outros íons. Para valores de $n > 1$ existe a possibilidade de interação entre os íons já sorvidos. Embora os valores de n sejam maiores que 1, os menores valores estão relacionados aos sítios de maior afinidade de interação (DO, 1998).

Todas as isotermas de dessorção foram ajustadas pelo modelo duplo de Langmuir-Freundlich e os valores dos parâmetros obtidos são apresentados na Tabela 4.12. Utilizando os parâmetros K e b pode-se relacionar as energias de interação com os respectivos sítios sortivos. Relacionando-se K_1 a b_1 , para todos os íons estudados, observa-se, após o processo de dessorção, a presença de um número maior de sítios remanescentes b de maior energia K , indicando a saída dos íons que ocupavam sítios de menor energia e a permanência dos íons sorvidos nos sítios de maior energia de interação, mesmo após o processo de dessorção, supondo complexação de esfera interna.

A Tabela 4.14 mostra os parâmetros calculados a partir das isotermas de sorção-dessorção, como o índice de histerese (IH) e o fator de mobilização (FM). Observa-se, em geral, baixa mobilização dos íons, com um máximo de 26,1%, indicando uma forte retenção na matriz. Fe^{3+} e Mn^{2+} apresentaram as menores mobilizações, enquanto Cd^{2+} apresentou a maior. Esse resultado aponta para a possibilidade de aplicação do material para a sorção de EPT em compartimentos ambientais, pois o contaminante retido tenderá a permanecer no material, com baixa probabilidade de ser remobilizado ao ambiente, viabilizando seu uso tanto para monitoramento quanto para remediação de áreas contaminadas.

Tabela 4.14: Parâmetros calculados a partir das isotermas de sorção-dessorção

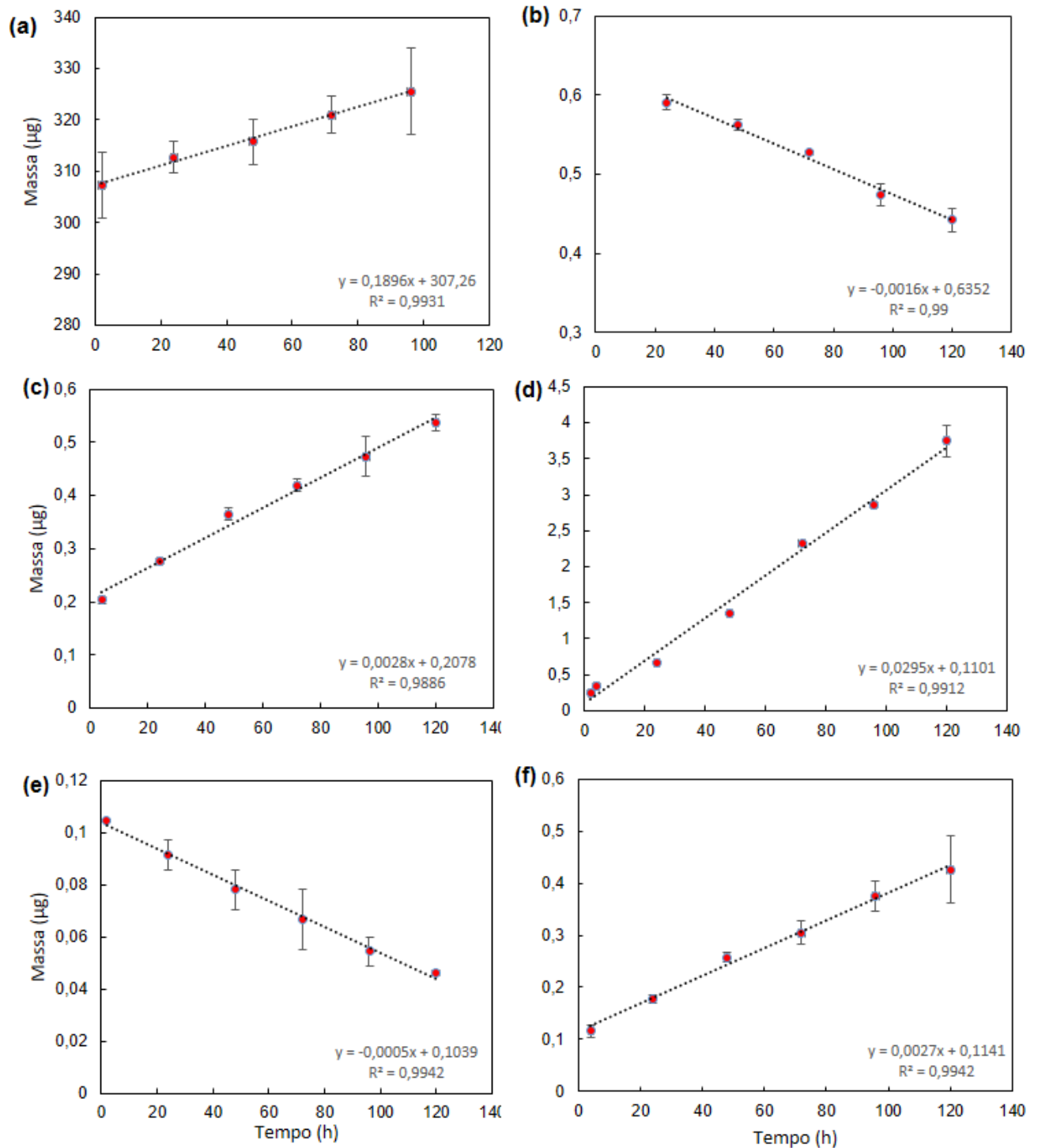
EPT	IH	FM
Fe^{3+}	0,586	0,044
Mn^{2+}	0,520	0,013
Cu^{2+}	0,196	0,178
Pb^{2+}	0,235	0,099
Ni^{2+}	-0,29	0,192
Ag^{+}	-0,116	0,148
Cd^{2+}	0,024	0,261

4.5 Aplicação da Fe-MCM-41 em dispositivos DGT

Fe-MCM-41 foi empregada como fase ligante em dispositivos DGT, para pré-concentração e monitoramento ambiental dos EPT aqui estudados, para os quais o material apresentou capacidade de sorção considerável. A finalidade foi fornecer uma aplicação prática à Fe-MCM-41, voltada à temática de contaminação ambiental, considerando a origem do resíduo de um acidente causador de grande impacto ambiental. Além disso, buscou-se fornecer uma possível solução para monitoramento e avaliação de unidades ambientais. A agarose foi escolhida como componente da fase difusiva e agente na imobilização da Fe-MCM-41 para a fase ligante, pois estudos indicam que não há interação entre ela e os EPT utilizados nos experimentos (CHOSTAK et al., 2015).

Foi realizado um estudo de retenção dos contaminantes pelos dispositivos em relação ao tempo, resultando em gráficos de regressão linear nos quais se observa a tendência de acúmulo dos EPT na fase ligante dos dispositivos (Figura 4.20).

Figura 4.20: Representação gráfica do acúmulo de massa dos EPT nos dispositivos em relação ao tempo de exposição (a) Fe^{3+} ; (b) Mn^{2+} ; (c) Cu^{2+} ; (d) Pb^{2+} ; (e) Ni^{2+} e (f) Cd^{2+}



Este método foi empregado por representar melhor as condições de campo onde os dispositivos são normalmente empregados. Foram calculados os coeficientes de difusão a partir dos coeficientes angulares das retas da Figura 4.20, para todos os elementos estudados nos ensaios de sorção-dessorção, exceto Ag^+ devido à precipitação na forma de AgCl durante o experimento, pela escolha dos sais para o preparo da solução na qual os dispositivos foram

submersos. A Tabela 4.15 apresenta os parâmetros utilizados e os coeficientes de difusão calculados para os EPT estudados.

Os coeficientes de difusão obtidos são uma representação mista da taxa de difusão dos íons através da fase difusiva e da capacidade de ligação do material que compõe a fase ligante, nesse caso a Fe-MCM-41 imobilizada em agarose (GARMO et al., 2003; WANG et al., 2022).

Tabela 4.15: Parâmetros utilizados no cálculo dos coeficientes de difusão para as espécies estudadas nos dispositivos DGT; a - coeficiente angular da reta, C - concentração da solução, D - coeficiente de difusão

EPT	a	C ($\mu\text{g cm}^3$)	r^2	D ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
Fe^{3+}	$2,00 \times 10^{-4}$	0,287	0,9936	$4,47 \times 10^{-6}$
Mn^{2+}	$-4,00 \times 10^{-7}$	0,047	0,9900	$-2,20 \times 10^{-7}$
Cu^{2+}	$8,00 \times 10^{-7}$	0,079	0,9901	$2,60 \times 10^{-7}$
Pb^{2+}	$1,00 \times 10^{-7}$	0,052	0,9942	$2,29 \times 10^{-6}$
Ni^{2+}	$-8,00 \times 10^{-6}$	0,089	0,9912	$-5,00 \times 10^{-8}$
Cd^{2+}	$7,00 \times 10^{-7}$	0,047	0,9921	$3,80 \times 10^{-7}$

Na Figura 4.20(b) e (e) é possível notar que a inclinação das retas é negativa, indicando um comportamento contrário de Mn^{2+} e Ni^{2+} em relação aos demais elementos, podendo estar relacionado à baixa seletividade da fase ligante do dispositivo por estes íons. Mn^{2+} e Ni^{2+} apresentaram os menores coeficientes de difusão, o que pode ser consequência direta da baixa seletividade, pois pode ocorrer a chamada retro-difusão, difusão em sentido contrário, diminuindo os valores de D (GARMO et al., 2003).

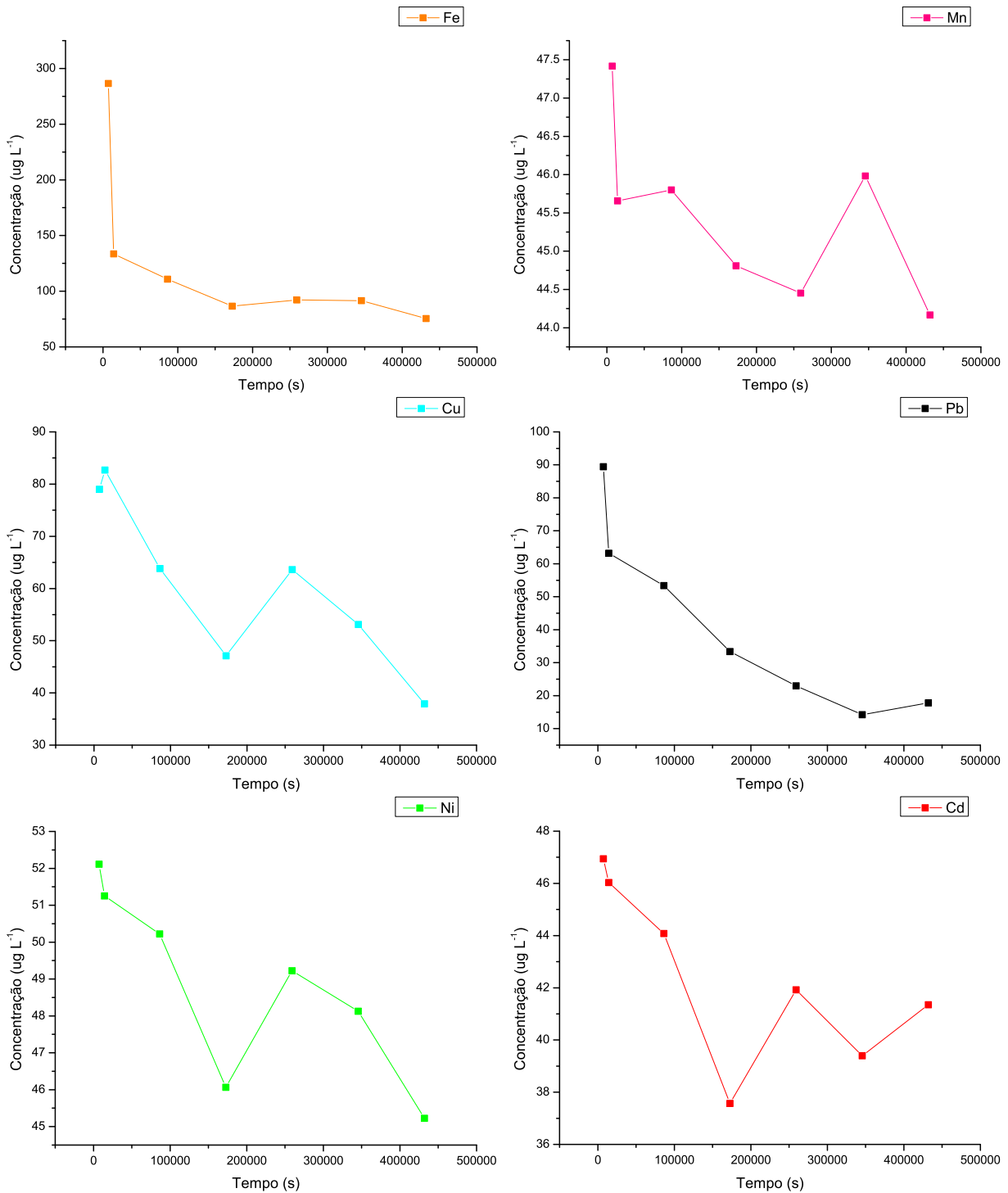
Fe^{3+} e Pb^{2+} apresentaram os maiores coeficientes de difusão, o que pode indicar maior seletividade dos dispositivos para esses elementos, com prioridade na sorção pela fase ligante. Os resultados encontrados na literatura, para os coeficientes de difusão, variaram entre $1,40 \times 10^{-6}$ e $5,48 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para Fe^{3+} (GARMO et al., 2003; GIMPEL et al., 2003) e entre $3,67 \times 10^{-6}$ e $1,03 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para Pb^{2+} (CHOSTAK et al., 2015; GARMO et al., 2003; REICHSTADTER et al., 2020). Esses valores são comparáveis aos encontrados neste estudo, $4,47 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (Fe^{3+}) e $2,29 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (Pb^{2+}), embora os materiais utilizados na literatura sejam diferentes da Fe-MCM-41. Vale destacar que a seletividade da fase ligante tem influência nos coeficientes, além da espessura do gel difusivo, que em alguns casos também foi diferente.

Para os demais íons, além de Fe^{3+} e Pb^{2+} , os coeficientes encontrados na literatura de $4,4 \times 10^{-6}$ a $6,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (GARMO et al., 2003), foram maiores do que os obtidos neste estudo, indicando uma menor seletividade do dispositivo para essas espécies. Entretanto, o

dispositivo desenvolvido utilizando a Fe-MCM-41 foi capaz de pré-concentrar todos os íons propostos, mesmo que alguns deles em menor quantidade, mostrando a eficiência do uso do material no dispositivo DGT para o monitoramento de diversos EPT.

A Figura 4.21 ilustra a remoção dos contaminantes da solução em relação ao tempo, mostrando a eficiência dos dispositivos na retenção dos íons em solução.

Figura 4.21: Concentração dos EPT em solução em relação ao tempo de exposição dos dispositivos DGT (a) Fe^{3+} ; (b) Mn^{2+} ; (c) Cu^{2+} ; (d) Pb^{2+} ; (e) Ni^{2+} e (f) Cd^{2+}



4.6 Custos relacionados à produção do material

Os custos envolvidos na extração de Fe e Si da LM e na síntese do material foram calculados para verificar a viabilidade econômica de produção da Fe-MCM-41 proposta. Os reagentes utilizados, bem como as quantidades e os valores em reais (R\$) estão mostrados na Tabela 4.16. Para obtenção do custo dos reagentes realizou-se uma pesquisa online com as cotações mais recentes e o preço apresentado foi baseado em uma média de 3 cotações distintas.

Tabela 4.16: Quantidades de reagentes utilizadas na extração e na síntese e respectivos valores

Reagente	Preço (R\$)	Quantidade utilizada	Valor final (R\$)
CTAB	60,00 (100 g)	1 g	0,60
CH ₃ COOH	75,00 (1 L)	5 mL	0,38
NaOH	29,00 (500 g)	22 g	1,28
NaNO ₃	37,00 (500 g)	10 g	0,74

O Extrato produzido a partir das quantidades mencionadas na Tabela 4.16, rende aproximadamente 140 mL e para a síntese com 1 g de CTAB utiliza-se apenas 17,5 mL do extrato (12,5%). Portanto, considerando os fatores mencionados, o custo final para produção do material foi de R\$1,23 g⁻¹ (\approx U\$0,25 g⁻¹). É importante destacar que com 1 g de material é possível obter 100 amostras para os ensaios de sorção, a partir de 0,01 g de Fe-MCM-41 por amostra. Também é possível obter aproximadamente 100 discos para aplicação nos dispositivos DGT com 1 g de material, chegando a uma excelente relação custo/benefício.

5 Considerações finais

A composição da LM, determinada por DRX e EDXRF, rica em Si e Fe, foi de extrema importância na obtenção do material proposto, uma peneira mesoporosa tipo MCM-41 com incorporação de Fe em sua estrutura. A definição de um método simples e eficiente para o reaproveitamento da LM foi essencial na extração concomitante de Fe e Si para a síntese do material. Fe-MCM-41 foi sintetizado com sucesso, evidenciado por sua caracterização. Destaca-se a formação da estrutura tipo MCM-41 pelos picos característicos na DRX, para as amostras calcinada e não-calcinada e a incorporação do Fe, demonstrada pela presença da banda característica no espectro UV-vis. Também foi possível verificar, pelas análises de infravermelho, a existências de ligações características da estrutura de sílica, bem como do surfactante, no caso do material não-calcinado. Além disso, as imagens de MET mostraram os cilindros característicos formadores do material e o arranjo hexagonal entre eles. O material sintetizado pode ser considerado de baixo custo e de simples obtenção. O material não-calcinado foi empregado com sucesso por apresentar capacidade de sorção superior ao calcinado, proporcionando economia de energia e de tempo no processo, sendo mais vantajoso do ponto de vista ambiental. Foi constatada a viabilidade da aplicação do material não-calcinado para processos de sorção-dessorção de diversos elementos potencialmente tóxicos, apresentando resultados para as capacidades de sorção do material muitas vezes superiores aos encontrados na literatura para materiais similares. Além disso, o material pode ser aplicado na modificação de dispositivos DGT, capazes de pré-concentrar diversos EPT, para o monitoramento, possibilitando o acompanhamento da contaminação ambiental para diversas espécies químicas em águas, solos e sedimentos.

A Fe-MCM-41 sintetizada mostra vantagens do ponto de vista ambiental, por, além de ser proveniente de um reaproveitamento de lama potencialmente poluente, originada do maior desastre ambiental da história do Brasil, é útil no tratamento da água contaminada por EPT pela própria lama, em uma situação de remediação ambiental. Ainda, os dispositivos DGT aqui modificados com a Fe-MCM-41 podem ser utilizados no controle da contaminação do ambiente por EPT a partir da atividade de mineração do ferro, entre outras. O material pode, portanto, ser utilizado na remediação e no monitoramento, contribuindo para a manutenção do equilíbrio ambiental.

Referências

- ACAROGLU, D.; SARI, M.; PISKIN, S. Recycle of gold mine tailings slurry into MCM-41 mesoporous silica with high specific surface area. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, v. 23, p. 12–12, 2017.
- ADRIANO, D.; BOLAN, N.; VANGRONVELD, J.; WENZEL, W. Encyclopedia of soils in the environment. In: HILLEL, D. (Ed.). Oxford: Elsevier, 2005. p. 175–182.
- ADRIANO, D. C. *Trace Elements in the Terrestrial Environment*. Tokyo: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1986.
- ALI, M.; HENG, L. Y.; WICKNESWARI, R.; NAIS, J.; RIPIN, R. Metal distribution and contamination of the mamut river, Malaysia, caused by copper mine discharge. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, v. 73, p. 535–42, 10 2004.
- ALIZADEH, K.; KHALEDYAN, E.; MANSOURPANAH, Y. Synthesis and application of amin-modified Fe₃O₄@MCM-41 core-shell magnetic mesoporous for effective removal of Pb²⁺ ions from aqueous solutions and optimization with response surface methodology. *Journal of Water and Environmental Nanotechnology*, v. 3, n. 3, p. 243–253, 2018.
- ANDRÁS, P.; MIDULA, P.; MATOS, J.; BUCCHERI, G.; DRIMAL, M.; DIRNER, V.; MELICHOVÁ, Z.; TURISOVA, I. Comparison of soil contamination at the selected European copper mines. *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*, v. 16, p. 163–174, 2021.
- ATKINS, P. W.; JONES, L. *Princípios de Química : Questionando a vida moderna e o ambiente*. 5. ed. [S.l.]: Bookman, 2012.
- BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, American Chemical Society, v. 73, n. 1, p. 373–380, 1951.
- BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHMITT, K. D.; CHU, C. T. W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W.; MCCULLEN, S. B.; HIGGINS, J. B.; SCHLENKER, J. L. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Journal of the American Chemical Society*, v. 114, n. 27, p. 10834–10843, 1992.
- BENHAMOU, A.; BAUDU, M.; DERRICHE, Z.; BASLY, J. Aqueous heavy metals removal on amine-functionalized Si-MCM-41 and Si-MCM-48. *Journal of hazardous materials*, v. 171, p. 1001–8, 07 2009.
- BEZERRA, D. M.; ZAPELINI, I. W.; FRANKE, K. N.; RIBEIRO, M. E.; CARDOSO, D. Investigation of the structural order and stability of mesoporous silicas under a humid atmosphere. *Materials Characterization*, v. 154, p. 103–115, 2019.
- BHUYAN, B. A study on arsenic and iron contamination of groundwater in three development blocks of lakhimpur district, assam, India. v. 2, p. 82–87, 01 2010.

- BIDONE, E.; LAYBAUER, L.; CASTILHOS, Z.; MADDOCK, J. Environmental risk increase due to heavy metal contamination caused by a copper mining activity in Southern Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v. 73, p. 277–86, 06 2001.
- BRAGA, R.; BARROS, J.; MELO, D.; MELO, M.; AQUINO, F.; FREITAS, J.; SANTIAGO, R. Kinetic study of template removal of MCM-41 derived from rice husk ash. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 111, p. 1013–1018, 2012.
- BRITTON, R.; LEICESTER, K.; BACON, B. Iron toxicity and chelation therapy. *International journal of hematology*, v. 76, p. 219–28, 11 2002.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938.
- BURRITT, R.; CHRIST, K. Water risk in mining: analysis of the Samarco dam failure. *Journal of Cleaner Production*, v. 178, p. 196–205, 01 2018.
- CARDOSO, D.; SILVA, L.; ZAPELINI, I. Advanced solid catalysts for renewable energy production. In: IGI GLOBAL. [S.l.], 2018. cap. Mesoporous Silicas as Basic Heterogeneous Catalysts for the Formation of Biodiesel, p. 119–155.
- CARMO, F.; KAMINO, L.; JUNIOR, R.; CAMPOS, I.; CARMO, F.; SILVINO, G.; CASTRO, K.; MAURO, M.; UCHOA, N.; MIRANDA, M.; PINTO, C. Fundação tailings dam failures: the environment tragedy of the largest technological disaster of brazilian mining in global context. *Perspectives in Ecology and Conservation*, v. 15, p. 145–151, 07 2017.
- CARROTT, M. R.; CANDEIAS, A.; CARROTT, P.; UNGER, K. Evaluation of the stability of pure silica MCM-41 toward water vapor. *Langmuir*, v. 15, p. 8895–8901, 1999.
- CASPER, S. T.; MEHRA, A.; FARAGO, M. E.; GILL, R. A. Contamination of surface soils, river water and sediments by trace metals from copper processing industry in the churnet river valley, Staffordshire, UK. *Environ Geochem Health*, v. 26, p. 59–67, 2004.
- CHEN, C.; LI, H.; DAVIS, M. E. Studies on mesoporous materials: I. synthesis and characterization of MCM-41. *Microporous Materials*, v. 2, n. 1, p. 17–26, 1993. ISSN 0927-6513.
- CHEN, W.; LI, X.; PAN, Z.; BAO, Y.; MA, S. Efficient adsorption of norfloxacin by Fe-MCM-41 molecular sieves: kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, v. 281, p. 397–403, 2015.
- CHIENG, Z.; MOHYALDINN, M.; HASSAN, A.; BRUINING, H. Experimental investigation and performance evaluation of modified viscoelastic surfactant (VES) as a new thickening fracturing fluid. *Polymers*, v. 12, p. 1470, 06 2020.
- CHOI, J.-S.; YOON, S.-S.; JANG, S.-H.; AHN, W.-S. Phenol hydroxylation using Fe-MCM-41 catalysts. *Catalysis Today*, v. 111, n. 3, p. 280–287, 2006.
- CHOSTAK, C. L.; CAMPOS, M. S.; SILVA, S. B.; ABATE, G.; GRASSI, M. T. Dispositivos DGT modificados com materiais alternativos para uso na especiação de elementos traço. *Química Nova*, v. 38, n. 3, p. 356–363, 2015.
- CONSTANTINO, L. V.; QUIRINO, J. N.; MONTEIRO, A. M.; ABRAO, T.; PARREIRA, P. S.; URBANO, A.; SANTOS, M. J. Sorption and desorption of silver ions by bentonite clays. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 24, n. 12, p. 11349 – 11359, 2017.

- DAVISON, W.; ZHANG, H. In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. *Nature*, v. 367, p. 546–548, 1994.
- DAVISON, W.; ZHANG, H. In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. *Nature*, v. 367, p. 546–548, 1994.
- DAVISON, W.; ZHANG, H. Progress in understanding the use of diffusive gradients in thin films (DGT)-Back to basics. *Environmental Chemistry*, v. 9, p. 1–13, 2012.
- DENG, Y.; XU, X.; WANG, R.; ZHAO, Y. Characterization and photocatalytic evaluation of Fe-loaded mesoporous MCM-41 prepared using iron and silicon sources extracted from iron ore tailing. *Waste and Biomass Valorization*, v. 11, p. 1491–1498, 2020.
- DO, D. *Adsorption analysis - equilibria and kinetics*. London: Imperial College Press, 1998. v. 2.
- DUFFUS, J. Heavy metals a meaningless term? (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, v. 74, p. 793–807, 05 2002.
- DUPONT, C.; GRASS, G.; RENSING, C. Copper toxicity and the origin of bacterial resistance - New insights and applications. *Metallomics: integrated biometal science*, v. 3, p. 1109–18, 2011.
- EBRAHIMZADEH, H.; TAVASSOLI, N.; SADEGHI, O.; AMINI, M.; VAHIDI, S.; AGHIGH, M.; MOAZZEN, E. Extraction of nickel from soil, water, fish, and plants on novel pyridine-functionalized MCM-41 and MCM-48 nanoporous silicas and its subsequent determination by FAAS. *Food Analytical Methods*, v. 5, 2011.
- ECK, P. C.; WILSON, L. Copper toxicity. *Eck Institute of Applied Nutrition and Bioenergetics Ltd*, p. 1–16, 1989.
- EL-NAGGAR, M. R.; AGLAN, R.; SAYED, M. S. Direct incorporation method for the synthesis of molybdophosphate/MCM-41 silica composite: Adsorption study of heavy metals from aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 1, p. 516–525, 2013.
- ENACHE, D.; TANASA, E.; SIMONESCU, C. M.; CULITA, D.; VASILE, E.; OPREA, O.; PANDELE, A.; RAZVAN, A.; DUMITRU, F.; NECHIFOR, G. Schiff base-functionalized mesoporous silicas (MCM-41, HMS) as pb(II) adsorbents. *RSC Advances*, v. 8, p. 176–189, 2018.
- ERICSSON, M. Global mining towards 2030. *Tutkimusraportti - Geologian Tutkimuskeskus*, n. 187, p. 6–17, 2010.
- ESSINGTON, M. E. *Soil and water chemistry*. 2. ed. New York: CRC press, 2004.
- FAGHIHIAN, H.; NAGHAVI, M. Synthesis of amine-functionalized MCM-41 and MCM-48 for removal of heavy metal ions from aqueous solutions. *Separation Science and Technology*, v. 49, 01 2014.
- FIROUZI, A.; KUMAR, D.; BULL, L.; BESIER, T.; SIEGER, P.; HUO, Q.; WALKER, S.; GLINKA, C.; NICOL, J. Cooperative organization of inorganic-surfactant and biomimetic assemblies. *Science (New York, N.Y.)*, v. 267, p. 1138–43, 1995.
- FLEGAL, A.; BROWN, C.; SQUIRE, S.; ROSS, J.; SCELFO, G.; HIBDON, S. Spatial and temporal variations in silver contamination and toxicity in san francisco bay. *Environmental research*, v. 105, p. 34–52, 10 2007.

- FLEMMING, C.; TREVORS, J. Copper toxicity and chemistry in the environment: a review. *Water Air and Soil Pollution*, v. 44, p. 143–158, 03 1989.
- FRACHINI, E.; FERREIRA, C. S. R.; KROETZ, B. L.; URBANO, A.; o, T. A.; SANTOS, M. J. Modeling the kinetics of potentially toxic elements desorption in sediment affected by a dam breakdown disaster in Doce River - Brazil. *Chemosphere*, v. 283, p. 131–157, 2021.
- GALUNIN, E.; ALBA, M. D.; SANTOS, M. J.; ABRÃO, T.; VIDAL, M. Lanthanide sorption on smectitic clays in presence of cement leachates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 74, n. 3, p. 862–875, 2010.
- GALUNIN, E.; FERRETI, J.; ZAPELINI, I.; VIEIRA, I.; TARLEY, C. R. T.; ABRÃO, T.; SANTOS, M. J. Cadmium mobility in sediments and soils from a coal mining area on Tibagi river watershed: Environmental risk assessment. *Journal of Hazardous Materials*, v. 265, p. 280–287, 2014.
- GARALI, A. B.; OUAKAD, M.; GUEDDARI, M. Contamination of superficial sediments by heavy metals and iron in the Bizerte lagoon, northern Tunisia. *Arabian Journal of Geosciences*, v. 3, p. 295–306, 08 2009.
- GARMO, ã.; Rã,yset, O.; STEINNES, E.; FLATEN, T. Performance study of diffusive gradients in thin films for 55 elements. *Analytical chemistry*, v. 75, p. 3573–80, 07 2003.
- GHORBANI, M.; NOWEE, S. Kinetic study of Pb (II) and Ni (II) adsorption onto MCM-41 amine- functionalized nano particle. *Advances in Environmental Technology*, v. 1, p. 101–104, 07 2015.
- GIMPEL, J.; ZHANG, H.; DAVISON, W.; EDWARDS, A. In situ trace metal speciation in lake surface waters using DGT, dialysis, and filtration. *Environmental science and technology*, v. 37, p. 138–46, 2003.
- GONZáLEZ-CORTÉS, S.; IMBERT, F. E. Advanced solid catalysts for renewable energy production. In: IGI GLOBAL. [S.l.], 2018. cap. Mesoporous Silicas as Basic Heterogeneous Catalysts for the Formation of Biodiesel, p. 126–140.
- GUIBAL, R.; BUZIER, R.; LISSALDE, S.; GUIBAUD, G. Adaptation of diffusive gradients in thin films technique to sample organic pollutants in the environment: an overview of o-DGT passive samplers. *Science of The Total Environment*, v. 693, p. 1–12, 2019.
- HARPER, M.; DAVISON, W.; TYCH, W. DIFS-a mdelling and simulation tool for DGT induced trace metal remobilization in sediments and soils. *Environmental Modelling and Software*, v. 15, p. 55–66, 2000.
- HEGAZY, M.; ELMORSI, M.; EBEID, E. Corrosion protection of aluminum metal using MCM-41 films supported by silver nanoparticles and distyrylpyrazine photopolymer. *Advanced Science, Engineering and Medicine*, v. 7, p. 378–384, 2015.
- HOLLER, J. S.; NORDBERG, G. F.; FOWLER, B. A. Chapter 39 - silver. In: NORDBERG, G. F.; FOWLER, B. A.; NORDBERG, M.; FRIBERG, L. T. (Ed.). *Handbook on the Toxicology of Metals*. 3. ed. Burlington: Academic Press, 2007. p. 809–814.
- HOLMES, S. M.; ZHOLOBENKO, V. L.; THURSFIELD, A.; PLAISTED, R. J.; CUNDY, C. S.; DWYER, J. In situ ftir study of the formation of MCM-41. *Chemical Society. Faraday Transactions. Journal*, Royal Society of Chemistry, v. 94, n. 14, p. 2025–2032, 1998.

- HOSSAIN, D.; ISLAM, M.; SULTANA, N.; TUSHER, T. Assessment of iron contamination in groundwater at tangail municipality, Bangladesh. *Journal of Environmental Science and Natural Resources*, v. 6, p. 117–121, 02 2015.
- HOUSECROFT, C.; SHARPE, A. G. *Química Inorgânica*. Rio de Janeiro: LTC, 2013.
- HUDSON-EDWARDS, K.; JAMIESON, H.; LOTTERMOSER, B. Mine wastes: past, present, future. *Elements*, v. 7, p. 375–380, 12 2011.
- HUHEEY, J.; KEITER, E.; KEITER, R.; MEDHI, O. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*. [S.l.]: Pearson Education, 2006. ISBN 9788177581300.
- HUO, Q.; MARGOLESE, D.; CIESLA, U.; DEMUTH, D.; FENG, P.; GIER, T.; SIEGER, P.; FIROUZI, A.; CHMELKA, B. Organization of organic molecules with inorganic molecular species into nanocomposite biphasic arrays. *Chemistry of Materials*, v. 6, p. 1176–1191, 1994.
- JIN, S.; QIU, G.; XIAO, F.; CHANG, Y.; WAN, C.; YANG, M. Investigation of the structural characterization of mesoporous molecular sieves MCM-41 from Sepiolite. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 90, p. 957–961, 02 2007.
- JUNIOR, T. F. S.; MOREIRA, E. B.; HEINECK, K. Barragens de contenção de rejeitos de mineração no Brasil. *Holos*, v. 5, n. 34, p. 1–39, 2018.
- KABATA-PENDIAS, A. *Trace Elements in Soils and Plants*. Boca Raton: CRC Press, 2011.
- KABATA-PENDIAS, A.; SZTEKE, B. *Trace Elements in Abiotic and Biotic Environments*. [S.l.: s.n.], 2015. 155-158 p.
- KAEWPRACHUM, W.; WONGSAKULPHASATCH, S.; KIATKITTIPONG, W.; STRIOLO, A.; CHENG, C. K.; ASSABUMRUNGRAT, S. Sds modified mesoporous silica MCM-41 for the adsorption of Cu²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺ from aqueous systems. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 8, 2019.
- KLOPROGGE, J. T.; PONCE, C. P.; LOOMIS, T. A. *The Periodic Table: Nature's Building Blocks*. [S.l.], 2021. 253-476 p.
- KOSSOFF, D.; DUBBIN, W.; ALFREDSSON, M.; EDWARDS, S.; MACKLIN, M.; HUDSON-EDWARDS, K. Mine tailings dams: characteristics, failure, environmental impacts, and remediation. *Applied Geochemistry*, v. 51, p. 229–245, 2014.
- LEWIS, K. H.; BINK, D. L.; MULLER, L. M. *Inspection, maintenance and operation of dams in pennsylvania*. Pittsburgh: Pennsylvania Department of Environmental Protection, 2009.
- LI, B.; WU, K.; YUAN, T.; HAN, C.; XU, J.; PANG, X. Synthesis, characterization and catalytic performance of high iron content mesoporous Fe-MCM-41. *Microporous and Mesoporous Materials - MICROPOROUS MESOPOROUS MAT*, v. 151, p. 277–281, 2011.
- LI, B.; WU, K.; YUAN, T.; HAN, C.; XU, J.; PANG, X. Synthesis, characterization and catalytic performance of high iron content mesoporous Fe-MCM-41. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 151, p. 277–281, 2012.
- LI, D.; MIN, H.; JIANG, X.; XIANQIANG, R.; ZOU, L.; FAN, J. One-pot synthesis of aluminum-containing ordered mesoporous silica MCM-41 using coal fly ash for phosphate adsorption. *Journal of colloid and interface science*, v. 404, p. 42–48, 2013.

- LI, X.; YU, H.; HE, Y.; XUE, X. Synthesis of fe-mcm-41 using iron ore tailings as the silicon and iron source. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, p. 1–5, 2012.
- LI, Z.; LIU, Y.; YANG, X.; XING, Y.; YANG, Q.; YANG, R. Adsorption thermodynamics and desorption properties of gaseous polycyclic aromatic hydrocarbons on mesoporous adsorbents. *Adsorption*, v. 23, 2017.
- LOZANO, F. A. E. *Seleção de locais para barragens de rejeitos usando o método de análise hierárquica*. Dissertação (Mestrado) — Universidade de São Paulo, 2006.
- MASCARENHAS, A. J. S.; OLIVEIRA, E. C.; PASTORE, E. O. Peneiras moleculares: selecionando as moléculas por seu tamanho. *Química nova na escola*, n. 2, p. 25–34, 2001.
- MIESSLER, G.; TARR, D.; FISCHER, P. *Química Inorgânica*. 5. ed. PEARSON BRASIL, 2014. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=dZGIvAEACAAJ>>.
- MILU, V.; LEROY, J.; PEIFFERT, C. Water contamination downstream from a copper mine in the Apuseni Mountains, Romania. *Environmental Geology*, v. 42, p. 773–782, 10 2002.
- MISRAN, H.; SINGH, R.; BEGUM, S.; YARMO, M. A. Processing of mesoporous silica materials (MCM-41) from coal fly ash. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 186, n. 1, p. 8–13, 2007.
- MO T.AND JIANG, D.; SHI, D.; XU, S.; HUANG, X.; HUANG, Z. Remediation mechanism of double-resistant bacteria-sedum alfredii hance on Pb- and Cd-contaminated soil. *Ecological Processes*, v. 11, p. 1–15, 2022.
- MOHAMMADNEZHAD, G.; ABAD, S.; SOLTANI, R.; DINARI, M. Study on thermal, mechanical and adsorption properties of amine-functionalized MCM-41/PMMA and MCM-41/PMMA nanocomposites prepared by ultrasonic irradiation. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 39, 2017.
- MONNIER, A.; SCHUTH, F.; HUO, Q.; KUMAR, D.; MARGOLESE, D.; MAXWELL, R.; STUCKY, G.; KRISHNAMURTY, M.; PETROFF, P.; FIROUZI, A.; JANICKE, M.; CHMELKA, B. Cooperative formation of inorganic-organic interfaces in the synthesis of silicate mesostructures. *Science (New York, N.Y.)*, v. 261, p. 1299–303, 10 1993.
- MWESIGYE, A. R.; TUMWEBAZE, S. Water contamination with heavy metals and trace elements from kilembe copper mine and tailing sites in western uganda; implications for domestic water quality. *Chemosphere*, v. 169, p. 281–287, 02 2017.
- NIGHTINGALE, E. R. J. Phenomenological theory of ion solvation. effective radii of hydrated ions. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 63, n. 9, p. 1381–1387, 1959.
- NUNEZ, M.; URRUTIA, P.; MENA, N.; AGUIRRE, P.; TAPIA, V.; SALAZAR, J. Iron toxicity in neurodegeneration. *Biometals: an international journal on the role of metal ions in biology, biochemistry, and medicine*, v. 25, p. 761–76, 02 2012.
- PALANI, A.; GOKULAKRISHNAN, N.; PALANICHAMY, M.; PANDURANGAN, A. Transesterification of dimethyl carbonate with diethyl carbonate over Al-Zn-MCM-41 and Al-MCM-41 molecular sieves. *Applied Catalysis A: General*, v. 304, p. 152–158, 2006.
- PARIDA, K.; DASH, S. Adsorption of Cu²⁺ on spherical Fe-MCM-41 and its application for oxidation of adamantane. *Journal of hazardous materials*, v. 179, p. 642–649, 07 2010.

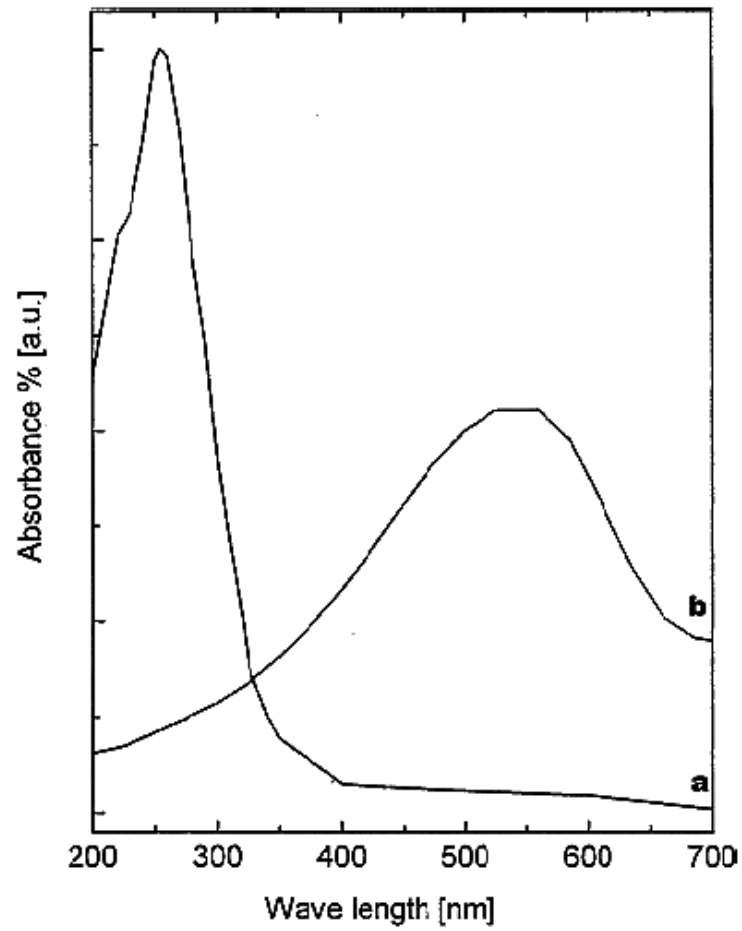
- QUEIROZ, H.; NÓBREGA, G.; FERREIRA, T.; ALMEIDA, L.; ROMERO, T.; SANTAELLA, S.; BERNARDINO, A.; OTERO, X. The Samarco mine tailing disaster: a possible time-bomb for heavy metals contamination? *Science of The Total Environment*, v. 637, p. 498–506, 10 2018.
- RAYNER-CANHAM, G.; GARCÍA, R. *Química Inorgánica Descriptiva*. [S.l.]: Alhambra Mexicana, Editorial, S.A. de C.V., 2000. (Pearson educación).
- RAYNER-CANHAM, G.; OVERTON, T. *Química Inorgânica Descriptiva*. Rio de Janeiro: LTC, 2015.
- REHMAN, M.; LIJUN, L.; WANG, Q.; HAMZAH, M. S.; BASHIR, S.; BALOCH, S.; PENG, D. Copper environmental toxicology, recent advances, and future outlook: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 26, p. 18003–18016, 2019.
- REICHL, C.; SCHATZ, M. *World mining data 2023*. [S.l.]: Federal Ministry of Finance, 2023. <https://www.world-mining-data.info/wmd/downloads/PDF/WMD2023.pdf>. Acesso em 11/05/2023.
- REICHSTADTER, M.; GAO, Y.; DIVIS, P.; MA, T.; GAULIER, C.; LEERMAKERS, M. Cysteine-modified silica resin in DGT samplers for mercury and trace metals assessment. *Chemosphere*, v. 263, p. 1–13, 2020.
- ROCHE, C.; THYGESEN, K.; BAKER, E. Mine tailings storage: safety is no accident. *UN Environment, GRID-Arendal*, 11 2017.
- SALVADOR, G.; LEAL, C.; AO, G. B.; PESSALI, T.; ALVES, C. B.; ROSA, G.; LIGEIRO, R.; MONTAG, L. Mining activity in Brazil and negligence in action. *Perspectives in Ecology and Conservation*, v. 18, p. 137–142, 2020.
- SAMANTA, S.; GIRI, S.; SASTRY, P. U.; MAL, N. K.; MANNA, A.; BHAUMIK, A. Synthesis and characterization of iron-rich highly ordered mesoporous Fe-MCM-41. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 42, n. 13, p. 3012–3018, 2003.
- SARKAR, A.; SHEKHAR, S. Iron contamination in the waters of Upper Yamuna basin. *Groundwater for Sustainable Development*, v. 7, p. 421–429, 09 2018.
- SCHIFF, K.; BROWN, J.; DIEHL, D.; GREENSTEIN, D. Extent and magnitude of copper contamination in marinas of the san diego region, california, usa. *Marine Pollution Bulletin*, v. 54, n. 3, p. 322–328, 2007.
- SCHWANKE, A. J.; PERGHER, S. B. C. Peneiras moleculares mesoporosas MCM-41: uma perspectiva histórica, o papel de cada reagente na síntese e sua caracterização básica. *Perspectiva*, v. 36, n. 135, p. 113–125, 2012.
- SEGURA, F.; NUNES, E.; PANIZ, F.; PAULELLI, A.; RODRIGUES, G.; BRAGA, G.; PEDREIRA, W.; BARBOSA, F.; CERCHIARO, G.; SILVA, F.; BATISTA, B. Potential risks of the residue from Samarco's mine dam burst (Bento Rodrigues, Brazil). *Environmental Pollution*, v. 218, p. 814–825, 08 2016.
- SILVA, F.; LIMA, M.; NETO, C.; SÃi, J.; SOUZA, L. D.; CALDEIRA, V.; SANTOS, A.; JR, G. Catalytic deoxygenation of c18 fatty acids over HAIMCM-41 molecular sieve. *Biomass Conversion and Biorefinery*, v. 8, p. 1–9, 03 2018.
- SIMONSEN, R. C. *História econômica do Brasil 1500-1820*. Brasília: Senado Federal Conselho Editorial, 2005.

- SLANINOVA, A.; MÁCHOVÁ, J.; SVOBODOVA, Z. Fish kill caused by aluminium and iron contamination in a natural pond used for fish rearing: a case report. *Veterinarni medicina*, v. 59, p. 573–581, 01 2014.
- SOBRINHO, N. M. B. A.; BARRA, C. M.; LÃ, O. R. Química e mineralogia do solo. In: SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO. 1. ed. [S.l.], 2009. cap. Química dos metais pesados no solo, p. 249–312.
- SOLTANI, R.; DINARI, M.; MOHAMMADNEZHAD, G. Ultrasonic-assisted synthesis of novel nanocomposite of poly(vinyl alcohol) and amino-modified mcm-41: a green adsorbent for Cd(II) removal. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 40, p. 533–542, 2017.
- SPARKS, D. L. Toxic Metals in the Environment: The Role of Surfaces. *Elements*, v. 1, n. 4, p. 193–197, 2005.
- SPITZ, K.; TRUDINGER, J. *Mining and the environment from ore to metal*. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2008.
- STEFANIS, A.; KACIULIS, S.; PANDOLFI, L. Preparation and characterization of Fe-MCM-41 catalysts employed in the degradation of plastic materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 99, p. 140–148, 02 2007.
- SZEGEDI, A.; KÓNYA, Z.; MÉHN, D.; SOLYMÁR, E.; PÁL-BORBÉLY, G.; HORVÁTH, Z. E.; BIRÓ, L. P.; KIRICSI, I. Spherical mesoporous MCM-41 materials containing transition metals: synthesis and characterization. *Applied Catalysis A: General*, v. 272, n. 1, p. 257–266, 2004.
- TAKENO, N. *Atlas of Eh-pH Diagrams*. [S.l.]: National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2005. 1-9 p.
- THAKUR, A.; NISOLA, G.; LIMJUCO, L.; PAROHINOG, K.; TORREJOS, R.; SHAHI, V.; CHUNG, W. Polyethylenimine-modified mesoporous silica adsorbent for simultaneous removal of Cd(II) and Ni(II) from aqueous solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 49, 2017.
- TODD, J. Chronic copper toxicity of ruminants. *Proceedings of the Nutrition Society*, v. 28, p. 189–197, 1969.
- TREVORS, J.; COTTER, C. Copper toxicity and uptake in microorganisms. *Journal of Industrial Microbiology*, v. 6, p. 77–84, 1990.
- VARGAS, A. M. M.; CAZETTA, A. L.; KUNITA, M. H.; SILVA, T. L.; ALMEIDA, V. C. Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (*Delonix regia*): study of adsorption isotherms and kinetic models. *Chemical Engineering Journal*, v. 168, n. 2, p. 722–730, 2011. ISSN 1385-8947.
- WANG, T.; WANG, Z.; ZHAO, J.; WANG, Z. Effective catalyst for oxidation synthesis of 2,4,6-trimethylbenzoyldiphenylphosphine oxide: V/MCM-41. *Catalysis Letters*, v. 148, p. 953–957, 2018.
- WANG, Z.; ER, Q.; ZHANG, C.; LIU, J.; LIANG, X.; ZHAO, Y. A new dgt technique based on nano-sized Mg₂Al layered double hydroxides with DTPA for sampling of eight anionic and cationic metals. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 30, p. 1–12, 2022.

- WANTALA, K.; KAEWBUDDEE, C.; STHIANNOPKAO, S.; CHANPIWAT, P. Optimization and mechanisms of As(III) removal from aqueous solution using Fe-MCM-41 immobilized on GAC. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 6, p. 2191–2199, 2018.
- WANTALA, K.; STHIANNOPKAO, S.; SRINAMEB, B.; GRIDANURAK, N.; KIM, K. Synthesis and characterization of Fe-MCM-41 from rice husk silica by hydrothermal technique for arsenate adsorption. *Environmental geochemistry and health*, v. 32, p. 261–266, 08 2010.
- WEI, T.; GUAN, D.; LI, X.; HAO, Y.; TENG, H.; YANG, J.; XU, Y.; LI, G. Analysis of studies on environmental measurements using diffusive gradients in thin-films (DGT) from 1994 to 2020. *Journal of Soils and Sediments*, v. 22, p. 1069–1079, 2022.
- WU, S.; FENGTING, L.; XU, R.; WEI, S.; WEI, Z. Synthesis of thiol-functionalized mcm-41 mesoporous silicas and its application in Cu(II), Pb(II), Ag(I), and Cr(III) removal. *Journal of Nanoparticle Research*, v. 12, p. 2111–2124, 2010.
- WU, Y.; TANG, Y.; LIU, P.; LI, X.; CHEN, W.; XUE, Y. The correlation of adsorption behavior between ciprofloxacin hydrochloride and the active sites of Fe-doped MCM-41. *Frontiers in Chemistry*, v. 6, p. 1–11, 2018.
- YANG, G.; DENG, Y.; DING, H.; LIN, Z.; SHAO, Y.; WANG, Y. A facile approach to synthesize MCM-41 mesoporous materials from iron ore tailing: influence of the synthesis conditions on the structural properties. *Applied Clay Science*, v. 111, p. 61–66, 2015.
- YANG, G.; DENG, Y.; WANG, J. Non-hydrothermal synthesis and characterization of MCM-41 mesoporous materials from iron ore tailing. *Ceramics International*, v. 40, p. 7401–7406, 06 2014.
- YU, H.; XUE, X.; HUANG, D. Synthesis of mesoporous silica materials (MCM-41) from iron ore tailings. *Materials Research Bulletin*, v. 44, p. 2112–2115, 11 2009.
- ZAPELINI, I. W.; SILVA, L. L.; OLIVEIRA, C. L. P.; CARDOSO, D. Enhancing the accessibility to basic sites of As-synthesized silicas applied in catalytic transesterification. *Applied Surface Science*, v. 507, p. 145–159, 2020.
- ZHANG, C.; DING, S.; XU, D.; TANG, Y.; WONG, M. Bioavailability assessment of phosphorus and metals in soils and sediments: A review of diffusive gradients in thin films (DGT). *Environmental monitoring and assessment*, v. 186, p. 7367–7378, 2014.
- ZHANG, H.; DAVISON, W.; MILLER, S.; TYCH, W. In situ high resolution measurements of fluxes of Ni, Cu, Fe, and Mn and concentrations of Zn and Cd in porewaters by DGT. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 59, p. 4181–4192, 1995.
- ZHAO, X.; WANG, M.; WANG, H.; TANG, D.; HUANG, J.; SUN, Y. Study on the remediation of Cd pollution by the biomineralization of urease-producing bacteria. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, v. 16, p. 268, 2019.
- ZHU, W.; WANG, J.; WU, D.; LI, X.; LUO, Y.; HAN, C.; MA, W.; HE, S. Investigating the heavy metal adsorption of mesoporous silica materials prepared by microwave synthesis. *Nanoscale Research Letters*, v. 12, 2017.

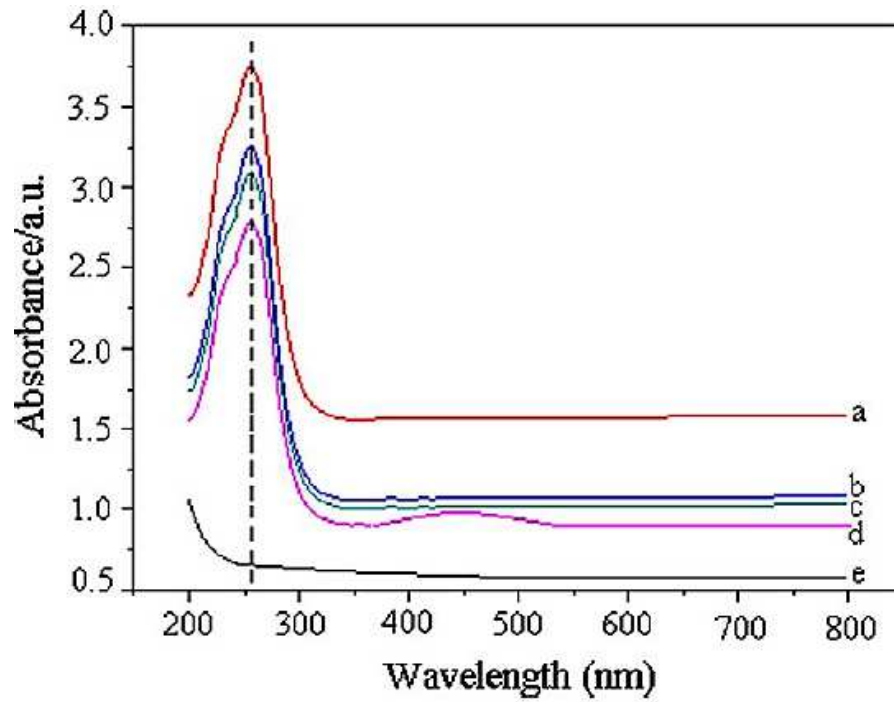
.1 Anexo

Figura 1: Espectros de reflectância difusa no UV-vis para (a) Fe-MCM-41, (b) α -Fe₂O₃



Fonte: (SAMANTA et al., 2003)

Figura 2: Espectros de UV-vis para as amostras (a) 4,57% Fe-MCM-41, (b) 7,34% Fe-MCM-41, (c) 11,75% Fe-MCM-41, (d) 13,21% Fe-MCM-41 e (e) Si-MCM-41



Fonte: (LI et al., 2012)