

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DIRETORIA DE ENSINO E EDUCAÇÃO PROFISSIONAL  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA**

CAROLINE MAYARA MEURER REOLON

**UTILIZAÇÃO DE SÍLICA MESOPOROSA MAGNÉTICA PARA REMOÇÃO DE BÁRIO  
CONTIDO EM ÁGUA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

MEDIANEIRA - PR

2016

CAROLINE MAYARA MEURER REOLON

**UTILIZAÇÃO DE SÍLICA MESOPOROSA MAGNÉTICA PARA REMOÇÃO DE BÁRIO  
CONTIDO EM ÁGUA**

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado ao Curso Superior de Licenciatura em Química, do Departamento Acadêmico de Química, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Medianeira, como requisito para à obtenção do título de Licenciada em Química.

Orientador: Prof. Dr. Daniel Walker Tondo.  
Co-orientador: Prof. Dr. Alesandro Bail.

MEDIANEIRA - PR

2016

## **TERMO DE APROVAÇÃO**

### **UTILIZAÇÃO DE SÍLICA MESOPOROSA MAGNÉTICA PARA REMOÇÃO DE BÁRIO CONTIDO EM ÁGUA**

por

**CAROLINE MAYARA MEURER REOLON**

Este(a) Trabalho de Conclusão de Curso 2 (TCC 2) foi apresentado(a) em \_\_\_\_ de \_\_\_\_\_ de 2016 como requisito parcial para a obtenção do título de Licenciada em Química. O(a) candidato(a) foi arguido(a) pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

---

Daniel Walker Tondo  
Orientador(a)

---

Cristiana da Silva  
Membro titular

---

Ismael Laurindo Costa Junior  
Membro titular

Documento original disponível na coordenação do curso de Licenciatura em Química.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, por iluminar meu caminho, guiar-me e proteger-me em todos os momentos de minha vida, possibilitando essa e demais conquistas.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Daniel Walker Tondo e co-orientadores, Prof. Dr. Alesandro Bail e Renata Mello Giona, pela orientação, confiança, ensinamentos e paciência, os quais foram essenciais para essa conquista.

À minha família, agradeço muito pelo apoio psicológico e financeiro, pela preocupação, força e dedicação para que este sonho se realizasse. A minha irmã que se dispôs a me ajudar em todos os momentos que precisei. Agradeço também a meu esposo, por todo apoio, compreensão, carinho, respeito e amor, seu companheirismo foi incentivador e a todos os amigos que me incentivam a continuar nesta jornada.

As amigas do grupo de pesquisa Luciane, Juliana, Ana Caroline e Larissa, que me auxiliaram neste trabalho em tantos momentos, agradeço pela amizade, apoio, paciência e por toda a experiência e conhecimento adquirido com vocês. Também, ao grupo LACER, por permitirem desenvolver este trabalho no grupo de pesquisa.

A Fundação Araucária, a Sanepar e a UTFPR, Campus Medianeira, pelo apoio e financiamento do projeto.

Por fim, a todos os outros professores da UTFPR, Campus Medianeira e demais instituições que colaboraram com este trabalho de alguma forma.

REOLON, Caroline Mayara Meurer. **Utilização de sílica mesoporosa magnética para remoção de bário contido em água.** 2016. 69 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, PR, 2016.

## RESUMO

Devido ao crescimento populacional e industrial, faz-se necessária uma maior utilização de água e, como consequência, ocorre uma maior inserção de resíduos descartados inadequadamente. Com isso, os íons de metais, como o contaminante bário, estão cada vez mais presentes nas águas superficiais e subterrâneas. Segundo a OMS, a concentração máxima de bário em uma água potável é de  $0,7 \text{ mg.L}^{-1}$ . Desse modo, técnicas de tratamento por adsorção para sua remoção estão sendo cada vez mais desenvolvidas. Materiais magnéticos finamente particulados são considerados potenciais removedores de contaminantes, em razão da alta capacidade de adsorção, da fácil separação por magnetização e do baixo custo de sua síntese. Este trabalho propõe a remoção do contaminante bário ( $\text{Ba}^{2+}$ ) utilizando como material adsorvente o sólido magnético  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ , mediante à síntese, caracterização e avaliação da capacidade de adsorção. Além disso, foi avaliado o melhor modelo de isoterma que descreve o processo de adsorção estudado. O sólido sintetizado foi caracterizado por espectroscopia de infravermelho, isotermas de adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$ , pelo método BET, difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão, análise termogravimétrica e o ponto de carga zero. Com os testes de caracterização foi possível identificar o recobrimento de sílica e, conseqüentemente, o aumento da área superficial dos poros, elevando a capacidade de adsorção do sólido magnético. Avaliou-se a capacidade de adsorção através de sistemas de batelada, variando-se os parâmetros de massa, concentração, tempo, temperatura e pH. Os dados obtidos foram ajustados para os modelos cinéticos de pseudo-primeira e segunda ordem, sendo este último o que apresentou melhores ajustes. A isoterma obtida do gráfico  $Q_e$  versus  $C_e$  é classificada como isoterma do tipo S “*Spherical*”, atuando na forma de adsorção cooperativa. Os dados de equilíbrio não foram ajustados pelas isotermas de Langmuir e Freundlich. Verificou-se uma adsorção máxima de  $0,27 \text{ mg}$  de  $\text{Ba}^{2+}$  por grama de adsorvente, sendo esse resultado obtido utilizando-se  $0,10 \text{ g}$  de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ , a partir de 15 minutos de contato. Verificou-se também que alterando-se a temperatura e pH da solução, a capacidade de adsorção de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  não sofre alteração.

**Palavras-Chave:** Contaminação. Materiais Magnéticos. Adsorção. Sílica. Bário.

REOLON, Caroline Mayara Meurer. **Utilização de sílica mesoporosa magnética para remoção de bário contido em água.** 2016. 69 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, PR, 2016

## ABSTRACT

Due to population and industrial growth, a greater use of water is necessary and, as a consequence, there is a greater insertion of waste discarded inadequately. As a result, metal ions, such as barium contaminants, are increasingly present in surface and groundwater. According to WHO, the maximum concentration of barium in drinking water is 0.7 mg.L<sup>-1</sup>. Thus, adsorption treatment techniques for its removal are being increasingly developed. Magnetic materials finely particulate are considered potential contaminant removers, due to the high adsorption capacity, the easy separation by magnetization and the low cost of their synthesis. This work proposes the removal of the barium contaminant (Ba<sup>2+</sup>) using adsorbent material called magnetic solid Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>, through the synthesis, characterization and evaluation of the adsorption capacity. Besides, it is evaluated the best isotherm model describing the adsorption process studied. The synthesized solid was characterized by infrared spectroscopy, adsorption-desorption isotherms of N<sub>2</sub> by BET method, X-ray diffraction, transmission electron microscopy, thermogravimetric analysis and point of zero charge. With the characterization tests it was possible to identify the silica coating and, consequently, the increase of the surface area of the pores, elevating the adsorption capacity of the magnetic solid. It was evaluated the adsorption capacity through batch systems, varying the parameters of mass, concentration, time, temperature and pH. The obtained data were adjusted to the kinetic models of pseudo-first and second order, the latter being the one that presented better adjustments. The isotherm obtained from the Q<sub>e</sub> versus C<sub>e</sub> chart is classified as S "Spherical" type isotherm, acting in the form of cooperative adsorption. The equilibrium data were not adjusted by the Langmuir and Freundlich isotherms. It was observed a maximum adsorption of 0.2758 mg Ba<sup>2+</sup> by gram of adsorbent, this result being obtained using 0.10 g of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>, after 15 minutes of contact. It has also been found that by altering the temperature and pH of the solution, the adsorption capacity of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> remains unchanged.

**Keywords:** Contamination. Magnetic Materials. Adsorption. Silica. Barium.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Distribuição de diâmetros de poros dos materiais microporoso, mesoporoso e macroporosos.....	18
Figura 2 – Classificação das isotermas de adsorção segundo B.E.T.....	19
Figura 3 - Classificação das isotermas de adsorção segundo Giles e colaboradores...20	
Figura 4 - Curvas de isotermas de adsorção para cada processo de adsorção. ....	22
Figura 5 - Sistema core/shell.....	27
Figura 6 - Reação da síntese de $Fe_3O_4$ .....	31
Figura 7 - Estrutura sulfonazo III .....	36
Figura 8 - Reação de complexação íons bário com sulfonazo III em meio ácido. ....	37
Figura 9 - Espectros vibracionais na região de infravermelho, entre $4000-400\text{ cm}^{-1}$ , dos sólidos (a) $Fe_3O_4$ e (b) $Fe_3O_4@SiO_2$ , em pastilha de KBr. ....	40
Figura 10 - Isotermas de adsorção-dessorção de $N_2$ dos sólidos (a) $Fe_3O_4$ e (b) $Fe_3O_4@SiO_2$ .....	42
Figura 11 – Difratograma de raios X, pelo método pó, dos sólidos (a) $Fe_3O_4$ e (b) $Fe_3O_4@SiO_2$ .....	44
Figura 12 - Microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos sólidos (a) $Fe_3O_4$ e (b) $Fe_3O_4@SiO_2$ .....	45
Figura 13 – Curvas de TG dos sólidos (a) $Fe_3O_4$ e (b) $Fe_3O_4@SiO_2$ . ....	46
Figura 14 - Gráfico do pH final em função do pH inicial do sólido $Fe_2O_4@SiO_2$ . ....	47
Figura 15 - Ponto de carga zero - Variação entre os pHs final e inicial da solução em função do pH inicial. ....	48
Figura 16 - Curva de calibração do complexo bário ( $Ba^{2+}$ ) + sulfonazo III, em espectrofotômetro na região do Uv-Vis. ....	49
Figura 17 - Batelada variando massa de $Fe_3O_2@SiO_2$ em contato com bário.....	50
Figura 18 - Batelada variando tempo de contato entre $Fe_3O_2@SiO_2$ e bário. ....	51
Figura 19 - Batelada variando a temperatura do meio do contato de $Fe_3O_2@SiO_2$ com bário. ....	52
Figura 20 - Batelada variando o pH do meio do contato de $Fe_3O_2@SiO_2$ com bário. ....	53

Figura 21 – Quantidade adsorvida do adsorvato pelo adsorvente versus concentração do adsorvato em equilíbrio. ....	55
Figura 22 - Modelo linear da isoterma de adsorção de Lagmuir. ....	56
Figura 23 - Modelo de pseudo-primeira ordem ....	59
Figura 24 - Modelo de pseudo-segunda ordem.....	59



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Relação dos reagentes utilizados durante a síntese dos materiais.....	32
Tabela 2 - Relação dos reagentes utilizados para o procedimento de complexação.....	37
Tabela 3 - Análise textural dos sólidos sintetizados. ....	43
Tabela 4 – Parâmetros experimentais e teóricos para a capacidade máxima de adsorção. .....	56
Tabela 5 – Ajustes cinéticos pseudo-primeira e segunda ordem .....	58

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ba <sup>2+</sup>	Bário.
BET	Brunauer, Emmett e Teller.
BJH	Barret, Joiner, Halenda.
DRX	Difração de Raios X.
FTIR	Infravermelho com Transformada de Fourier.
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão.
N <sub>2</sub>	Nitrogênio.
NPs	Nanopartículas Magnéticas.
P <sub>CZ</sub>	Ponto de Carga Zero.
pH	Potencial Hidrogeniônico
UV-Vis	Ultravioleta-Visível.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>12</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>14</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	14
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>15</b>
3.1 CONTAMINANTE BÁRIO .....	15
3.2 TÉCNICA DE ADSORÇÃO PARA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES .....	16
3.2.1 Sólidos Adsorventes.....	17
3.2.2 Isotermas de Adsorção.....	18
3.2.2.1 Modelo de Isoterma de Adsorção de Langmuir.....	22
3.2.2.2 Modelo de Isoterma de Adsorção de Freundlich .....	23
3.2.3 Modelos cinéticos .....	24
3.3 MATERIAIS MAGNÉTICOS FINAMENTE PARTICULADOS.....	26
3.3.1 Recobrimento com Sílica Mesoporosa .....	26
3.3.2 Aplicações de Nanopartículas de Óxido de Ferro Recobertas com Sílica Mesoporosa.....	28
<b>4 METODOLOGIA</b> .....	<b>30</b>
4.1 SÍNTESE DAS PARTÍCULAS .....	30
4.1.1 Síntese da Partícula Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	30
4.1.2 Síntese da Partícula Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> .....	31
4.2 CARACTERIZAÇÃO .....	32
4.2.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier.....	32
4.2.2 Isotermas de Adsorção-Dessorção de Nitrogênio .....	33
4.2.3 Difração de Raios X.....	33
4.2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão .....	34
4.2.5 Análise Termogravimétrica .....	34
4.2.6 Determinação do Ponto de Carga Zero.....	35
4.3 ANÁLISE DO CONTAMINANTE .....	36
4.3.1 Procedimento para Determinação de íons bário .....	36
4.3.2 Teste de Adsorção do Contaminante em Batelada .....	37
4.3.2.1 Variação de Massa.....	38
4.3.2.2 Variação de Tempo .....	39
4.3.2.3 Variação de Temperatura.....	39
4.3.2.4 Variação de pH.....	39
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>40</b>
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS SÓLIDOS MAGNÉTICOS ADSORVENTES.....	40
5.1.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier.....	40
5.1.2 Isotermas de Adsorção-Dessorção de Nitrogênio .....	41
5.1.3 Difração de Raios-X .....	43
5.1.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão .....	45

5.1.5 Análise Termogravimétrica.....	45
5.1.6 Ponto de Carga Zero.....	46
5.2 TESTES DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DA Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> .....	49
5.2.1 Determinação de Íons Bário.....	49
5.2.2 Testes de Adsorção em Batelada .....	50
5.2.3 Modelo de Isotherma de adsorção .....	55
5.2.4 Modelagem Cinética.....	57
<b>6 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>60</b>
<b>7 REFERÊNCIAS.....</b>	<b>61</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A população humana, na sua totalidade, necessita consumir vários litros de água doce diariamente para sua sobrevivência. Portanto, qualidade da água que é destinada para o consumo humano é de extrema importância, pois, interfere na saúde e bem estar dos seres humanos (BAIRD, *et al.* 2011; SAVAZZI, 2008; MANAHAN, 2013).

Os problemas relacionados a qualidade e quantidade do abastecimento de água são cada vez mais comuns e mais graves. Apenas 0,1% da água na Terra é considerada doce e, cerca de metade da água potável é obtida de águas subterrâneas, sendo essas acrescidas da água doce superficial, correspondente à parcela de água mais comumente utilizada pelos seres humanos. Devido ao crescimento populacional e industrial, cresceu também a demanda por água em várias atividades, além disso, em consequência da contaminação que é gerada por resíduos biológicos e químicos descartados inadequadamente, a porcentagem de água potável existente é ainda mais reduzida (BAIRD, *et al.* 2011; MANAHAN, 2013).

Os íons de metais pesados estão cada vez mais presentes nas águas superficiais e subterrâneas, como contaminantes, o que é causado pelas diversas atividades industriais (LIMA, *et al.* 2010) e por fontes geológicas (MANAHAN, 2013). Assim, técnicas de tratamento para a remoção destes íons estão sendo cada vez mais desenvolvidas.

A preparação de materiais adsorventes finamente particulados, consiste em um método relativamente simples, prático e eficiente na remoção de íons de metais pesados presentes na água (GIONA E BAIL, 2015; WANG, *et al.* 2010). Entretanto, esses materiais apresentam uma desvantagem, devido à dificuldade de separação, remoção e recuperação das mesmas (GIONA E BAIL, 2015). Dessa forma, utiliza-se materiais magnéticos finamente particulados, pois esses podem ser recobertos por materiais adsorventes e serem separadas do meio de reação, pela aplicação de um campo magnético externo (WANG, *et al.* 2010).

Esses sistemas magnéticos são chamados de estruturas *core/shell* devido a existência de um núcleo magnético, geralmente constituído de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), um óxido de ferro ferrimagnético e, também, uma camada de recobrimento constituída de

sílica mesoporosa, o que permite a adsorção de íons de acordo com o pH do meio (GIONA E BAIL, 2015; WANG, *et al.* 2010). Por sua vez, a sílica mesopora ( $\text{SiO}_2$ ) possui propriedades texturais que podem ser controladas de acordo com o método de síntese, favorecendo o processo de adsorção de íons. Essa camada possui duas principais funções: proteger a oxidação dos íons  $\text{Fe}^{2+}$ , evitando a transformação da magnetita em maghemita, e a formação de uma superfície mais adequada para o processo de adsorção e possíveis modificações (SALGADO, 2010, ZHAO, *et al.* 2008).

O metal alcalino-terroso Bário ( $\text{Ba}^{2+}$ ) é encontrado, como contaminante, em reservas de águas, em quantidades significativas (LIMA, *et al.* 2010), visto que, segundo a Organização Mundial da Saúde e segundo a Portaria Nº 2.914, do Ministério da Saúde, o valor máximo permitido de bário aceito para uma água potável, é de  $0,7 \text{ mg.L}^{-1}$  (BRASIL, 2011; WHO, 2011). Os efeitos que podem ser causados à saúde dependem do tipo de exposição sofrida a compostos de bário e, também, a propriedades desses serem ou não solúveis em água ou no estômago humano (ATSDR, 2007).

Neste trabalho, avaliou-se a capacidade de partículas magnéticas constituídas de magnetita recobertas com sílica mesoporosa, para remover o íon contaminante bário ( $\text{Ba}^{2+}$ ) de água e possível aplicação no tratamento de água superficial e subterrânea.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve como objetivo preparar sistemas com partículas de óxido de ferro magnético recobertas com sílica mesoporosa e avaliar a sua capacidade em atuar como adsorvente seletivo na remoção do íon contaminante bário.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar partículas magnéticas de óxido de ferro recobertas com sílica mesoporosa através do método de co-precipitação
- Caracterizar os adsorventes através de espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio, difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET), análise termogravimétrica (TG) e ponto de carga zero ( $P_{cz}$ ).
- Avaliar a capacidade adsorvente desse material na remoção seletiva do contaminante bário, através de experimentos em batelada.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Como consequência do mau uso e descarte de resíduos em mananciais, na forma de efluentes ou esgotos, as reservas de águas superficiais e subterrâneas, que são exploradas para o consumo humano, estão cada vez mais contaminadas por substâncias orgânicas, inorgânicas ou patógenas, sendo um dos principais contaminantes dessas águas, íons de metais, como o contaminante bário ( $Ba^{2+}$ ) (BAIRD, *et al.* 2011; GIONA E BAIL, 2015; LIMA, *et al.* 2010; MANAHAM, 2013; SAVAZZI, 2008).

#### 3.1 CONTAMINANTE BÁRIO ( $Ba^{2+}$ )

O bário é um metal alcalino-terroso, que pertence ao Grupo 2 da Tabela Periódica. O elemento livre é um metal macio branco-prateado, de rápida oxidação quando exposto ao ar, adquirindo uma cor de prata-amarelada e reage intensamente com a água (ATSDR, 2007). Naturalmente existe uma mistura de sete isótopos estáveis, porém, há mais de 22 isótopos conhecidos de bário, mas a maior parte desses é altamente radioativa e possui meia-vida que varia de vários milissegundos a vários minutos. Não existe na natureza na forma elementar, mas ocorre como cátion bivalente em combinação com outros elementos, podendo, portanto ser encontrado na forma de compostos. Estes compostos são sólidos, geralmente na forma de pós ou cristais e não possuem alto poder de combustão (ATSDR, 2007; EPA, 2005).

O bário encontrado em água vem principalmente de fontes naturais. As formas de sulfato de bário e carbonato de bário são as mais encontradas na natureza e, esses compostos, juntamente com compostos de bário formados com cromatos, fluoretos, oxalatos e fosfatos, são insolúveis em água, persistindo por um longo período de tempo neste ambiente. Acetatos, nitratos e halogenetos de bário também podem ser encontrados na forma de compostos na natureza, porém, são solúveis em água, assim



não duram um longo período de tempo, não sendo, portanto detectados em água (ATSDR, 2007; EPA 2005; WHO, 2011).

Além dos compostos de bário encontrados de forma natural no ambiente, ocorre também a contaminação pelo uso industrial, pois, compostos de bário, principalmente o sulfato de bário e carbonato de bário, são utilizados em indústrias de fabricação de plásticos, de borracha, de eletrônicos, de fogos de artifício e de vidro. Também, utiliza-se como componente de um aditivo de lubrificante, em produtos farmacêuticos e cosméticos, em defensivos agrícolas e como um elemento em lamas de perfuração de poços (SAVAZZI, 2008; WHO, 2011).

Os efeitos que podem ser causados à saúde humana dependem do tipo de exposição do indivíduo, bem como do grau de solubilidade de determinado composto de bário em água e no baixo pH do estômago. Com a ingestão de grandes quantidades de compostos de bário que se dissolvem na água ou no estômago, podem ocorrer alterações no ritmo cardíaco ou paralisia nos seres humanos. Em pequenas quantidades, pode ocorrer vômitos, cólicas abdominais, diarreia, dificuldade em respirar, aumento ou diminuição da pressão arterial, dormência em torno do rosto e fraqueza muscular (ATSDR, 2007).

A ingestão de compostos de bário que são solúveis em água, tais como o acetato de bário, cloreto de bário, hidróxido de bário, nitrato de bário e sulfureto de bário, podem provocar efeitos nocivos na saúde. O carbonato de bário é um composto insolúvel em água, porém pode ser dissolvido no estômago, podendo, portanto provocar efeitos nocivos na saúde. O sulfato de bário é um composto insolúvel em água e no estômago, assim, causa poucos efeitos nocivos à saúde, sendo utilizado as vezes na medicina, em pacientes que necessitam realizar exames clínicos por raios X de estômago ou intestino, ingerindo-o por via oral (ATSDR, 2007; SAVAZZI, 2008).

### 3.2 TÉCNICA DE ADSORÇÃO PARA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES

Devido a periculosidade que metais pesados presentes em água podem causar à saúde humana, como o do presente trabalho e, devido a persistência dos mesmos no

ambiente, várias técnicas para a remoção desses metais contaminantes estão sendo desenvolvidas (DAVE, *et al.* 2014; GUELF, 2007; REIS, 2013).

A técnica de adsorção é muito utilizada para a remoção de contaminantes que estão presentes em baixas concentrações, em soluções de líquidos ou gases (GUELF, 2007). Essa técnica consiste em um processo físico-químico, em que componentes específicos de uma fase líquida ou gasosa, são transferidos para a superfície de um sólido, também chamado de adsorvente (GOMIDE, 1987, *citado por*, GUELF, 2007; SCHIMMEL, 2008).

### 3.2.1 Sólidos Adsorventes

A adsorção é uma operação de transferência de massa, isto é, ocorre a transferência seletiva de componentes específicos da fase líquida/gasosa para a superfície do sólido adsorvente (GUELF, 2007; SCHIMMEL, 2008). Adsorventes são sólidos que pela ação de forças físicas, possuem a capacidade de manter um soluto na sua superfície, sendo denominada de adsorvato, a substância adsorvida (SCHIMMEL, 2008).

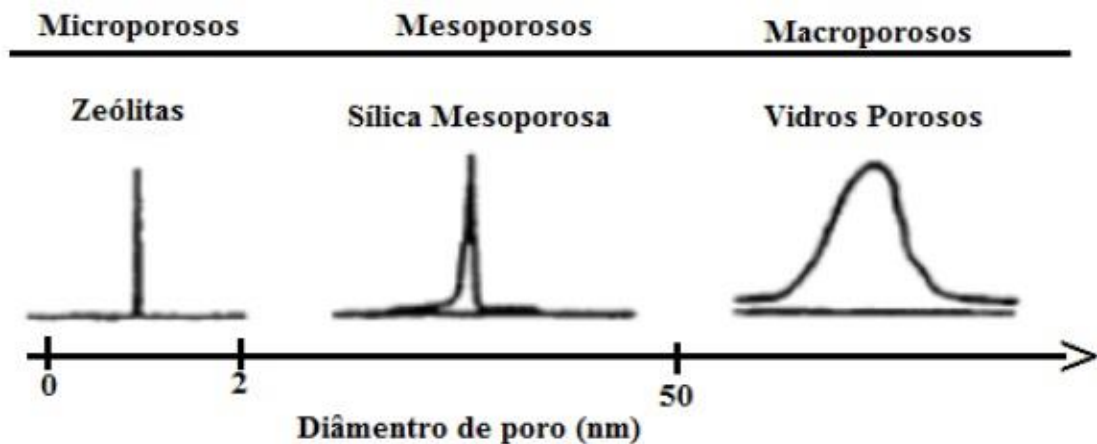
Quando o adsorvato entra em contato com o adsorvente, devido a diferença de concentração da solução e da superfície sólida, ocorre seu deslocamento por difusão, até a interface líquido-sólido e, posteriormente há penetração no adsorvente e a adsorção pelo sítio ativo do mesmo (SCHIMMEL, 2008). Segundo Guelfi (2007), o processo de adsorção serve para remoção de poluentes, recuperação de solventes ou de produtos de alto valor agregado. Também, existem aplicações desse processo na separação de compostos, na adsorção de hidrocarbonetos e vários outros trabalhos.

O tamanho do adsorvato e a área superficial do adsorvente servem para classificar um sólido como um bom adsorvente, ou seja, a capacidade que o mesmo possui na remoção da espécie de interesse (McCABE, *et al.* 2001, *citado por* SCHIMMEL, 2008).

A utilização de materiais finamente particulados adsorventes é uma das técnicas mais convenientes para a remoção de contaminantes a partir de sistemas aquosos, pois

possuem elevada eficácia e baixo custo (DAVE, *et al.* 2014; GIONA E BAIL, 2015; WANG, *et al.* 2010).

Sólidos altamente porosos geralmente se comportam como bons adsorventes devido a característica de possuir uma alta área superficial (REIS, 2013). Estes materiais porosos possuem demasiada aplicação em indústrias e despertam muita atenção de pesquisadores, em vista da variedade de aplicações em tecnologias de adsorção, catálise, separação de moléculas, etc., e, podem ser classificados em relação ao tamanho dos poros, como: microporosos, que possuem diâmetro menos que 2 nm; mesoporosos, que possuem diâmetro entre 2 nm a 50 nm; macroporosos, que possuem diâmetro de poros maior que 50 nm (Figura 1) (SILVA, 2015).



**Figura 1 - Distribuição de diâmetros de poros dos materiais microporoso, mesoporoso e macroporoso**

Fonte: Silva (2015).

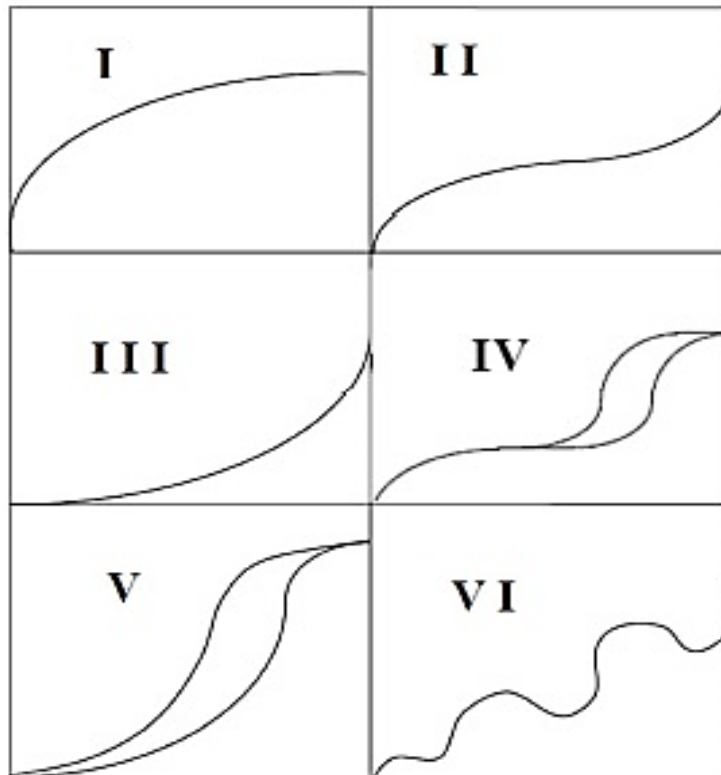
Os adsorventes mais utilizados atualmente são a sílica (mesoporosa), sílica-gel (microporoso), carvão ativado (microporoso) e as zeólitas (microporosos) (GUELFY, 2007; REIS, 2013; SCHIMMEL, 2008; SILVA, 2015). Ruthven (1984) *citado por* Guelfi (2007) relata que a sílica gel pode possuir de  $340 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  a  $800 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , entretanto por ser microporosa suas aplicações são limitadas, sendo que a sílica mesoporosa é mais conveniente (SILVA, 2015).

### 3.2.2 Isotermas de Adsorção

Os processos de adsorção em são comumente avaliados em sistemas de batelada, devido a facilidade de controle e implantação do mesmo, visto que pode-se alterar alguns fatores que influenciam na adsorção, como velocidade de agitação, temperatura, concentração inicial do adsorvato, pH da solução, tamanho das partículas do adsorvato, entre outros. (SCHIMMEL, 2008).

Devido ao método de adsorção ser uma operação de transferência de massa, necessita-se saber qual é o limite dessa adsorção, podendo essa quantidade ser calculada por isothermas de adsorção. Essas isothermas, relacionam a quantidade de material adsorvido com a concentração do líquido, isto é, mostram a capacidade de adsorção de um adsorvente, avaliando quantitativamente o processo de adsorção (ALLEONI, *et al.* 1998; GUELFY, 2007; SCHIMMEL, 2008).

A maioria das isothermas podem ser classificadas em 6 tipos possíveis (Figura 2) (GUELFY, 2007; REIS, 2013; TEIXEIRA, *et al.* 2001).



**Figura 2 – Classificação das isothermas de adsorção segundo B.E.T..**

Fonte: Guelfi (2007); Reis (2013).

A adsorção de materiais microporosos em monocamada, representa-se pela isoterma do tipo I. A adsorção sobre um material não poroso, representa-se pela isoterma do tipo II. As isotermas dos tipos III e V são esperadas para materiais porosos e não porosos, quando as moléculas do meio possuírem uma força coesiva muito forte. Uma isoterma com histerese pode ser representada pela isoterma do tipo IV e a quando ocorre uma adsorção com formação de multicamada, representa-se pela isoterma do tipo VI (SCHERR, 2002, *citado por*, GUELFY, 2007; REIS, 2013).

Entretanto, a classificação de isotermas de Giles e colaboradores (1970) também vêm sendo utilizada, sendo as isotermas classificadas em 4 tipos de perfis (Figura 3) (PINTO, 2010; PORPINO, 2009)

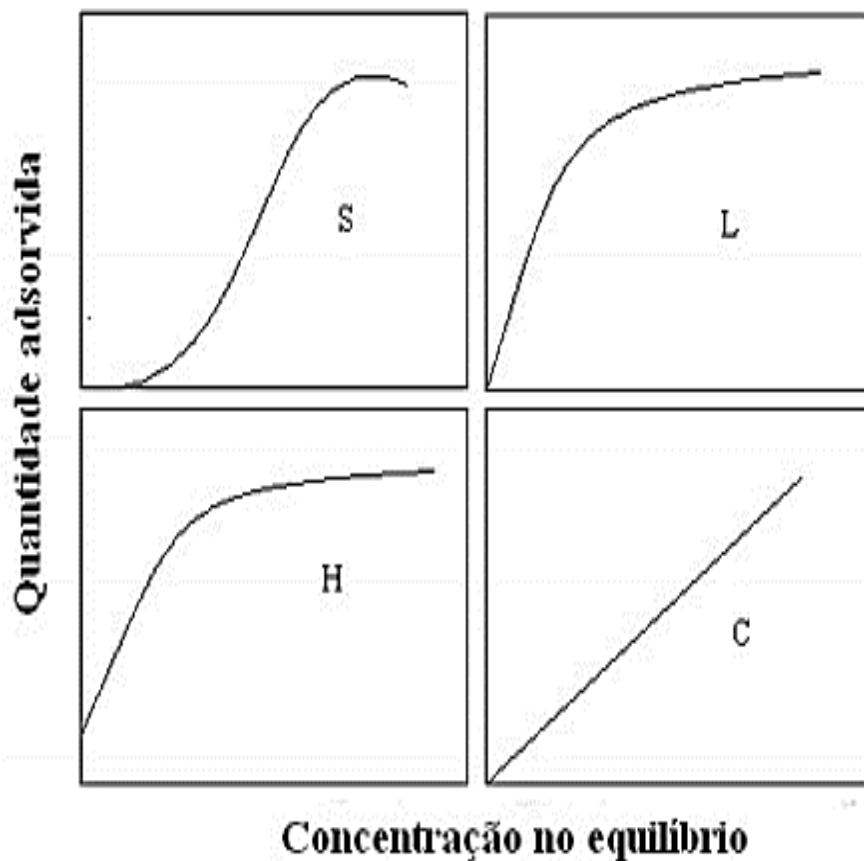


Figura 3 - Classificação das isotermas de adsorção segundo Giles e colaboradores.

Fonte: Pinto (2010).

Na classificação das isotermas de Giles e colaboradores (Figura 3) as isotermas do tipo S (*Spherical*) possuem inclinação linear e convexa em relação à abscissa. Dessa forma, a adsorção inicial é baixa e vai aumentando conforme o número de moléculas adsorvidas aumenta, significando que ocorreu uma associação entre as moléculas adsorvidas, chamada de adsorção cooperativa. As isotermas do tipo L (*Langmuir*) possuem inclinação não linear e côncava. Dessa forma, há uma diminuição na disponibilidade dos sítios de adsorção, quando se aumenta a concentração da solução. Um caso partícular das curvas do tipo L, são as isotermas do tipo H (*High affinity*), que são observadas quando a superfície do adsorvente possui alta afinidade pelo adsorvato. Por fim, as isotermas do tipo C (*Constant partition*), que correspondem a uma partição constante do soluto, entre a solução e o adsorvente, gerando uma curva de aspecto linear (FUNGARO, *et al.* 2009; PINTO, 2010; PORPINO, 2009; VIEIRA, *et al.* 2004)

As isotermas em batelada podem ser obtidas quando utilizado um volume conhecido da solução contendo o contaminante e uma quantidade estabelecida de adsorvente, sendo que esse sistema permanece em agitação. Quando o equilíbrio é atingido, pode obter-se a quantidade adsorvida de contaminante pelo adsorvente e, também, é possível calcular a concentração de contaminante que permanece em solução. Desse modo é possível construir um gráfico da quantidade de contaminante adsorvida pelo adsorvente, em função da concentração de contaminante (adsorvato) no equilíbrio (SCHMMEL, 2008).

Para Schimmel (2008), as isotermas de adsorção podem ser classificadas em 5 formas típicas de curvas (Figura 4). Para processos reversíveis, as seguintes isotermas podem ser obtidas: lineares, côncavas ou convexas (SCHIMMEL, 2008). Quando a quantidade adsorvida é proporcional a concentração da solução, a isoterma é linear e parte da origem do gráfico, não indicando uma capacidade máxima para a adsorção. Isotermas côncavas podem extrair quantidades consideravelmente altas de adsorvato, mesmo esses estando em baixa concentração na solução, assim sendo chamadas de isotermas favoráveis ou extremamente favoráveis, quando esta tende a linearidade em um plano horizontal, após determinado tempo. Já as isotermas convexas, não possuem capacidade de remoção em baixas concentrações, sendo chamadas de desfavoráveis

ou, também, não favoráveis (McCABE *et al.* 2001, citado por, SCHEMMEL, 2008; OLIVEIRA, 2008).

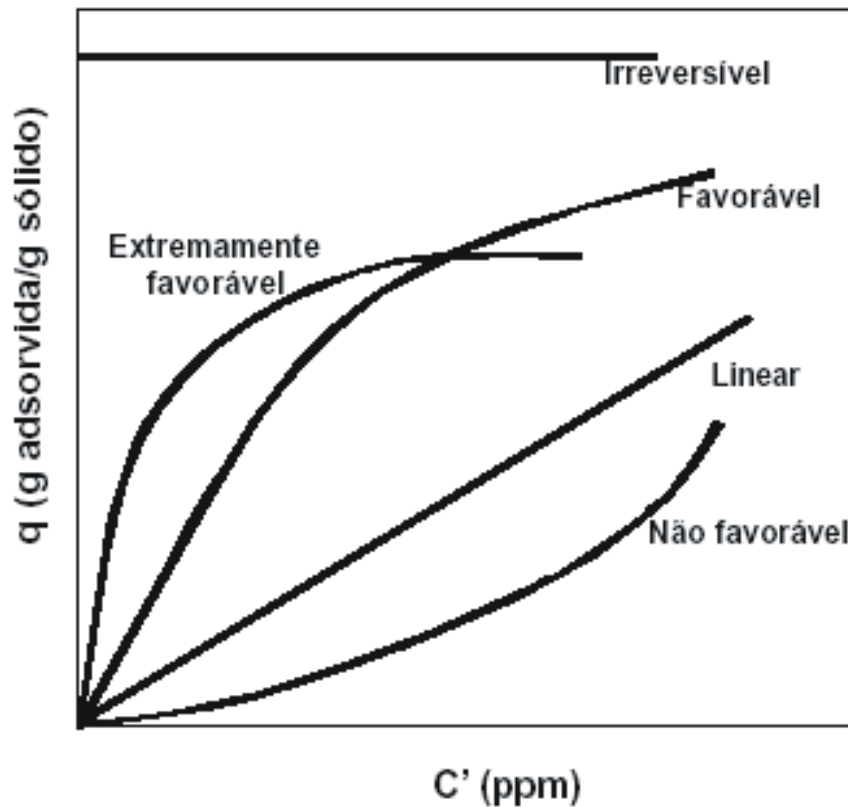


Figura 4 - Curvas de isoterma de adsorção para cada processo de adsorção.  
Fonte: Schimmel (2008).

Existem modelos matemáticos que podem ajustar isotermas de adsorção. Alguns dos modelos de isotermas mais utilizadas em estudos de processos de adsorção são: o modelo de Langmuir e o modelo de Freundlich.

### 3.2.2.1 Modelo de Isoterma de Adsorção de Langmuir

Um dos modelos mais comumente usados no estudo do equilíbrio é o modelo de Langmuir, utilizado em processos de adsorção de monocamada, em materiais microporosos, pois assume que a adsorção ocorrerá em sítios específicos do adsorvente.

Esse tipo de isoterma é caracterizada por uma região inicial côncava ao eixo de concentração (DEBRASSI, *et al.* 2011; GUELF, 2007; OLIVEIRA, 2008).

A expressão que ajusta os dados do modelo de isoterma de adsorção de Langmuir, na forma não-linearizada, demonstra-se segundo a Equação 1 (GUELF, 2007; OLIVEIRA, 2008, REIS, 2013; SCHIMMEL, 2008):

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:  $Q_e$  é a quantidade de contaminante adsorvida por grama de adsorvente ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $C_e$  é a concentração de contaminante (adsorvato) no equilíbrio ( $\text{mg. L}^{-1}$ ),  $K_L$  é a constante de adsorção de Langmuir ( $\text{L.mg}^{-1}$ ), que dá a capacidade de adsorção teórica na monocamada e  $Q_m$  é a capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

Transformando a equação de Langmuir (Equação 1) para a forma linear (Equação 2), os parâmetros de adsorção  $Q_m$  e  $K_L$  podem ser determinados e podem ser representados graficamente por uma reta com interseção  $1/(K_L \cdot Q_m)$  e inclinação  $1/K_L$  (REIS, 2013):

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m \cdot K_L} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (\text{Equação 2})$$

### 3.2.2.2 Modelo de Isoterma de Adsorção de Freundlich

A isoterma de Freundlich é um modelo empírico de dados experimentais, porque apresenta uma restrição nesse modelo, não pressupondo a saturação dos sítios ativos do adsorvente, isto é, o  $C_e$  e  $Q_e$  tendem ao infinito. Na dedução desse modelo, admite-se uma distribuição logarítmica de sítios ativos que constituem um tratamento válido,



quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorvato e o adsorvente (RUPP, 1996 e MAZZARI, 2002, *citado por*, REIS, 2013; SCHIMMEL, 2008). Em razão disso, o modelo não limita a capacidade de adsorção, não prevendo a saturação do adsorvente e deixando a quantidade adsorvida ir até o infinito com o aumento da concentração (REIS, 2013; SCHIMMEL, 2008). Desse modo, este modelo de isoterma deve ser utilizado somente abaixo da concentração de saturação, isto é, onde ocorre a condensação, pois neste ponto o fenômeno de adsorção não é mais significativo (SCHIMMEL, 2008; SUZUKI, *citado por*, REIS, 2013).

A fórmula não linear do modelo de isoterma de adsorção de Freundlich é representada abaixo (Equação 3) (REIS, 2013; SCHIMMEL, 2008):

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Equação 3})$$

Onde  $Q_e$  é a quantidade adsorvida na fase sólida ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $K_F$  é a constante de Freundlich ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $C_e$  é a concentração de equilíbrio na fase líquida ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) e  $n$  é um parâmetro empírico de Freundlich.

A representação linear do modelo de Freundlich é apresentada na Equação 4 (REIS, 2013).

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e \quad (\text{Equação 4})$$

### 3,2.3 Modelos cinéticos

Modelos cinéticos foram estudados neste trabalho, de modo a avaliar a etapa limitante do processo adsorvativo. Para a maioria dos processos de adsorção em sistemas envolvendo adsorvente-adsorvato, as cinéticas de adsorção são utilizadas, sendo

descritas pelos modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (BERTOLINI, *et al.* 2011).

A equação linearizada da pseudo-primeira ordem foi proposta por Lagerdreen (1898; HO & McKAY, 1999), para avaliar a velocidade de adsorção de um sistema sólido/líquido, baseado na capacidade de adsorção do sólido, sendo essa uma das equações mais usadas para a velocidade de adsorção de soluto em solução líquida (BERTOLINI, *et al.* 2011; VASQUES, 2008).

A forma linear da equação da pseudo-primeira ordem é dada pela Equação 5:

$$\log_{10} (Q_e - Q_t) = \log_{10} \cdot Q_e - \frac{K_1 \cdot t}{2,303} \quad (\text{Equação 5})$$

Onde  $Q_e$  e  $Q_t$  são as quantidades de adsorvato adsorvido ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) no equilíbrio e no tempo  $t$  (min) e,  $K_1$  é a constante de velocidade de adsorção ( $\text{min}^{-1}$ ), sendo que a constante  $K_1$  pode ser calculada a partir da inclinação da reta do gráfico  $\log_{10} (Q_e - Q_t)$  versus  $t$  (BERTOLINI, *et al.* 2008; FUNGARO, *et al.* 2010; VASQUES, 2008).

Segundo Aksu e Tezer (2010), citado por, Vasques (2008), a equação de pseudo-primeira ordem não possui bons ajustes, em muitos casos, para todo o tempo de adsorção, sendo geralmente aplicada em tempos acima de 20 à 30 minutos após o início do processo de adsorção.

A equação de pseudo-segunda ordem (HO & McKAY, 1999, citado por, BERTOLINI, *et al.* 2011; VASQUES, 2008), baseia-se na adsorção de equilíbrio. A forma linearizada da equação pode ser representada pela Equação 6:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} \cdot t \quad (\text{Equação 6})$$

Onde  $K_2$  é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ),  $Q_e$  e  $Q_t$  são as quantidades de adsorvato adsorvido ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) no equilíbrio e no tempo  $t$  (min), sendo que a constante  $K_2$  pode ser calculada a partir da inclinação da reta do gráfico  $t/Q_t$  versus  $t$  (BERTOLIN, *et al.* 2008; FUNGARO, *et al.* 2010; VASQUES, 2008).

### 3.3 MATERIAIS MAGNÉTICOS FINAMENTE PARTICULADOS

Materiais magnéticos finamente particulados são consideradas excelentes adsorventes de metais pesados, em solução aquosa, devido à elevada área superficial que possuem e a fácil separação por campos magnéticos externos, sendo que a nanopartícula de óxido de ferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) destaca-se como um dos materiais adsorventes mais promissores, pois também pode ser reutilizada em outras aplicações (DAVE, *e. al.* 2014; GIONA E BAIL, 2015; WANG, *et al.* 2010, ZHAO, *et al.* 2008). Esse sistema constituído de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) é um óxido de ferro ferrimagnético, cujo magnetismo surge das duas diferentes multiplicidades de *spin* dos dois íons ferro posicionados na célula unitária: íons  $\text{Fe}^{3+}$  ocupam sítios tetraédricos enquanto os sítios octaédricos são divididos igualmente pelos íons  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  (COEY, 2009).

#### 3.3.1 Recobrimento com Sílica Mesoporosa

Para aumentar a afinidade de adsorção e proteger o núcleo magnético, técnicas de recobrimento de superfície das partículas magnéticas estão sendo empregadas na remoção de metais contaminantes (WANG, *et al.* 2010).

Essas técnicas de recobrimento e suas possíveis modificações contribuem positivamente, pois além de permitir uma seleção específica do metal a ser adsorvido, evita a oxidação do íon  $\text{Fe}^{2+}$  da partícula, pelo contato com ar, perdendo suas propriedades magnéticas. Além disso, também, eleva-se a estabilidade de suspensão

dentro de diferentes soluções, diminuindo a chance de formar agregados (VIALI, 2013; WANG, *et al.* 2010; YUAN, *et al.* 2010; ZHAO, *et al.* 2008).

Uma técnica de recobrimento promissora em estudo é a forma *core/shell* (Figura 5). Esse sistema consiste em estruturas que possuem um núcleo magnético de um material (*core*), revestidas com uma camada de outro material (*shell*) (CARANZA-OROPEZA, 2011; GIONA E BAIL, 2015; VIALI, 2013; YUAN, *et al.* 2010). No presente trabalho, a estrutura *core/shell* é constituída de um núcleo de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e uma camada de recobrimento constituída de sílica mesoporosa, o que permite a adsorção de íons de acordo com o pH do meio (GIONA E BAIL, 2015; WANG, *et al.* 2010).



**Figura 5 - Sistema *core/shell***

Fonte: Autora.

Caranza-Oropeza (2011) sintetizou e caracterizou nanopartículas de poliestireno e polimetacrilato de metila com a morfologia núcleo-casca (*core-shell*). Viali (2013) sintetizou e caracterizou nanoestruturas do tipo *core/shell* de cobalto@paládio, através do método de crescimento de decomposição térmica de compostos de coordenação do metal, assistida por redutor, com a finalidade de servirem como núcleos que possibilitem o crescimento da casca de metal nobre.

Giona e Bail (2015) sintetizaram partículas do tipo *core/shell*, com núcleo de óxido de ferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e com diferentes recobrimentos, para avaliar a capacidade dessas em atuarem como adsorventes seletivos na remoção de contaminantes de águas. Das partículas que foram sintetizadas no sistema *core/shell*, quatro adsorventes se mostraram eficazes na remoção seletiva dos contaminantes analisados. A  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{CTAB}$  mostrou-se eficaz na adsorção de cloreto de dodecilpiridínio, a  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{HDL-Li-Al}$  mostrou elevado desempenho na adsorção de íons arseniato e, a  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{HDL-Mg-Al}$  mostrou elevado desempenho na adsorção de íons sulfato e fluoreto, através de experimentos de batelada e coluna (GIONA E BAIL, 2015).

Yuan, *et al.* (2010) sintetizou nanopartículas do tipo *core-shell*, com núcleo de óxido de ferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e casca de sílica ( $\text{SiO}_2$ ), para evitar a oxidação do ferro da nanopartícula.

### 3.3.2 Aplicações de Nanopartículas de Óxido de Ferro Recobertas com Sílica Mesoporosa

O termo sílica refere-se ao composto dióxido de silício, que pode ser encontrado naturalmente ou ser sintetizado, sendo que, a maior parte da sílica utilizada em aplicações químicas é a sílica sintética, pois através de modificações de sínteses, pode-se obter materiais com área superficial, volume de poro, diâmetro de poro e diâmetro de partículas elevados (SALGADO, 2010). Devido ao seu tamanho de partícula, morfologia, porosidade e estabilidade química, a sílica mesoporosa é considerada também como um material adsorvente e, por este motivo, é utilizada como recobrimento em partículas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), sendo que a mesma não afeta a característica de magnetização da partícula. Essa camada possui duas principais funções: proteger a oxidação dos íons  $\text{Fe}^{2+}$ , evitando a transformação da magnetita em maghemita, e a formação de uma superfície mais adequada para o processo de adsorção e possíveis modificações (SALGADO, 2010, ZHAO, *et al.* 2008).

Wang *et al.* (2010) utilizaram nanopartículas magnéticas (NPs) de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ , com o objetivo de remover íons de metais pesados em meio aquoso,

e essas se mostraram eficiente na adsorção de íons de Cu (II), Pb (II), e Cd (II), classificando como um adsorvente eficaz e reciclável na remoção de íons de metais pesados em água e tratamento de águas. Dave *et al.* (2014) utilizaram NPs de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, recobertas com sílica funcionalizada por complexação com brometo de cetilpiridínio e 8-hidroxiquinolina, para a detecção dos íons de Cd (II), Co (II), Cu (II), Mn (II), Ni (II) e Pb (II), presentes em amostras de água.

Gao *et al* (2011) sintetizaram NPs de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, recobertas com sílica funcionalizada com Y-mercaptopropiltrimetoxissilano, para extrair Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup> da água. Zhao *et al* (2008) utilizaram NPs recobertas com sílica modificada por agentes tensoativos, para a aplicação como material adsorvente em compostos fenólicos em amostras de água. Abbas *et al* (2014) e Hui *et al.* (2011) sintetizaram NPs de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>, no intuito de demonstrar a capacidade de magnetização do núcleo de óxido de ferro e a biocompatibilidade da sílica.

Sintetizou-se neste trabalho, partículas magnéticas finamente particuladas com núcleo de óxido de ferro (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), recobertas com sílica mesoporosa. Após, avaliou-se seu desempenho de adsorção desses sólidos, em sistemas de batelada, em relação ao metal contaminante bário (na forma de íon Ba<sup>2+</sup>), presentes em águas superficiais e subterrâneas.

## 4 METODOLOGIA

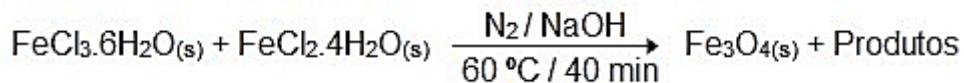
Sintetizaram-se partículas finamente particuladas do tipo *core-shell*, adotando-se a nomenclatura convencional de forma geral M@N, em que M é a espécie que constitui o núcleo da partícula e N é a espécie que forma a casca (recobrimento). As partículas sintetizadas são de óxido de ferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e essas, receberam recobrimento de sílica mesoporosa ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ). Portanto, sintetizaram-se 2 tipos de sólido: 1) Óxido de ferro e 2) Óxido de ferro recoberto com sílica mesoporosa. Realizaram-se as sínteses com algumas modificações de métodos previamente descritos, adequando-se os mesmos e testando-os na remoção do íon contaminante bário ( $\text{Ba}^{2+}$ ) (SHAO, *et al.* 2012; WANG, *et al.* 2010; YUAN, *et al.* 2010; ZHAO, *et al.* 2008).

### 4.1 SÍNTESE DAS PARTÍCULAS

#### 4.1.1 Síntese da Partícula $\text{Fe}_3\text{O}_4$

Realizou-se a síntese da partícula de óxido de ferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) da seguinte maneira (WANG, *et al.* 2010; ZHAO, *et al.* 2008): Em um balão de reação de três bocas, inserido em banho de óleo a aproximadamente 60 °C, contendo 50 mL de solução aquosa de HCl 1,0 mol.L<sup>-1</sup> e 50 mL de água ultrapura fervida e resfriada a temperatura ambiente, mantido sob fluxo contínuo de gás nitrogênio, adicionou-se 6,48 g de  $\text{FeCl}_3.6\text{H}_2\text{O}$ . Agitou-se a solução até completa dissolução do sólido. Em um balão de reação de 250 mL contendo 25 mL de água ultrapura, mantido sob fluxo contínuo de nitrogênio gasoso, adicionou-se 3,97 g de  $\text{FeCl}_2.4\text{H}_2\text{O}$  e agitou-se até total dissolução. Em seguida, com o auxílio de uma seringa, adicionou-se ao balão de reação de três bocas que continha  $\text{FeCl}_3.6\text{H}_2\text{O}$  dissolvido, o conteúdo do balão de reação que contém  $\text{FeCl}_2.4\text{H}_2\text{O}$  dissolvido, mantendo durante o processo fluxo contínuo de  $\text{N}_2$  gasoso, agitação magnética constante e aquecimento em banho de óleo à aproximadamente 60°C.

A nova solução contém íons ferro na proporção  $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}$ , 2:1 (mol:mol):



**Figura 6 - Reação da síntese de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .**

Fonte: Autora.

Adicionou-se, com o auxílio de uma seringa, 250 mL de solução de NaOH 1,5 mol.L<sup>-1</sup>, gota a gota. Manteve-se a mistura de reação sob vigorosa agitação magnética e aquecimento em banho de óleo à aproximadamente 60°C por 40 minutos. Precipitou-se o sólido preto e magnético formado com a ajuda de um magneto e lavou-se esse exaustivamente com água ultrapura até pH neutro. Após a lavagem, suspendeu-se o material em água ultrapura, sob atmosfera de nitrogênio e, por fim, determinou-se, gravimetricamente, a densidade média da suspensão. Em seguida, procedeu-se com a etapa de recobrimento.

#### 4.1.2 Síntese da Partícula $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$

Em um balão de reação de 3 bocas, contendo 400 mL de água ultrapura mantida sob fluxo contínuo de nitrogênio gasoso, adicionou-se 2,00 g de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  na forma de suspensão aquosa. Em seguida, sob agitação magnética vigorosa, adicionou-se, gota a gota, 40 mL de solução 1,0 mol.L<sup>-1</sup> de silicato de sódio. O pH da solução foi ajustado lentamente para 6 com a adição de solução aquosa 2,0 mol.L<sup>-1</sup> de HCl. Deixou-se sob agitação magnética, a temperatura de 80°C durante 3,0 h. Em seguida, lavou-se o sólido magnético formado por partículas de óxido de ferro recoberto com sílica,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ , com água ultrapura até pH neutro e secou-se em estufa à 70°C (WANG, *et al.* 2010; ZHAO, *et al.* 2008).

Descreve-se na Tabela 1, a relação de reagentes utilizados para a síntese de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ .



**Tabela 1 - Relação dos reagentes utilizados durante a síntese dos materiais.**

Reagentes	Fórmula molecular	Grau de Pureza	Procedência
Ácido Clorídrico P.A.	HCl	38%	Chemco
Cloreto de Ferro III Hexahidratado	FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	97%	Alphatec
Cloreto de Ferro II Tetra hidratado	FeCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	> 99%	J.T. Baker
Gás Nitrogênio	N <sub>2</sub>	99,999%	Linde
Hidróxido de Sódio P.A.	NaOH	97%	Anidrol
Metasilicato de Sódio P.A	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O	29,5%	Dinâmica

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO

Técnicas de caracterização físico-químicas podem ser utilizadas em partículas magnéticas a fim de fornecer informações sobre a natureza das mesmas, sendo utilizadas neste trabalho espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio, difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET), análise termogravimétrica (TG) e ponto de carga zero ( $P_{cz}$ ).

### 4.2.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier

As análises foram realizadas em espectrofotômetro de absorção na região de infravermelho, com transformada de Fourier, Perkin Elmer, modelo Frontier, realizando-se 32 varreduras, com uma resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , na faixa de  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ , empregando pastilhas de KBr tratadas e moídas, com uma pequena quantidade do sólido a ser analisado.

#### 4.2.2 Isotermas de Adsorção-Dessorção de Nitrogênio

As isotermas de adsorção-dessorção foram realizadas em um analisador automático de fisiossorção ASAP 2020 N, da Micromeritics, a 77 K. As análises de área superficial específica, diâmetro médio dos poros e volume dos poros foram determinados aplicando-se os métodos de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e Barret-Joiner-Halenda (BJH). As amostras foram previamente desgaseificadas a 100 °C, até a pressão atingir 10 µmHg e utilizou-se, aproximadamente 0,1 g das amostras para a obtenção dos dados de adsorção de nitrogênio.

#### 4.2.3 Difração de Raios X

Para as medidas de difração de raios X (DRX), utilizou-se um recipiente de vidro neutro para colocar as amostras. As medições foram realizadas no modo de reflexão, utilizando um difratômetro Shimadzu XRD-6000, operando a 30 kV e 40 mA (radiação Cu- K $\alpha$   $\lambda$  = 0,155418 nm). Os dados foram coletados com um tempo de permanência de 2°/min.

O tamanho médio dos cristallitos (D) foram calculados a partir da equação de Debye-Scherrer (Equação 7), onde D é o diâmetro médio dos cristallitos, K (= 90) é uma constante relacionada a forma do cristallito,  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe de raios X,  $\beta$  é a largura do pico de difração de maior intensidade (largura à meia altura, (FWHM) e  $\theta$  é o ângulo de difração de Bragg do pico de maior intensidade (PANTA, 2013).

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (\text{Equação 7})$$

Para não haver superposição de gaussianas no difratograma, foi utilizada a seguinte correção, segundo a Equação 8 (PANTA, 2013):

$$\beta^2 = B^2 - b^2 \quad (\text{Equação 8})$$

Onde B é a largura a meia altura (FWHM) para a amostra e b é a largura a meia altura (FWHM) para o padrão de silício (dado em radianos). Para todo o cálculo de  $\beta$  foi considerado o pico de difração do padrão de silício a  $26,43^\circ$  ( $2\theta$ ) e FWHM de 0,0020856 rad.

Os picos obtidos foram identificados por meio da base de dados JCPDS, ficha nº 19-0629 (PANTA, 2013; SANTOS, 1997).

#### 4.2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão

As análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET), foram realizadas num microscópio JEOL-JEM 1200, operado a 100 kV. Prepararam-se as amostras por dispersão em etanol à temperatura ambiente, após, uma gota do sobrenadante da dispersão foi colocada sobre uma película de carbono suportada por uma grelha de cobre. Posteriormente o preparo, as amostras foram observadas no MET para verificação da dispersão das partículas.

#### 4.2.5 Análise Termogravimétrica

Realizou-se a termogravimetria (TG) num analisador térmico simultâneo, Perkin Elmer, modelo STA 6000, onde colocou-se aproximadamente 10 mg de amostra, em um cadinho de platina aberto e pré-aquecidos a  $100^\circ\text{C}$ , durante 5 minutos. Realizou-se as

análises em atmosfera de nitrogênio ( $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) e taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , na faixa de  $100\text{-}650^\circ \text{C}$ .

#### 4.2.6 Determinação do Ponto de Carga Zero

Segundo Deolin *et al.* (2013), uma caracterização extremamente importante para materiais adsorventes é o ponto de carga zero ( $P_{cz}$ ). Prever a carga que um sólido adsorvente adquirirá em sua superfície em função do pH é importante pois, dependendo do pH da solução a adsorção ocorrerá de maneira mais eficiente. O  $P_{cz}$  é o ponto onde a curva experimental de pH final *versus* pH inicial, encontra a reta correspondente ao pH final = pH inicial. (IVASSECHEN, 2016).

Define-se o ponto de carga zero ( $P_{cz}$ ) como o pH em que a superfície do adsorvente possui carga neutra e a metodologia empregada para sua determinação é denominada “experimento dos 11 pontos” (SCHIMMEL, 2008).

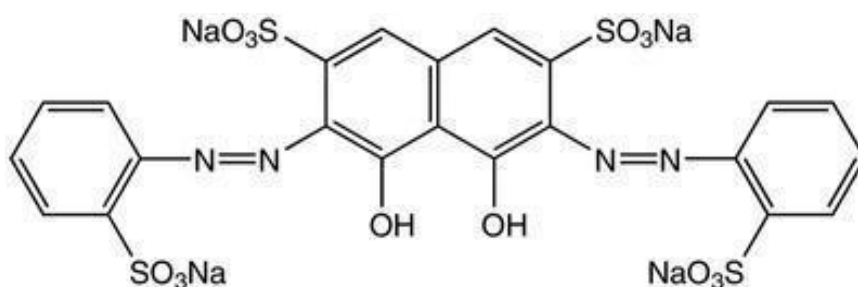
Pesou-se em 11 frascos de polipropileno de 50 mL, 30 mg do sólido magnético adsorvente  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ . Adicionou-se a cada frasco, 10 mL de uma solução aquosa de NaCl  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , sob 11 diferentes condições de pH inicial (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12), ajustados com soluções de HCl e NaOH  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  em pHmêtro digital marca Gehaka, modelo PG 2000. Colocou-se os frascos contendo as amostras em incubadora tipo shaker, marca Láctea, por 24 horas e 181 rpm. Após o tempo de 24 horas de equilíbrio, retirou-se a solução do contato com sólido magnético, com o auxílio de um magneto e, realizou-se novamente a leitura do pH em pHmêtro digital. O experimento foi realizado em duplicata.

Com os resultados de pH obtidos, plotou-se um gráfico do pH final *versus* pH inicial e da diferença do pH ( $\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$ ) *versus*  $\text{pH}_{\text{inicial}}$ . Dessa forma, tem-se o valor correspondente ao  $P_{cz}$ , que corresponde a faixa na qual o pH se mantém neutro, ou seja, intercepta o gráfico em zero.

### 4.3 ANÁLISE DO CONTAMINANTE

#### 4.3.1 Procedimento para Determinação de íons bário ( $Ba^{2+}$ )

O método utilizado para a determinação da concentração de íons bário, baseou-se no método de complexação, com sulfonazo III (Figura 7) em meio ácido, obtendo-se um complexo de cor roxa, seguido de determinação por espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis (MANNA, *et al.* 1992).



**Figura 7 - Estrutura sulfonazo III**  
Fonte: Colonial Scientific (2016)

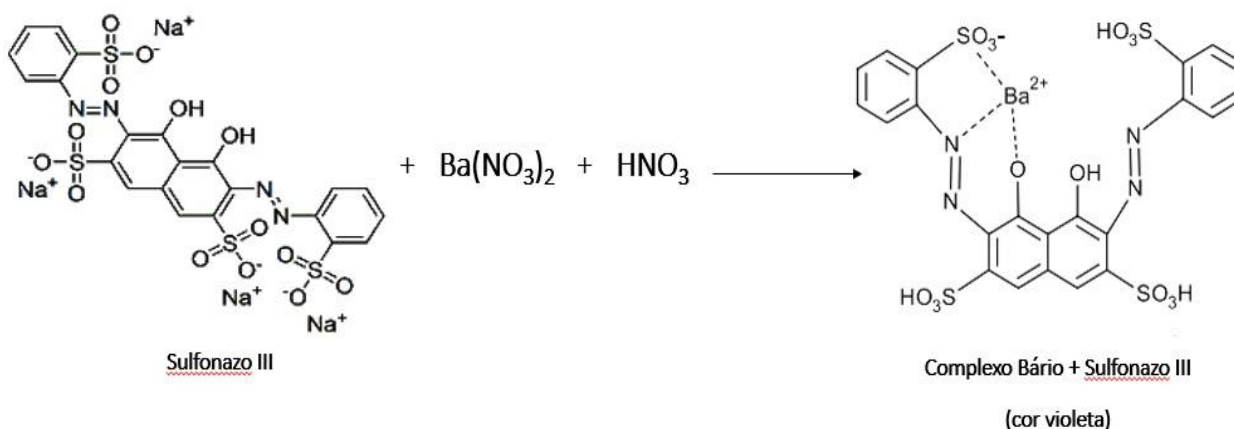
Para a curva de calibração, prepararam-se seis diluições de 10 mL cada, partindo-se de uma solução padrão de bário  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$ , nas seguintes concentrações: 5, 4, 3, 2, 1 e  $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ . Adicionou-se a cada diluição, 1,0 mL de solução de ácido nítrico 0,1 M padronizado, para obter pH de aproximadamente 2. Em seguida, adicionou-se a cada diluição, 10 mL de solução de sulfonazo III  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , para a complexação dos íons bário (Figura 8). Mediu-se a absorvância da solução no espectrofotômetro de UV-Vis com uma cubeta de quartzo de caminho ótico de 1 cm em  $\lambda = 636 \text{ nm}$ .

Descreve-se na Tabela 2, a relação de reagentes utilizados na curva de calibração, para determinação de íons bário.

**Tabela 2 - Relação dos reagentes utilizados para o procedimento de complexação.**

Reagentes	Fórmula molecular	Grau de Pureza	Procedência
Ácido Nítrico P.A.	HNO <sub>3</sub>	65%	Neon
Sulfonazo III Sodium Salt	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> Na <sub>4</sub> O <sub>14</sub> S <sub>4</sub>	Não informada	Sigma-Aldrich
Solução Padrão de Bário	Ba <sup>2+</sup>	Não informado	SpecSol

A Figura 8 abaixo, representa a reação de complexação dos íons bário e sulfonazo III, em meio ácido, com formação do complexo de cor violeta:

**Figura 8 - Reação de complexação íons bário com sulfonazo III em meio ácido.**

Fonte: Almeida (2012).

#### 4.3.2 Teste de Adsorção do Contaminante em Batelada

Para os testes de adsorção em batelada, pesou-se uma quantidade de massa do adsorvente em frascos de polipropileno de 50 mL. Em seguida, adicionou-se o volume requerido de solução aquosa contendo uma concentração conhecida do contaminante. A seguir, colocou-se o frasco em uma incubadora tipo shaker, marca Láctea, em 181 rpm, para realizar os testes em batelada, sendo avaliado a variação da massa de adsorvente, de temperatura, de tempo e de pH.

Após o tempo de contato necessário entre o adsorvente e a solução contendo o contaminante bário, com o auxílio de uma seringa, transferiu-se o sobrenadante para um segundo recipiente. Nesse recipiente, seguiu-se o procedimento para determinação do

íon bário (item 4.3.1). Em seguida, determinou-se a concentração final por espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis, analisando-se em 636 nm, a formação do complexo de bário com sulfonazo III.

Calculou-se a eficiência da adsorção através da concentração de equilíbrio do contaminante na fase sólida  $Q_e$ , que é dado em  $\text{mg.g}^{-1}$  (massa do contaminante adsorvido por massa de adsorvente), através da Equação 9:

$$Q_e = \frac{V(C_i - C_e)}{m_{\text{adsorvente}}} \quad (\text{Equação 9})$$

Onde  $V$  corresponde ao volume de solução (L),  $C_i$  corresponde a concentração inicial do contaminante na solução ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),  $C_e$  corresponde a concentração de contaminante no equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) e  $m_{\text{adsorvente}}$  corresponde a massa de adsorvente (g).

Pode-se calcular a eficiência da adsorção através da Equação 10:

$$R = 100 \cdot \frac{C_i - C_f}{C_i} \quad (\text{Equação 10})$$

Onde  $R$  é a eficiência de adsorção (%),  $C_i$  é a concentração inicial de adsorvato na amostra e  $C_f$  é a concentração final de adsorvato na amostra.

#### 4.3.2.1 Variação de Massa

Alíquotas de 5 mL de uma solução de  $5 \text{ mg.L}^{-1}$  de Bário, foram colocadas em contato com 35, 50, 65, 80, 100, 120 e 200 mg de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ , por 1 hora a  $30^\circ\text{C}$ , para

avaliar em qual massa, em gramas, ocorre a maior capacidade máxima de adsorção de  $Ba^{2+}$ .

#### 4.3.2.2 Variação de Tempo

Deixou-se em contato por 5, 15, 30, 60, 90 e 120 minutos, 5 mL de uma solução de  $5 \text{ mg.L}^{-1}$  de Bário, com 100 mg de  $Fe_3O_4@SiO_2$ , a  $30^\circ\text{C}$ , para verificar qual o melhor tempo em que se obtém a capacidade máxima de adsorção de  $Ba^{2+}$ , em miligramas, no sólido magnético.

#### 4.3.2.3 Variação de Temperatura

5 mL de uma solução de  $5 \text{ mg.L}^{-1}$  de Bário, foram colocados com 100 mg de  $Fe_3O_4@SiO_2$ , por 1 hora nas seguintes temperaturas: 15, 30, 45 e  $60^\circ\text{C}$ , com o objetivo de avaliar se a capacidade máxima de adsorção de  $Ba^{2+}$  pelo sólido magnético, altera-se em relação a temperatura.

#### 4.3.2.4 Variação de pH

Deixou-se em contato 5 mL de uma solução de  $5 \text{ mg.L}^{-1}$  de Bário, com 100 mg de  $Fe_3O_4@SiO_2$ , por 1 hora, a  $30^\circ\text{C}$ , nos seguintes pHs: 5, 6, 7, 8 e 9, para investigar se a capacidade máxima de adsorção de  $Ba^{2+}$  pelo sólido magnético é influenciada pelo pH do meio.



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS SÓLIDOS MAGNÉTICOS ADSORVENTES

#### 5.1.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

Utilizou-se a técnica de caracterização por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), para verificar a presença de sílica na estrutura do adsorvente (Figura 9).

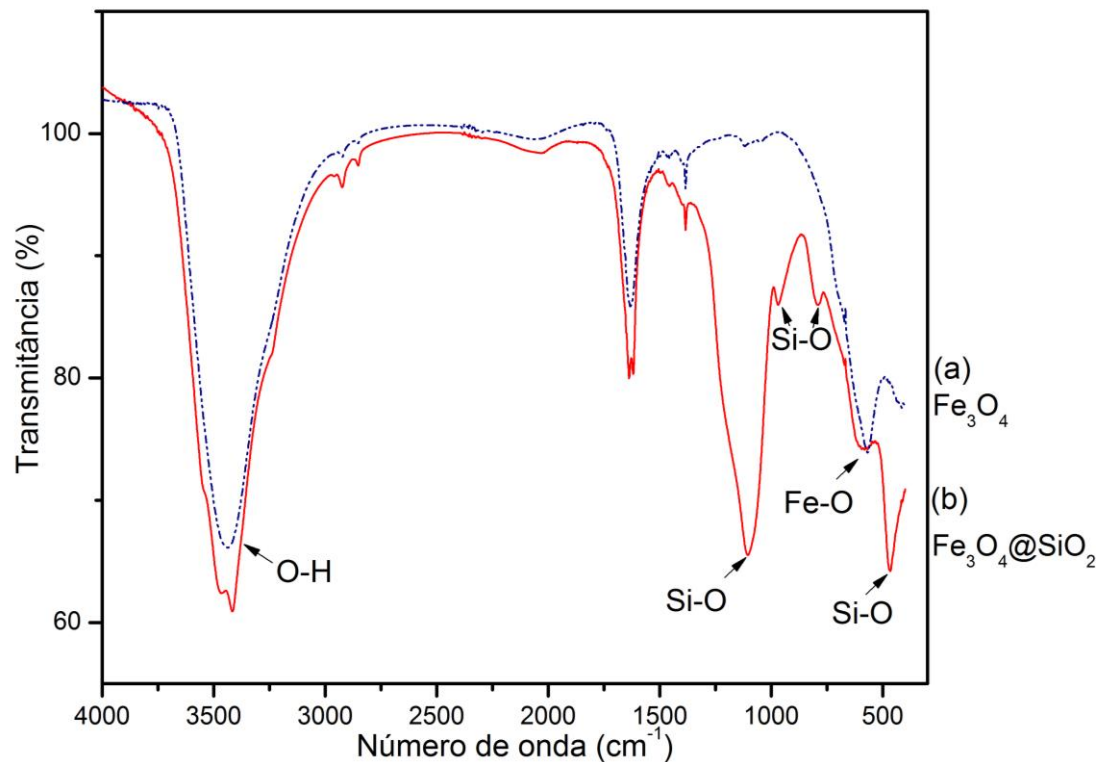


Figura 9 - Espectros vibracionais na região de infravermelho, entre 4000-400 cm<sup>-1</sup>, dos sólidos (a) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e (b) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>, em pastilha de KBr.

Na Figura 8, compara-se o sólido  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  com o sólido funcionalizado  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ . Observa-se nos espectros (a) e (b), bandas de absorção em  $568\text{ cm}^{-1}$  e  $576\text{ cm}^{-1}$  que foram atribuídos às vibrações do óxido de ferro correspondendo à vibração da ligação Fe-O, confirmando a presença do óxido de ferro em ambos sólidos (SILVA, 2015; PANTA, 2013; WANG, *et al.* 2010).

As bandas de absorção em  $1097$ ,  $966$ ,  $790$  e  $472\text{ cm}^{-1}$ , do espectro (b), correspondem respectivamente, as vibrações dos estiramentos e deformações dos grupos  $\text{SiO}_2$  (SILVA, 2015; WANG, *et al.* 2010). Observa-se que não há ocorrência dessas bandas no espectro (a), comprovando o revestimento da superfície do óxido de ferro, evidenciando a provável formação da casca de sílica “*shell*” ao redor da magnetita “*core*”.

As bandas características de grupos hidroxilas são identificadas em  $3434\text{ cm}^{-1}$ , devido ao método de co-precipitação ser realizado em meio aquoso, as superfícies do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e do  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  são revestidas de grupos hidroxilas (PANTA, 2013), que mesmo após secagem em estufa, permanecem na superfície, sendo desta forma identificadas no espectro FTIR.

### 5.1.2 Isotermas de Adsorção-Dessorção de Nitrogênio

A partir da técnica de fisiossorção com nitrogênio foi possível obter as principais características texturais dos sólidos sintetizados (Figura 10).

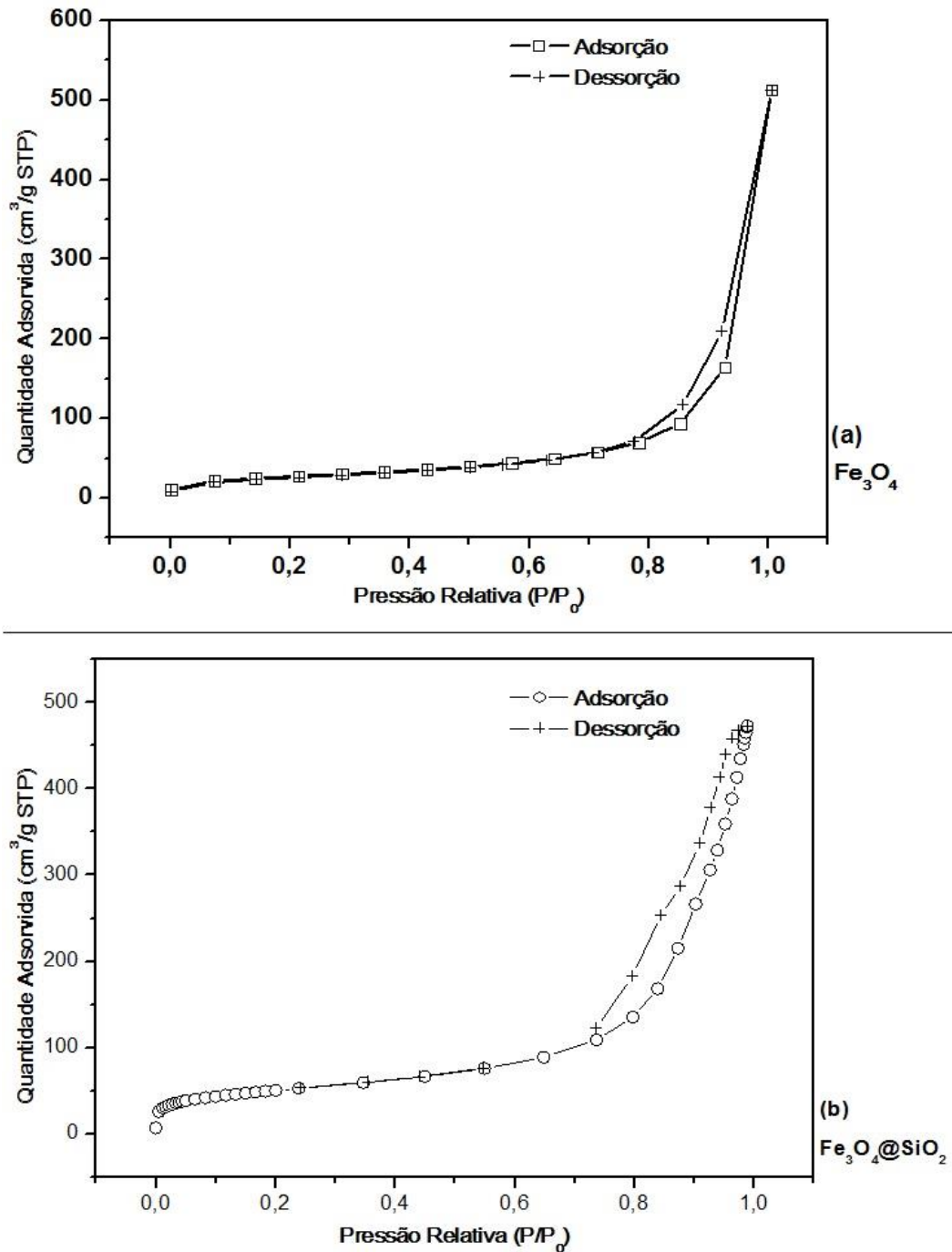


Figura 10 - Isothermas de adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$  dos sólidos (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e (b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ .

Como pode ser observado na Tabela 3, a área superficial dos sólidos aumentou de modo significativo após o processo de recobrimento com sílica mesoporosa. Esta camada de sílica mesoporosa ( $181 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) contribui com a capacidade de adsorção do

sólido. No mesmo sentido, o tamanho médio dos poros e o volume dos poros também aumentaram após o recobrimento com sílica mesoporosa.

**Tabela 3 - Análise textural dos sólidos sintetizados.**

Sólido	Área Superficial (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	Tamanho médio dos poros (nm) <sup>b</sup>	Volume dos poros (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	95	7,5	0,32
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub>	181	13,8	0,73

<sup>a</sup> Determinado pela adsorção de N<sub>2</sub> utilizando o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

<sup>b</sup> Determinado pela dessorção de N<sub>2</sub> usando o método Barret-Joiner-Halenda (BJH).

As curvas de adsorção/dessorção de nitrogênio mostradas na Figura 10, estão de acordo com a literatura. A existência de mesoporos é suportada pela isoterma do tipo IV com histerese tipo H3 (SONG, *et al.*, 2009). A partir desses resultados é possível dizer que ocorre a formação de poros na forma de fendas (WANG, *et al.* 2012).

### 5.1.3 Difração de Raios-X

Caracterizou-se a estrutura cristalina dos sólidos magnéticos sintetizados, através da difração de raios X (Figura 11).

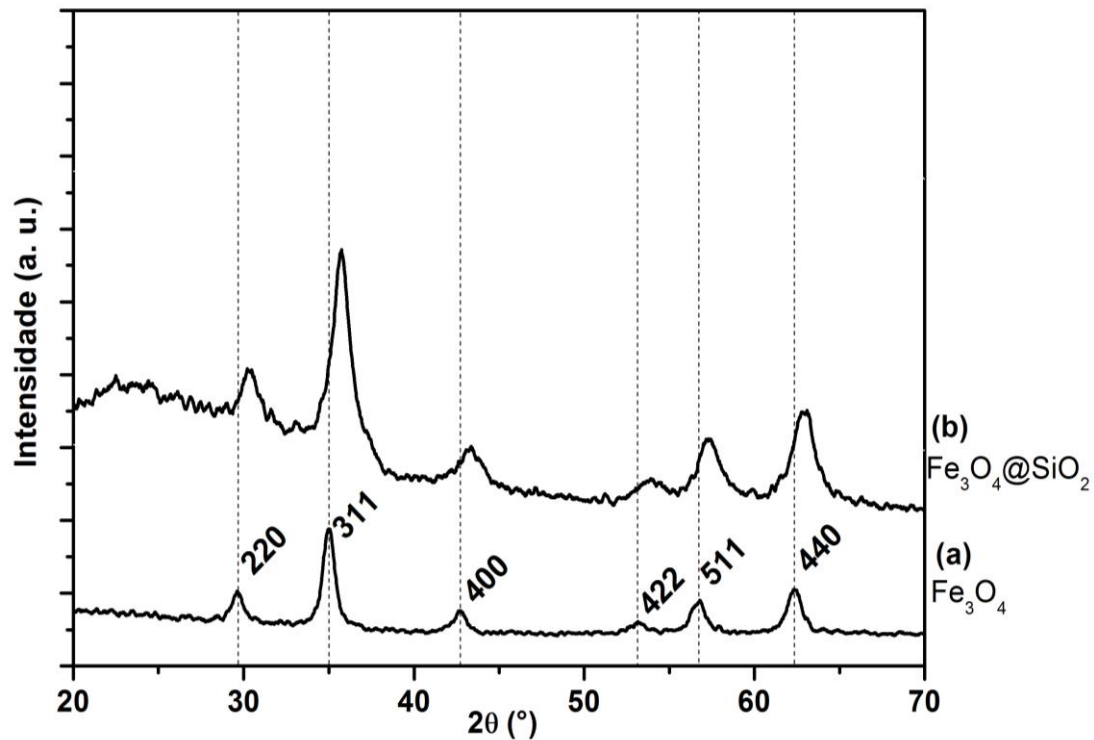


Figura 11 – Difratoograma de raios X, pelo método pó, dos sólidos (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e (b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ .

Atribuiu-se as seguintes reflexões conforme os planos cristalográficos ao sólido (a): (220), (311), (400), (422), (511) e (440), estando de acordo com as reflexões características da magnetita, segundo o padrão JCPDS, ficha nº 19-0629 (PANTA, 2013; SANTOS, 1997). Dessa forma, observa-se indicativo de uma estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) do tipo espinélio, para a magnetita (a). (PANTA, 2013; WANG, *et al.* 2010).

No sólido (b), observa-se o mesmo conjunto de picos indicados em (a), exceto por um suave deslocamento para maiores valores de  $2\theta$ , que pode ser atribuído à formação de uma pequena quantidade da fase maghemita na superfície da magnetita. Segundo Yamaura *et al.* (2004), é muito difícil identificar essas duas fases magnéticas do óxido de ferro por difração de raios X, devido à semelhança dos padrões de difração. Contudo, a camada de sílica mesoporosa não altera significativa a organização cristalográfica da magnetita.

#### 5.1.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão

As imagens da microscopia de transmissão (Figura 12), fornecem informações sobre a morfologia e o tamanho das partículas dos sólidos magnéticos sintetizados.

Observa-se na Figura 12 (a), que as partículas de magnetita apresentam forma esférica com um diâmetro médio de aproximadamente 7,5 nm (segundo dados da Tabela 3). Na figura (b), observa-se que, após o revestimento de sílica, as partículas formam um agregado de partículas grandes, ocorrendo o recobrimento dos núcleos de magnetita pela sílica, aumentando desta forma, o tamanho médio da partícula para 13,8 nm (segundo Tabela 3), caracterizando-se assim a formação da partícula *core/shell* de núcleo de magnetita e com o recobrimento de sílica.

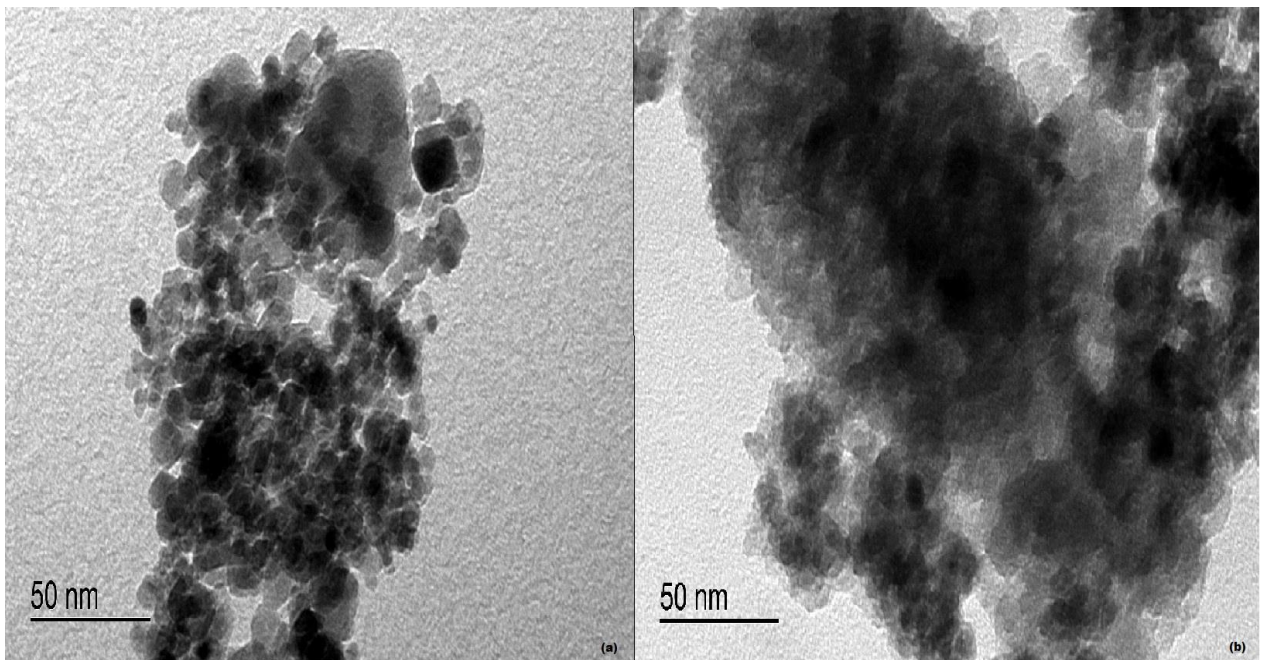


Figura 12 - Microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos sólidos (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e (b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ .

#### 5.1.5 Análise Termogravimétrica

As curvas de TG (Figura 13) indica que a magnetita (a) mostrou um perfil consistente, contendo pouca água adsorvida no sólido.

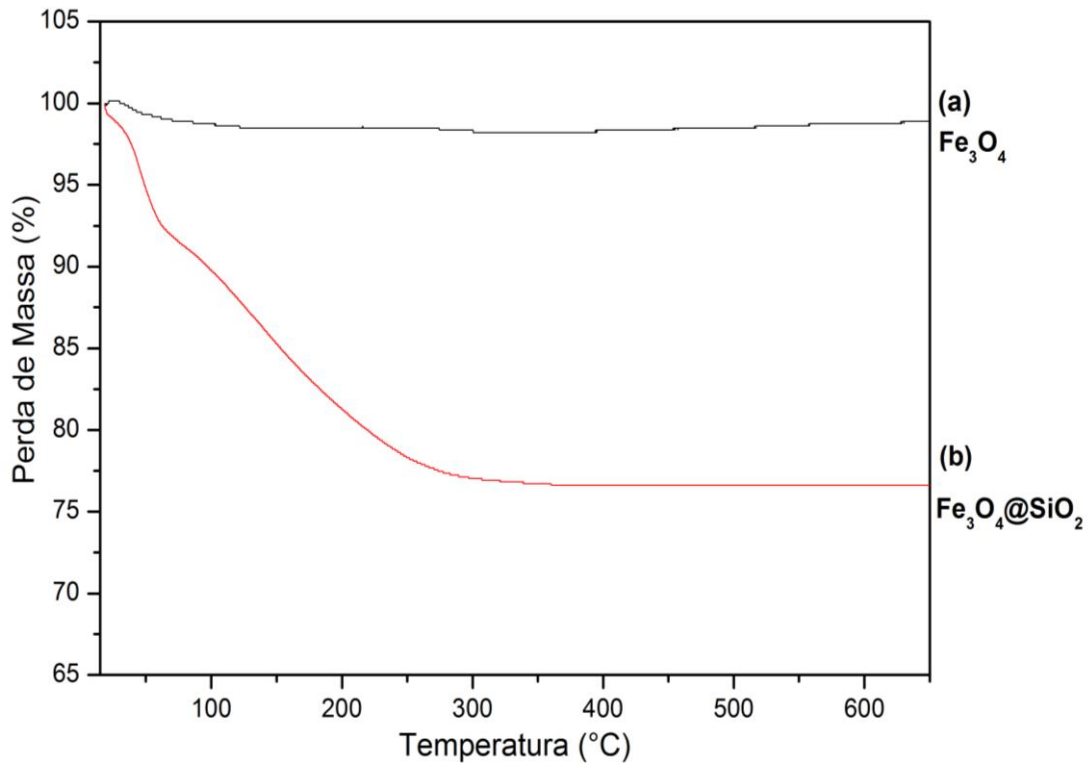


Figura 13 – Curvas de TG dos sólidos (a) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e (b) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>.

Em relação ao sólido recoberto com sílica (b), observa-se que ocorreu uma perda de massa significativa, de aproximadamente 23%, em dois estágios, referente a dessorção de água a partir da superfície da sílica, devido à perda ocorrer a temperaturas inferiores a 200°C (WANG, *et al.* 2010).

A primeira perda de massa ocorre a temperatura ambiente até aproximadamente 100°C e refere-se a água que estava fracamente adsorvida na superfície da sílica. A segunda perda ocorre entre as temperaturas de 100 a 300°C e refere-se as moléculas de água adsorvidas na parte hidrofílica dos poros da sílica.

#### 5.1.6 Ponto de Carga Zero

O ponto de carga zero é o ponto onde a curva experimental de pH final *versus* pH inicial encontra a reta correspondente ao pH final = pH inicial (IVASSECHEN, 2016).

Dessa forma, na Figura 14 percebe-se que a partir dos valores iniciais de 5 até 10, o pH final assume um caráter constante, demonstrando que nessa faixa de pH encontra-

se o ponto de carga zero da partícula adsorvente, não possuindo cargas na sua superfície. Fazendo uma média aritmética dos valores de pH que permanecem constantes, encontra-se o ponto de carga zero (Figura 15).

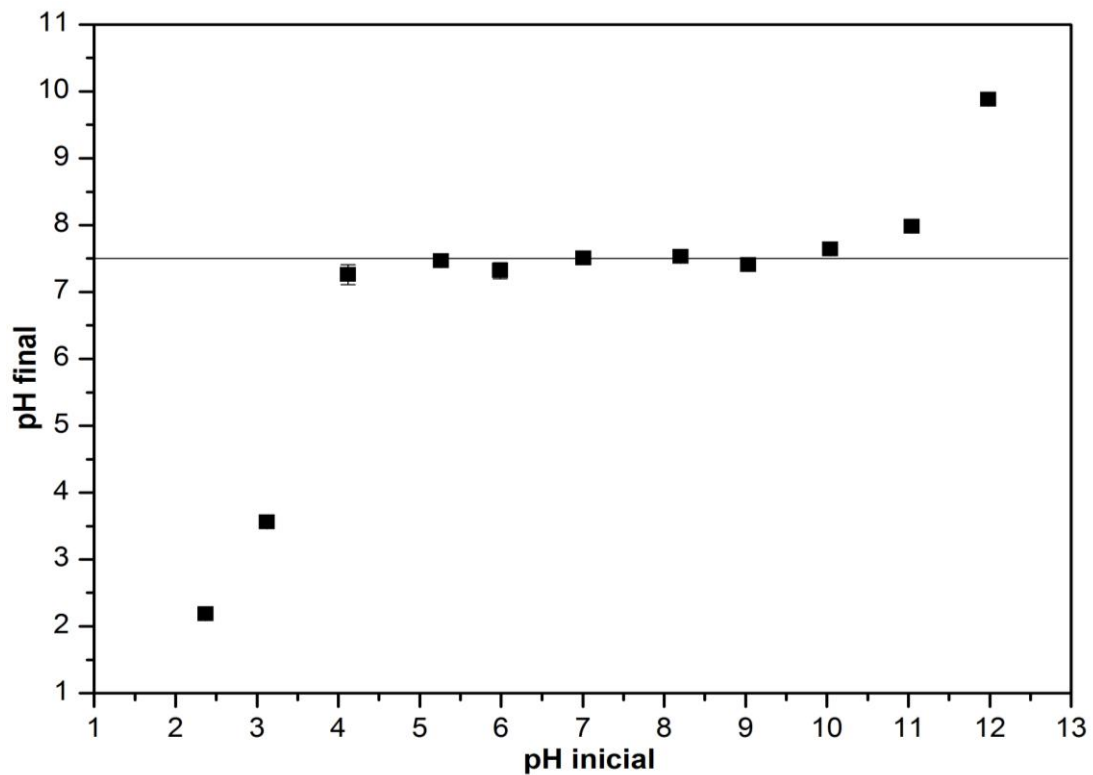


Figura 14 - Gráfico do pH final em função do pH inicial do sólido  $\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ .



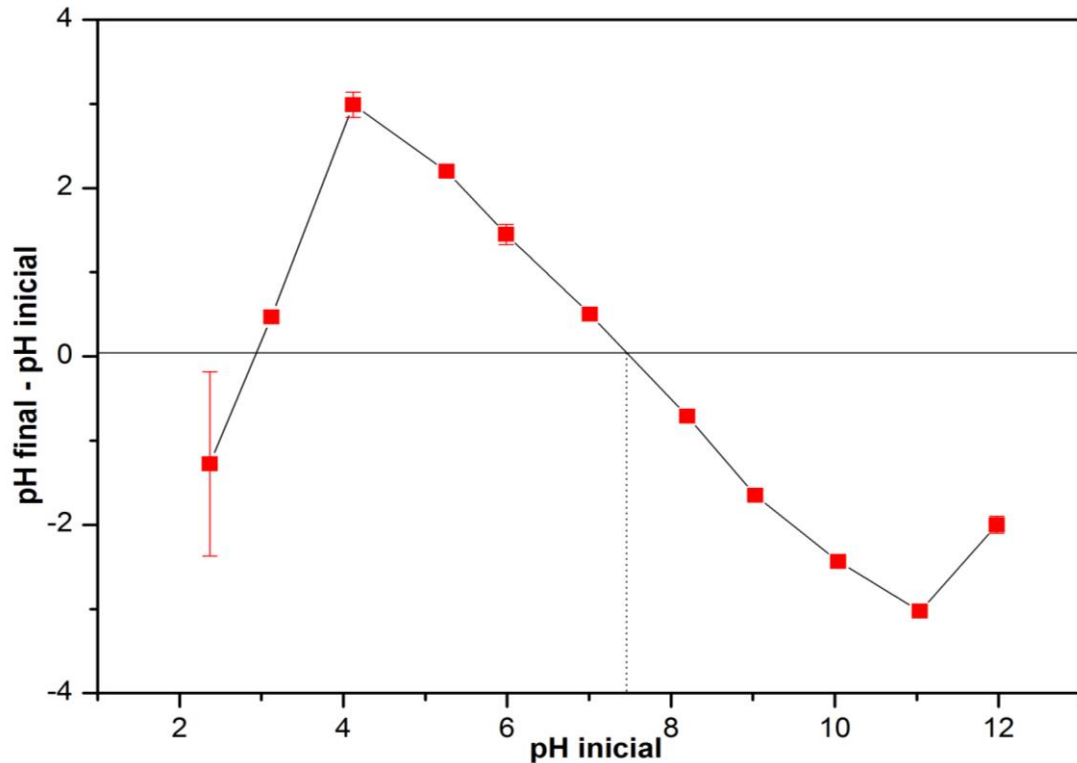


Figura 15 - Ponto de carga zero - Variação entre os pHs final e inicial da solução em função do pH inicial.

Na Figura 15, verifica-se um  $P_{cz} = 7,5$  para a  $Fe_3O_4@SiO_2$ , indicando dessa forma, que em soluções com um pH mais alto, a superfície do sólido é carregada negativamente, pois os sítios adsorventes da sílica estarão desprotonados, adsorvendo dessa forma, preferencialmente na sua superfície cátions (ARAKAKI, *et al.* 2007; DEOLIN, *et al.* 2013; SCHIMMEL, 2008). Desse modo, o cátion bário ( $Ba^{2+}$ ) presente em solução, poderá ser adsorvido pela superfície do sólido magnético  $Fe_3O_4@SiO_2$ , devido a atração eletrostática entre a carga gerada na superfície do material e a carga positiva do bário.

Em soluções ácidas, o material não atuará como bom adsorvente, devido a protonação dos sítios, assim, quanto mais baixo o pH, maior a concentração de íons  $H^+$ , deslocando o equilíbrio a favor da protonação (IVASSECHEN, 2016; SCHIMMEL, 2008). No entanto, soluções alcalinas com um pH muito elevado, também são desfavoráveis a adsorção, em vista da precipitação dos cátions resultantes da formação de hidróxidos e coordenação desses por espécies  $OH^-$ . Dessa forma, considerando o  $P_{cz}$  do material magnético, espera-se uma melhor adsorção em valores de pH entre 5 a 9 (IVASSECHEN, 2016).

## 5.2 TESTES DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DA $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$

### 5.2.1 Determinação de Íons Bário ( $\text{Ba}^{2+}$ )

Para a quantificação de íons bário ( $\text{Ba}^{2+}$ ), obteve-se uma curva de calibração (Figura 16), em espectrofotômetro na região do UV-Vis, através da complexação dos íons Bário com sulfonazo III, em meio ácido. O ajuste foi considerado satisfatório, com um  $R^2=0,998$  e a equação usada na quantificação do analito foi  $\text{Abs}=0,49+0,04.[\text{Ba}^{2+}]$ .

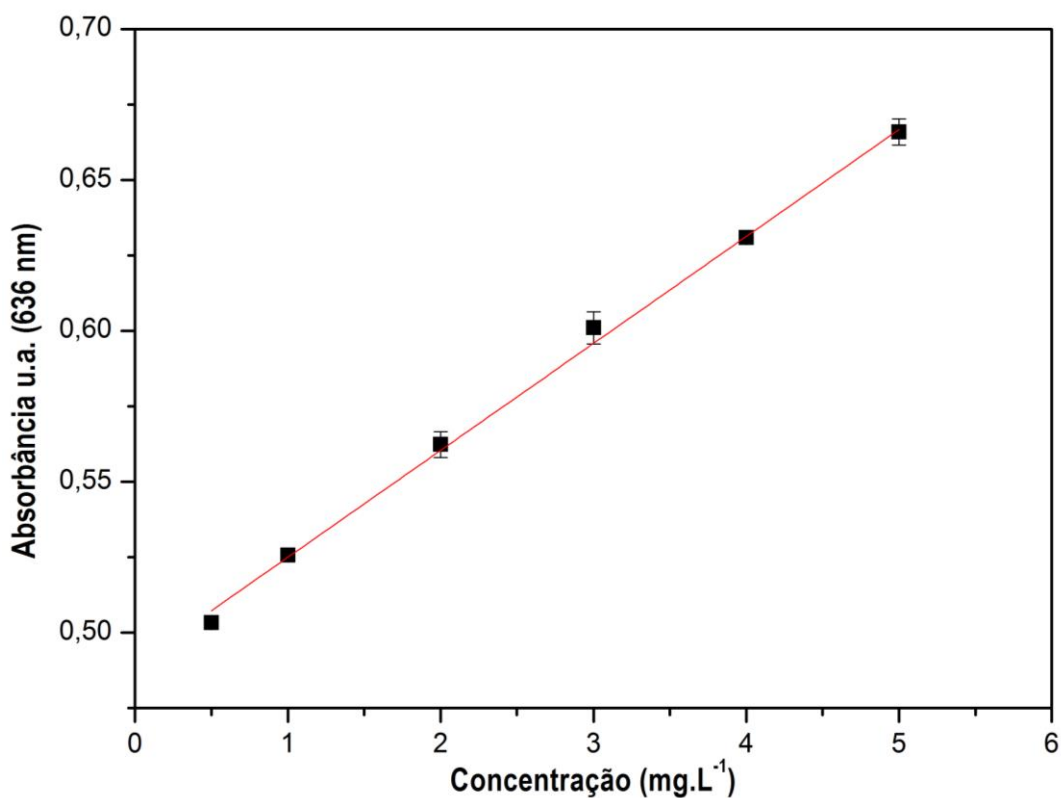


Figura 16 - Curva de calibração do complexo bário ( $\text{Ba}^{2+}$ ) + sulfonazo III, em espectrofotômetro na região do Uv-Vis.

### 5.2.2 Testes de Adsorção em Batelada

Realizou-se a leitura da concentração inicial da solução de bário que não passou pela adsorção, para verificar a concentração real da solução, obtendo-se uma concentração de aproximadamente  $7 \text{ mg.L}^{-1}$ . Dessa forma, a massa inicial de bário contida em 5 mL de solução a  $7 \text{ mg.L}^{-1}$  era de 0,03 mg, antes de passar pela adsorção.

Na Figura 17, observa-se que quantidades a partir de 0,065 g de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ , removem uma quantidade significativa do bário presente na solução inicial, sendo 0,10 g a capacidade máxima de adsorção. Acima dessa massa, a superfície do adsorvente tornou-se saturada, ou seja, a sílica não possui mais sítios ativos para interação.

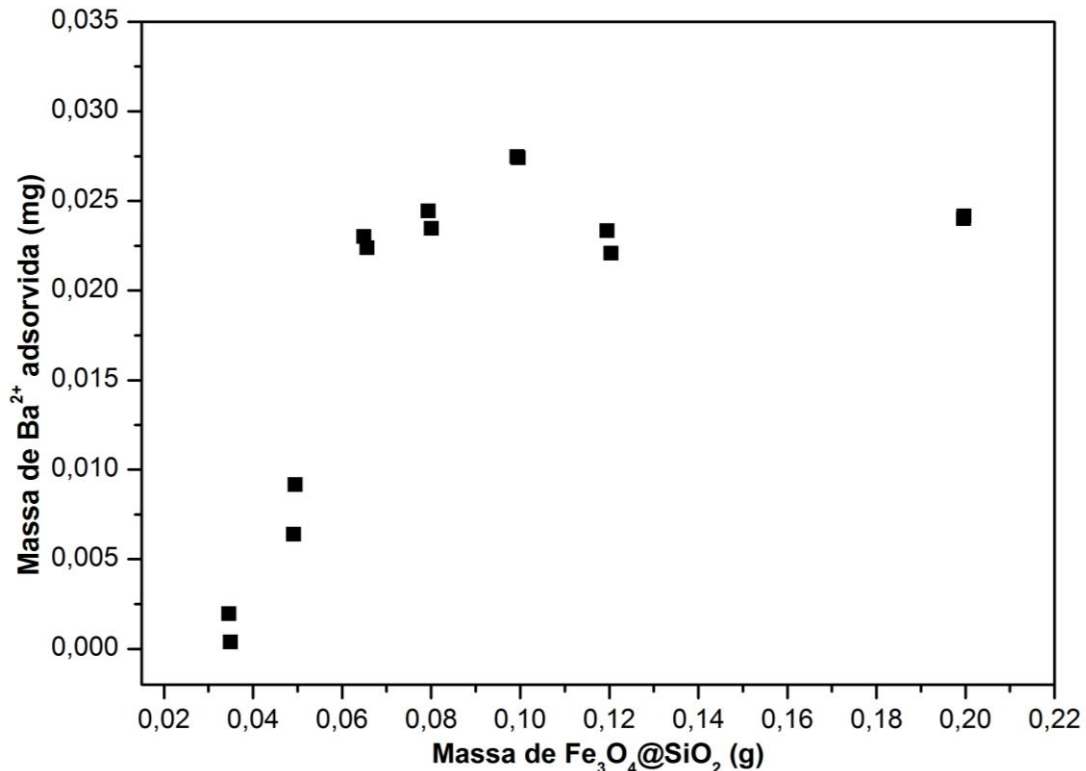


Figura 17 - Batelada variando massa de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  em contato com bário.

Nota-se no experimento de variação de massa (Figura 17) que utilizando 0,10 g de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ , a capacidade de adsorção foi de 0,27 mg de  $\text{Ba}^{2+}$  por grama de adsorvente. Segundo a equação 10, o procedimento demonstrou uma eficiência de

adsorção (R %) foi de 89,30%. Esses resultados condizem com os resultados obtidos, quando se varia o tempo de contato da solução de bário com o adsorvente (Figura 18),

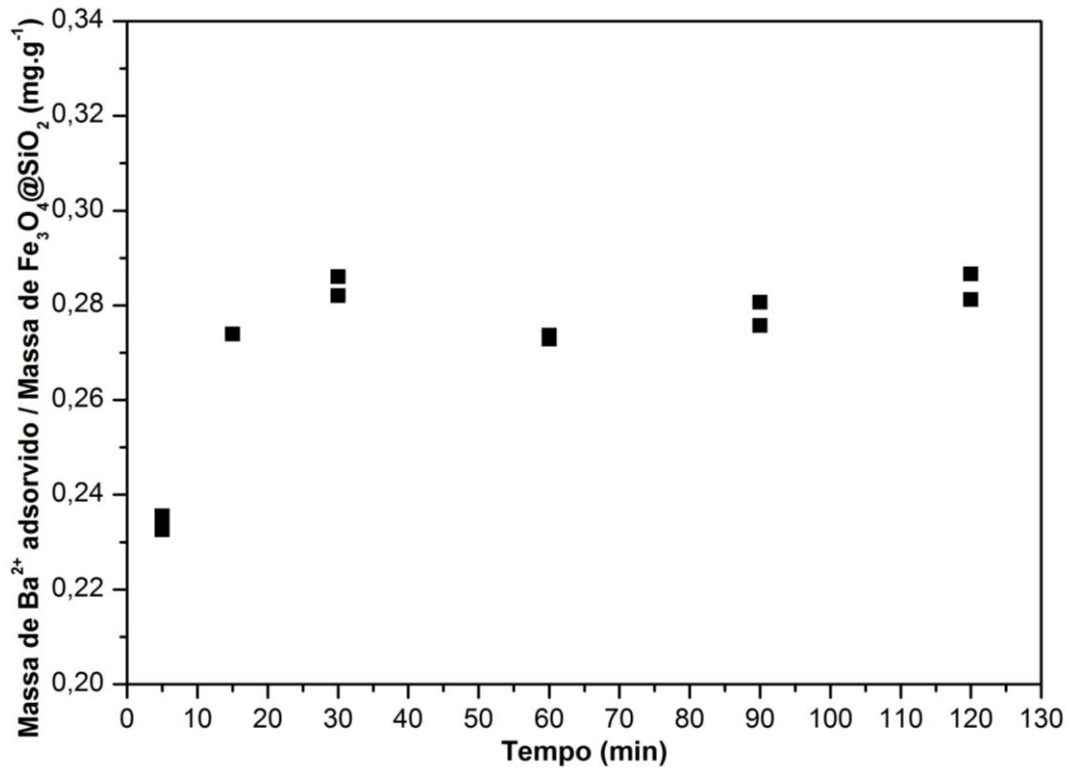


Figura 18 - Batelada variando tempo de contato entre Fe<sub>3</sub>O<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub> e bário.

Além disso, o experimento de tempo de contato (Figura 18) mostrou que a partir de 15 minutos de contato, se atingi a capacidade máxima de adsorção, mantendo-se praticamente linear a partir desse tempo, demonstrando uma cinética rápida de adsorção.

Em relação a variação de temperatura (Figura 19), verifica-se que os resultados obtidos a partir de 30° C, condizem com a capacidade de adsorção, de aproximadamente 0,27 mg de bário por grama de adsorvente.

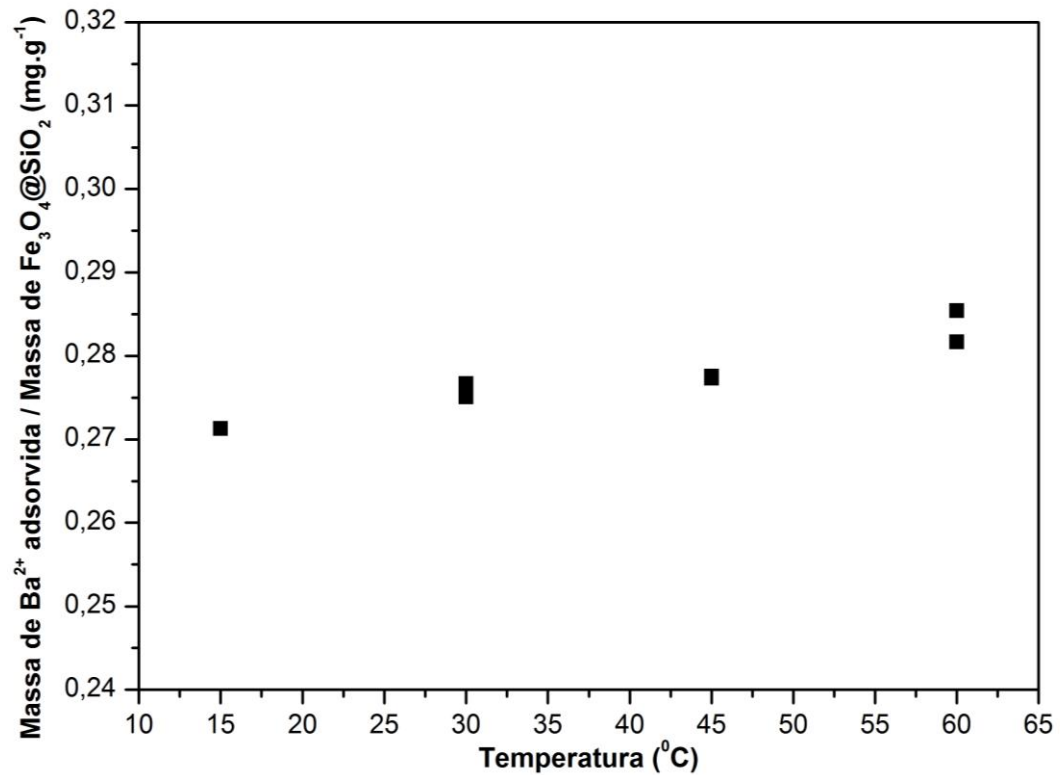


Figura 19 - Batelada variando a temperatura do meio do contato de Fe<sub>3</sub>O<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub> com bário.

Variando-se o pH do meio (Figura 20), observa-se os mesmos resultados obtidos para variação de tempo e temperatura, em relação a capacidade de adsorção do adsorvente, apresentando também uma capacidade de adsorção de aproximadamente 0,27 mg de bário por grama de adsorvente.

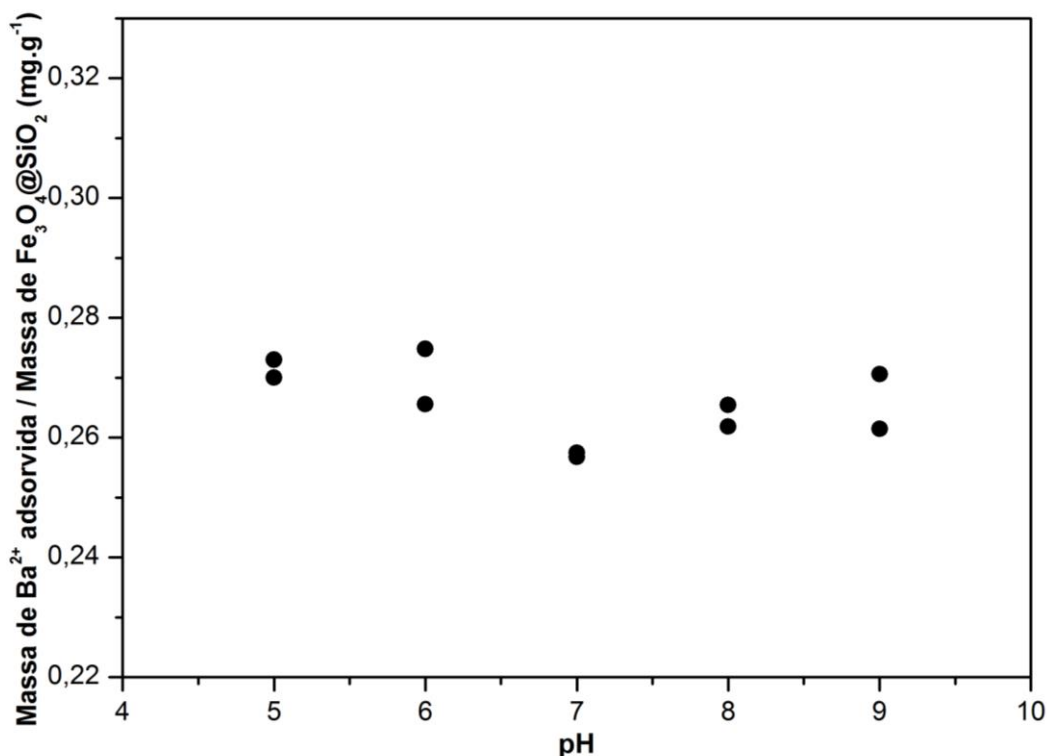


Figura 20 - Batelada variando o pH do meio do contato de Fe<sub>3</sub>O<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub> com bário.

Observando a Figura 20, verifica-se que os resultados do processo de adsorção corroboram com os obtidos da determinação do ponto de carga zero, em que a melhor faixa de pH iniciava-se em 5, sendo esperado que no intervalo de pH entre 5 e 9, ocorresse a capacidade de adsorção máxima. Entretanto, o  $P_{cz}$  calculado foi de 7,5 e entende-se que acima desse valor ocorreria a desprotonação da superfície do adsorvente, ocorrendo em razão disso uma adsorção de cátions mais favorável. Contudo, deve-se levar em consideração a hidrólise de cátions que pode ocorrer em soluções alcalinas, dessa forma, conclui-se que não ocorreu uma adsorção maior do bário (Ba<sup>2+</sup>) em pH's com valores maiores que o  $P_{cz}$ , em razão da hidrólise (IVASSECHEN, 2016).

Os resultados dos experimentos de batelada mostraram-se reproduzíveis e isso deve-se ao fato do recobrimento do adsorvente com sílica, pois essa é capaz de adsorver em sua superfície variados materiais, devido as suas propriedades de elevada área superficial, alta estabilidade térmica, alto grau de ligações cruzadas, tornando-a muito estável, entre outras propriedades (PAIM, 2007).

Os resultados obtidos no presente trabalho, em relação a capacidade de adsorção do adsorvente, pelos testes em batelada, aproximam-se dos resultados obtidos na

literatura, utilizando-se matérias adsorventes diferentes na adsorção de bário, Melo Junior (2008), utilizou sílica em gel funcionalizada com etanolamina e dietanolamina por processos de síntese homogêneas e heterogêneas, aplicando na adsorção de íons bário ( $\text{Ba}^{2+}$ ) e íons cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ), em meio aquoso. O material que obteve uma maior eficácia na adsorção dos cátions de bário foi o de sílica modificada com dietanolamina pela rota sintética homogênea, obtendo-se uma capacidade máxima de adsorção de  $0,14 \text{ mg.g}^{-1}$  ( $1,05 \text{ mmol.g}^{-1}$ ) em uma concentração de  $0,38 \text{ mg.L}^{-1}$  ( $3 \text{ mmol.L}^{-1}$ ). Comparando-se os resultados, a adsorção da sílica gel funcionalizada ocorreu de forma mais eficiente que a adsorção em sílica mesopora sem funcionalização utilizada no presente trabalho. Outro fator que influencia nos resultados dos processos de adsorção é a concentração inicial da solução de bário utilizada, sendo a do presente trabalho superior a concentração utilizada por Melo Junior (2008).

Barbosa (2011) utilizou zeólita  $\text{NH}_4\text{-Y}$  na adsorção de bário, obtendo uma capacidade de adsorção elevada, de praticamente 100%, deixando em contato com o adsorvente elevadas concentrações de bário ( $100 - 800 \text{ mg.L}^{-1}$ ), sendo a cinética de reação de adsorção rápida, obtendo-se esses resultados a partir de 10 minutos de contato. Resultados parecidos foram obtidos com a utilização da sílica mesoporosa, ocorrendo uma adsorção de bário de 89,30%, a partir de 15 minutos de contato, entretanto, com uma concentração inicial de  $5 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Em relação a adsorção de outros metais com a utilização de sílica mesoporoa, Wang, *et. al.* (2010), utilizaram nanopartículas magnéticas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ , na adsorção das espécies  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ . Ivasschen (2016), utilizou sílica mesoporosa modificada com 4-amino-3-hidrazino-5-mercaptop-1,2,4-triazole na adsorção de  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ . Em ambos trabalhos, obteve-se eficiência na remoção das espécies propostas utilizando o adsorvente de sílica mesoporosa funcionalizada. Dessa maneira, observa-se que uma funcionalização da sílica mesoporosa utilizada no presente trabalho, aumentaria a seletividade de adsorção da mesma em relação ao contaminante bário e, conseqüentemente, aumentaria a capacidade de adsorção do adsorvente.

### 5.2.3 Modelo de Isoterma de adsorção

Plotou-se os dados obtidos nos experimentos de batelada em um gráfico  $Q_e$  versus  $C_e$  (Figura 21), obtendo-se uma isoterma classificada por Giles e colaboradores (1970), como isoterma do tipo S “*Spherical*”. Este tipo de isoterma tem inclinação linear e convexa em relação à abcissa. A adsorção inicial é baixa e aumenta à medida que o número de moléculas adsorvidas aumenta. Isto significa que houve uma associação entre moléculas adsorvidas, chamada de adsorção cooperativa (FUNGARO, *et al.* 2009; VIEIRA, *et al.* 2004).

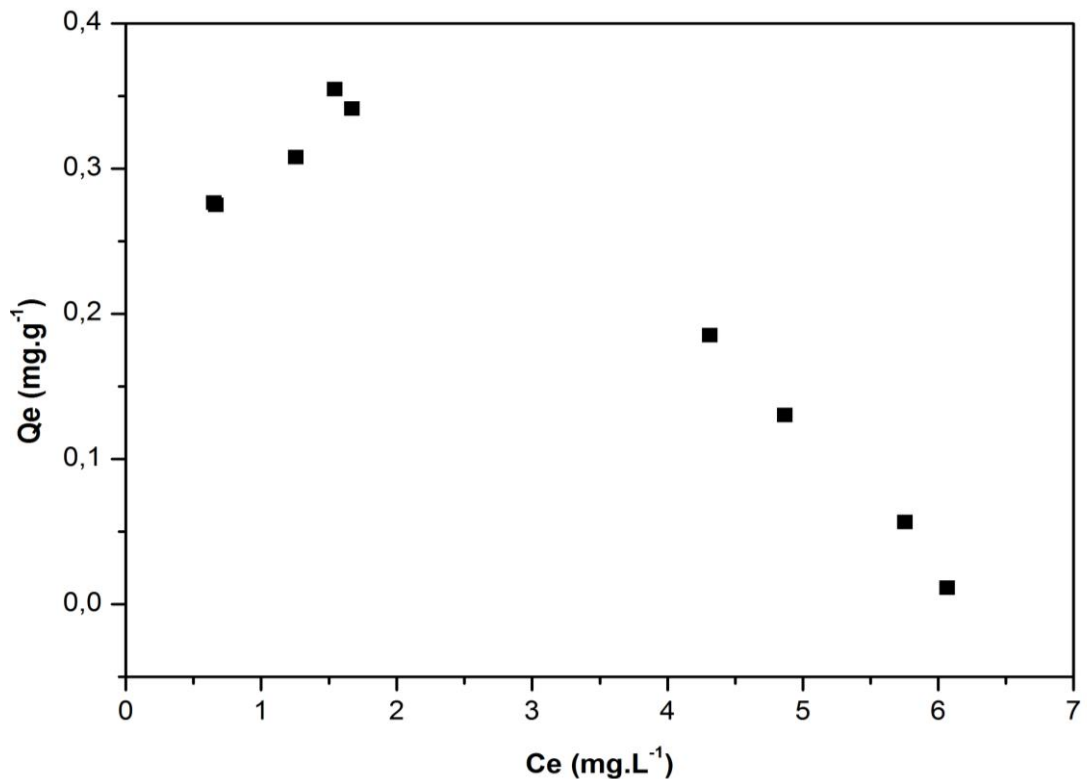


Figura 21 – Quantidade adsorvida do adsorvato pelo adsorvente *versus* concentração do adsorvato em equilíbrio.

Os dados experimentais do equilíbrio de adsorção não se ajustaram ao modelo matemático proposto por Langmuir. Pode-se verificar esse fato, quando plota-se o modelo linear de Langmuir, descrito pela Equação, 02 da página 24. Com este modelo determina-se os parâmetros  $Q_m$  e  $K_L$  (Tabela 4), através da inclinação  $1/K_L$  e da



interceptação  $1/(K_L \cdot Q_m)$ , ao plotar o gráfico  $C_e/Q_e$  versus  $C_e$  (Figura 22), em que  $Q_e$  é a quantidade de contaminante adsorvida por grama de adsorvente ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $C_e$  é a concentração de contaminante (adsorvato) no equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),  $K_L$  é a constante de adsorção de Langmuir ( $\text{L.mg}^{-1}$ ) e  $Q_m$  é a capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) (REIS, 2013).

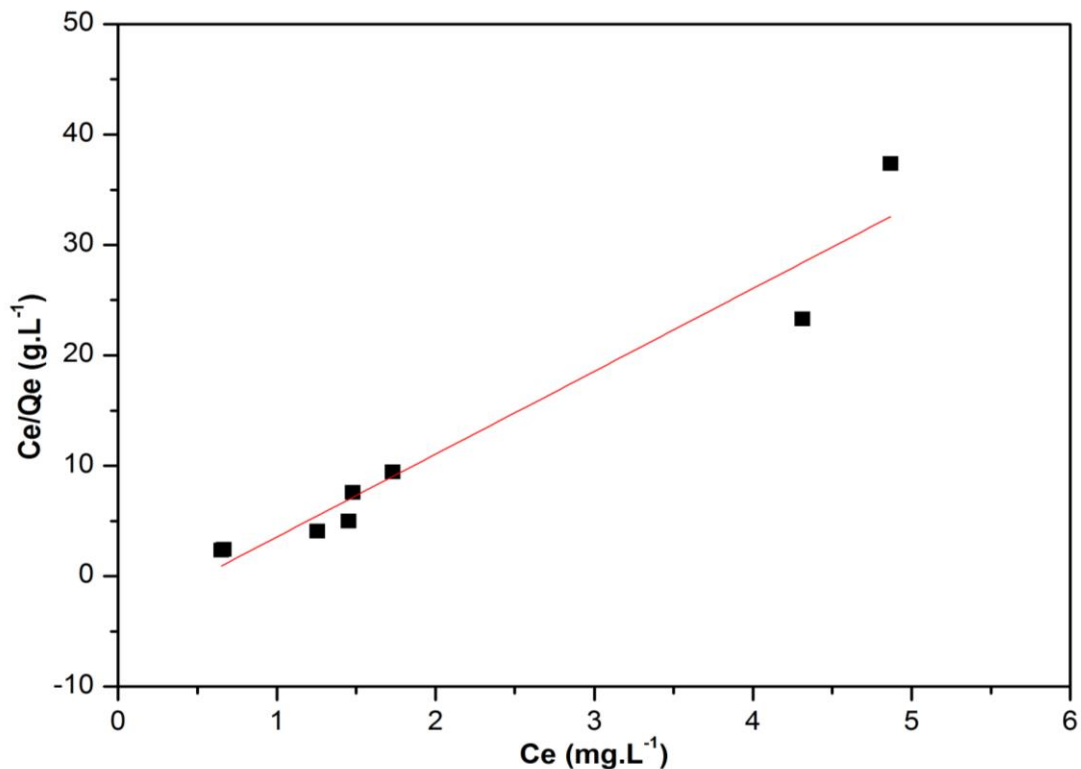


Figura 22 - Modelo linear da isoterma de adsorção de Lagmuir.

**Tabela 4 – Parâmetros experimentais e teóricos para a capacidade máxima de adsorção.**

Metal	$Q_{\text{exp}}^{(a)}$	$Q_m^{(b)}$	$K_L^{(c)}$	$R^2^{(d)}$
Ba <sup>2+</sup>	0,27	0,13	1,89	0,936

(a)  $Q_{\text{exp}}$ : Quantidade de Bário adsorvido no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ ), obtido experimentalmente;

(b)  $Q_m$ : Quantidade de Bário adsorvido obtido experimentalmente ( $\text{mg.g}^{-1}$ );

(c)  $K_L$ : Constante de adsorção de Langmuir;

(d)  $R^2$ : Coeficiente de correlação.

Pode-se verificar pelos dados obtidos da Tabela 4, que o resultado obtido do  $Q_m$  não condiz com o valor obtido para  $Q_e$  obtido experimentalmente. Verifica-se também um coeficiente de correlação considerado baixo,  $R^2=0,9936$ . Com esses dados, conclui-se que o modelo linear de Langmuir não ajusta matematicamente o modelo de isoterma obtido. O modelo de Freundlich também não realizou ajustes matemáticos no tipo de isoterma obtida, permanecendo no gráfico, uma linha reta na horizontal, paralela ao eixo x, não sendo possível calcular os parâmetros  $Q_m$  e  $K_L$  para comparação.

Segundo a literatura, isotermas do tipo S indicam a formação de multicamadas (FUNGARO, *et. al.* 2009), dessa forma, conclui-se que o modelo de isoterma não se ajustou a Langmuir, pois este modelo descreve isotermas de monocamada e, não se ajustou a Freundlich, pois este modelo não prevê a saturação do adsorvente, entretanto, a saturação do adsorvente ocorreu no presente trabalho.

Wang (*et. al.* 2000), cita que as isotermas em que ocorrem adsorção em multicamadas são divididas em interações adsorvato-adsorvido e adsorvente-adsorvente. A adsorção da primeira camada é influenciada pela interação entre adsorvente-adsorvente e a da segunda camada, deve-se, a maior parte, à interação adsorvato-adsorvido e, em menor parte, a interação adsorvente-adsorvente. Em razão disso, ocorre a adsorção cooperativa, isto é, uma associação entre as espécies adsorvidas (FUNGARO, *et. al.* 2009; WANG, *et. al.* 2000).

#### 5.2.4 Modelagem Cinética

Os resultados obtidos dos ajustes dos dados cinéticos nos modelos de pseudo-primeira e segunda ordem, das Equações 5 e 6 respectivamente, da página 26, estão descritos na Tabela 5 abaixo, na qual está demonstrada os parâmetros obtidos do coeficiente de correlação ( $R^2$ ) para a partícula  $Fe_3O_4@SiO_2$ .

**Tabela 5 – Ajustes cinéticos pseudo-primeira e segunda ordem**

Concentração (ppm)	$Q_{exp}^{(a)}$	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem		
		$K_1^{(b)}$	$Q_e^{(c)}$	$R^2^{(d)}$	$K_2^{(b)}$	$Q_e^{(c)}$	$R^2^{(d)}$
5,0	0,28	0,03	0,29	0,399	4,72	0,28	0,999

<sup>(a)</sup>  $Q_{exp}$ : Quantidade de Bário adsorvido no equilíbrio ( $mg.g^{-1}$ ), obtido experimentalmente;

<sup>(b)</sup> K: Constante da velocidade de pseudo-primeira ordem ( $K_1$ ) e pseudo-segunda ordem ( $K_2$ );

<sup>(c)</sup>  $Q_e$ : Quantidade estimada pelos modelos cinéticos de Bário adsorvido no equilíbrio ( $mg.g^{-1}$ );

<sup>(d)</sup>  $R^2$ : Coeficiente de correlação.

Foi avaliado os modelos cinéticos através da comparação dos coeficientes de correlação ( $R^2$ ). Analisando a Tabela 4, observa-se que o modelo cinético de pseudo-primeira ordem não representou bem o comportamento cinético de remoção, apresentando um baixo coeficiente de correlação. O modelo de pseudo-segunda ordem, por outro lado, representou satisfatoriamente a cinética de remoção, apresentando um coeficiente de correlação alto. Além disso, os dados obtidos para o  $Q_e$  experimental, estão muito próximos aos dados obtidos do  $Q_e$  calculado (CRAESMEYER, 2013; IVASSECHEN, 2016).

O fator limitante da adsorção do adsorvato na superfície do adsorvente, no modelo de pseudo-segunda ordem, tem relação com o estabelecimento de ligações químicas que ocorrem entre o adsorvente e o adsorvato. Os sítios livres da sílica (oxigênios desprotonados) terão pares de elétrons livres e formarão uma ligação covalente coordenada com o bário em solução, dessa forma, quando não houver mais sítios ativos com pares de elétrons livres na partícula magnética de sílica, ocorrerá a limitação da cinética, pois o sistema entrará em equilíbrio (CRAESMEYER, 2013; HO E MCKAY, 1999; IVASSECHEN, 2016).

As figuras 23 e 24 trazem uma comparação entre os dados experimentais e os dados calculados pelos modelos pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem.

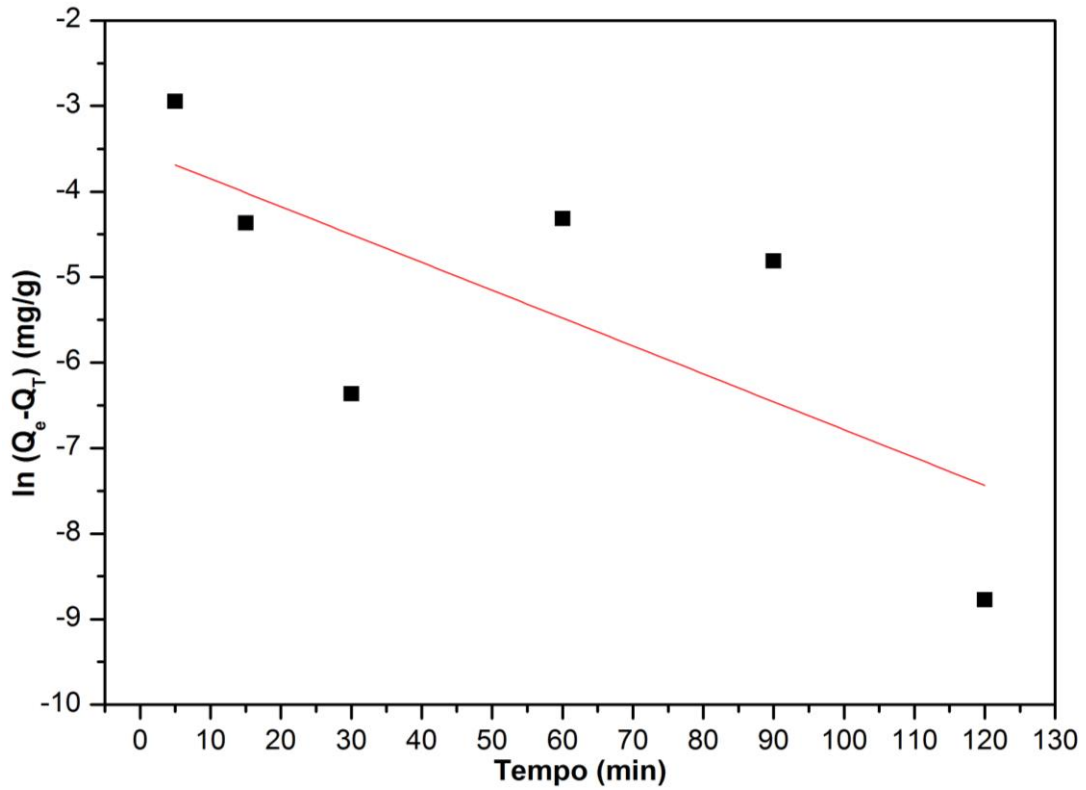


Figura 23 - Modelo de pseudo-primeira ordem

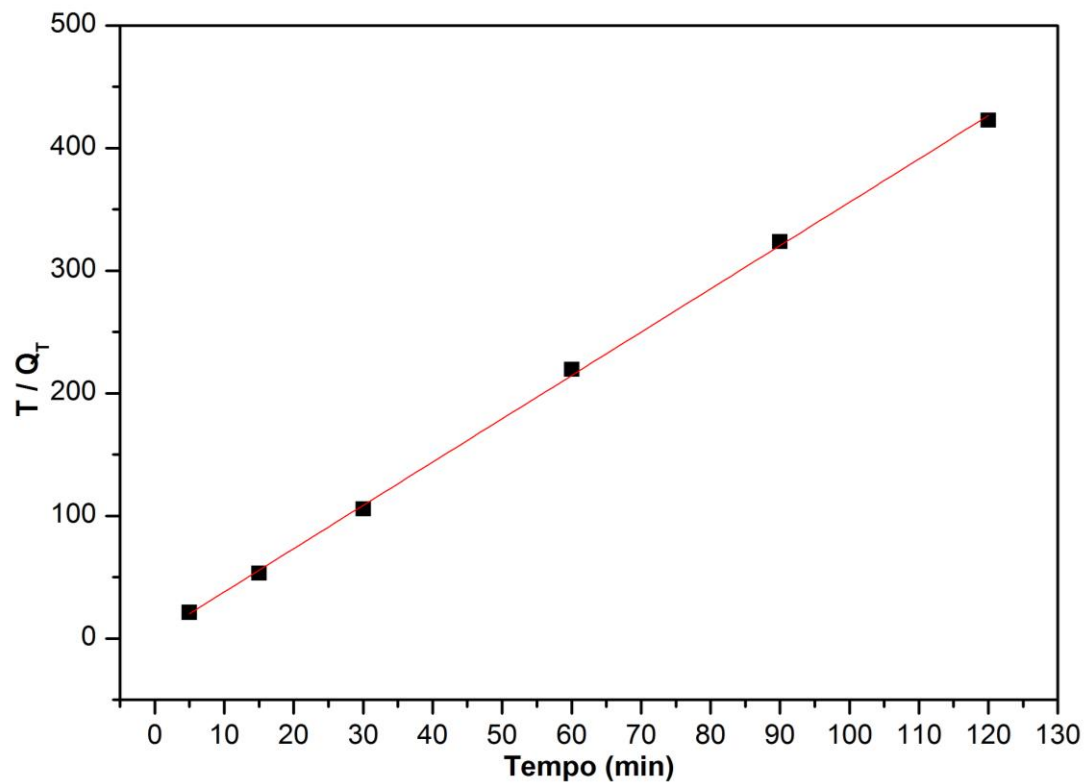


Figura 24 - Modelo de pseudo-segunda ordem.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Levando-se em consideração os objetivos do presente trabalho, o qual está relacionado a síntese, caracterização e avaliação da capacidade adsorção de um material magnético adsorvente, conclui-se que os mesmos foram atingidos.

Foi possível sintetizar a partícula de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e realizar o recobrimento com sílica mesoporosa. Demonstrou-se com os testes de caracterização que o recobrimento da magnetita com sílica ocorreu ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ) e que a área superficial da mesma foi aumentada após a técnica de recobrimento, tornando o processo de adsorção mais favorável.

Em relação a capacidade de adsorção do material magnético sintetizado, foi possível verificar, com os resultados obtidos dos experimentos em batelada, que 0,10 g de adsorvente atuam positivamente na adsorção de bário e que essa massa de adsorvente é capaz de adsorver uma quantidade de aproximadamente 0,27 mg de bário por grama, com uma cinética de adsorção a partir de 15 minutos de contato, a 30° C. O resultado mantém-se o mesmo quando a temperatura de contato é aumentada. Também, observou-se que a capacidade de adsorção é a mesma quando mantém-se o pH meio, na faixa entre 5 e 9.

O processo de adsorção do presente trabalho não se ajustou aos modelos matemáticos de Lagmuir e Freundlich, em razão da isoterma obtida ser do tipo S, com formação de multicamada e adsorção cooperativa. Em relação a modelagem cinética, o modelo de pseudo-segunda ordem ajustou-se com eficácia ao processo de adsorção.

## 7 REFERÊNCIAS

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). **Toxicological Profile for Barium and Compounds**. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. (2007).

ALLEONI, L. R. F; CAMARGO, O. A.; CASAGRANDE, J. C.; **Isotermas de Langmuir e de Freundlich na descrição da adsorção de boro em solos altamente intemperizados**. *Sci. agric.*, Piracicaba, v. 55 nº 3, p. 379-387. (1998) Available from: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0103-90161998000300005](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-90161998000300005)> Access on 05 May 2016. <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-90161998000300005>.

ALMEIDA, J. S.; **Determinação espectrofotométrica indireta de sulfato em álcool etílico combustível empregando dibromosulfonazo III**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA. (2012).

ARAKAKI, L. N. H; **Quimissorção de cátions divalentes em sílica gel modificada com ácido tioglicólico – a influência do pH e da força iônica**. *Revista Química Nova*, Vol. 30, No. 3; p 528-534. (2007).

BAIRD, C.; CANN, M.; **Química Ambiental**. 4ª ed. Editora Bookman, 844 p., Porto Alegre. (2011).

BARBOSA, C. D. E. S.; **Utilização de zeólita NH<sub>4</sub>-Y como adsorvente de bário em água produzida: Estudo cinético e termodinâmico**. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Sergipe, São Cristovão, SE. (2011).

BASTOS, A. C.; **Adsorção dos Íons Cobre, Cobalto e Níquel na Superfície Organofuncionalizada 3(2-Amino-1,3,4-Tiadiazol) Sílica Gel, ATDSG**. Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, SP. (2012)

BERTOLINI, T. C. R.; FUNGARO, D. A.; **Estudos de equilíbrio e modelagem cinética da adsorção do corante cristal violeta sobre zeólitas de cinzas leve e pesada de carvão**. *3<sup>rd</sup> International Workshop Advances in Cleaner Production*. (2011)

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria Nº 2.914**, 12 de Dezembro de 2011, p. 27 D.

CARRANZA OROPEZA, M. V.; **Síntese e caracterização de nanopartículas núcleo-casca de poliestireno e polimetacrilato de metila obtidas por polimerização em emulsão sem emulsificante e foto iniciada.** Dissertação (Doutorado), Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, SP. (2011).

CHEN, G.; ZHANG, D.; WANG, A.; JIANG, T.; YIN, H.; REN, M.; YU, L.; **Synthesis of porous hollow silica spheres using polystyrene–methyl acrylic acid latex template at different temperatures.** *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. Volume 70, Issue 11, p. 1432-1437. (2009)

Colonial Scientific; **Sulfonazo III tetrasodium salt.** Disponível em <[https://www.colonialscientific.com/CS/index.php?cPath=75695\\_99747\\_290242\\_298624](https://www.colonialscientific.com/CS/index.php?cPath=75695_99747_290242_298624)> Acesso em 20 de Julho de 2016.

COEY, J. M. D.; **Magnetism and magnetic materials.** *Cambridge University Press*, Cambridge, p. 617. (2009)

CRAESMEYER, G. R.; **Tratamento de efluente contendo urânio com zeólita magnética.** Dissertação (Mestrado), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, SP. (2013)

DAVE, P. N.; CHOPDA, L. V; **Application of iron oxide nanomaterials for the removal of heavy metals.** *Journal of Nanotechnology*. Vol 2014. Article ID 398569, 14 pages. <http://dx.doi.org/10.1155/2014/398569>. (2014).

DEBRASSI, A.; LARGURA, M. C. T.; RODRIGUES, C. A.; **Adsorção de corante vermelho congo por derivados da O-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados.** *Revista Química*, Vol. 34, Nº 5, p. 764-770. (2011).

DEOLIN, M. H. S.; **Obtenção do ponto de carga zero de materiais adsorventes.** *VIII Encontro Internacional de Produção Científica – EPCC*. ISBN 978-85-8084-603-4. (2013).

EPA; **Toxicological review of Barium and compounds.** *U.S. Environmental Protection Agency*. (2005).

FUNGARO, D. A.; BRUNO, M.; **Remoção de azul de metileno de solução aquosa usando zeólitas sintetizadas com amostras de cinzas de carvão diferentes.** *Revista Química Nova*, vol. 32, nº 04, p.955-959. (2009).

FUNGARO, D. A.; BORRELY, S.; CARVALHO, T. M. E.; **Remoção do corante reativo Laranja 16 de solução aquosa usando zeólita de cinzas de carvão modificada por surfactante.** *2º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente – FIEMA BRASIL*. (2010)

GAO, M.; LI, W.; DONG, J.; ZHANG, Z.; YANG, B.; **Synthesis and characterization of superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> core-shell composite nanoparticles.** *World Journal of Condensed Matter Physics, Scientific Research*, p.49-54. (2011).

GIONA, M. R.; BAIL, A.; **Utilização de nanopartículas magnéticas para remoção seletiva de poluentes contidos em águas superficiais e subterrâneas.** *Tecnologias Potenciais Para o Saneamento*. Vol. 1, 2ª ed., Cap. 6, p.179 – 222. (2015).

GUELFÍ, L. R.; **Estudo de adsorção para purificação e separação de misturas na indústria petrolífera.** Monografia (Graduação). Curso de Engenharia Química - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR. (2007).

HUI, C.; SHEN, C.; TIAN, J.; BAO, L.; DING, H.; LI, C.; TIAN, Y.; SHI, X.; GAO, H-J.; **Core-shell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized with well-dispersed hydrophilic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> seeds.** *Nanoscale*. Vol. 3, nº 2, p. 701-705. (2011).

HO, Y. S.; MCKAY, G.; **Pseudo-second order model for sorption processes.** *Process Biochemistry*, 34, p. 451-465. (1999).

IVASSECHEN, J. R.; **Sílica mesoporosa como suporte sólido para o ancoramento da molécula 4-amino-3-hidrazino-5-mercaptop-1,2,4-triazole e aplicação na adsorção de Cu(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II) e Co(II) em amostras aquosas.** Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Araraquara, SP. (2016)

JI, Y.; LV, R.; XU, **Preparation and characterization of an amphipathic magnetic nanosphere.** *Journal of Analytical Methods in Chemistry*. Vol. 2014, Article ID 976145, 6 pages. <http://dx.doi.org/10.1155/2014/976145>. (2014).



LIMA, A. C. P.; DIAS, S. M. F.; ORRICO, S. R. M.; ARAÚJO, D. R. S. M.; **Avaliação das concentrações de Bário de Chumbo em águas do aquífero freático do entorno do centro industrial do Subaé – Feira de Santana – BA. XVI Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas e XVII Encontro Nacional de Perfuradores de Poços.** (2010).

MANAHAN, S. E.; **Química Ambiental.** 9<sup>a</sup> ed. Editora Bookman, 912 p., Porto Alegre. (2013).

MANNA, F.; CHIMENTI, F.; BOLASCO, A.; FULVI, A.; **Study on selective quantitative determination of barium by sulphonazo III in complex matrices.** Talanta, Vol. 39, p. 875 – 878. (1992).

MELO JÚNIOR, M. A.; **Síntese de sílica e filossilicatos organofuncionalizados- estudos de adsorção e termoquímica de interação com cátions metálicos.** Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Capinas, SP. (2008).

OLIVEIRA, V. V.; **Novos adsorvente derivados de sílica gel modificada com aminas e glutaraldeído.** Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB. (2008).

PAIM, L. L.; **Preparação, caracterização e aplicação de materiais nanoestruturados suportados em sílica gel.** Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, SP. (2007).

PANTA, P. C.; **Obtenção de nanopartículas de óxido de ferro por coprecipitação, sua estabilização com surfactantes e caracterização quanto a morfologia, cristalinidade e comportamento magnético.** Dissertação (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS. (2013).

PINTO, T. F.; **Adsorção de corante têxtil (violeta brilhante 5R remazol) por serragem de madeira modificada com anidrido succínico.** Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Maranhão, São Luiz, MA. (2010).

PORPINO, K. K. P.; **Biossorção de ferro (II) por casca de caranguejo *ucides cordatus*.** Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB. (2009).

REIS, D. C. N. S. P.; **Importância do estudo da área superficial específica e porosidade do estearato de magnésio para o setor farmacêutico**. Monografia (Especialização). Pós-Graduação em Tecnologias Industriais Farmacêuticas – Instituto de Tecnologia em Fármacos-Farmanguinhos, Rio de Janeiro, RJ. (2013).

SALGADO, C. T.; **Síntese e caracterização de sílicas mesoporosas contendo Al e Ti**. XVIII Seminário de Iniciação Científica da Puc-Rio. (2010).

SANTOS, F. J.; **Partículas nanométricas de magnetita**. Dissertação (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Araraquara, SP. (1997).

SAVAZZI, E. A.; **Determinação da presença de Bário, Chumbo e Crômio em amostras de água subterrânea coletadas no Aquífero Bauru**. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto – Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, SP. (2008).

SCHIMMEL, D.; **Adsorção dos corantes reativos azul 5G e azul turquesa QG em carvão ativado comercial**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, PR. (2008).

SHAO, M.; NING, F.; ZHAO, J.; WEI, M.; EVANS, D. G.; DUAN, X.; **Preparation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@Layered Double Hydroxide Core–Shell Microspheres for Magnetic Separation of Proteins**. *Journal of American Chemical Society*. Vol. 134(2), p. 1071–1077. (2012)

SILVA, J. M.; **Síntese e caracterização de sílica mesoporosa e estudo de liberação controlada de emodina como substância bioativa**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, Campo Grande, MS. (2015).

SILVA, M. M.; VILAR, R. B. C.; JESUS, A.; BENVENUTTI, E. V.; **Sílica quimicamente modificada com os grupos *p*-anisidina, *p*-fenitidina e *p*-fenilenodiamina usada como adsorvente para Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup> em soluções aquosa e etanólica**. *Revista Química Nova*, Vol. 31, No. 2, p. 285-289. (2007)

SONG, C., DU, J., ZHAO, J., FENG, S., DU, G., ZHU, Z.; **Hierarchical porous core-shell carbon nanoparticles**. *Chemistry of Materials*, 21, p. 1524-1530. (2009)

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S.; **Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas a base de divinilbenzeno.** *Revista Química Nova*, Vol. 24, No 6, p. 808-818. (2001).

VASQUES, A. R.; **Caracterização e aplicação de adsorvente para remoção de corante de efluentes têxteis em batelada e coluna de leito fixo.** Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC. (2008)

VIALI, W. R.; **Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas do tipo caroço@casca de Co@Pd com propriedades para aplicações tecnológicas.** Dissertação (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, Araraquara, SP. (2013).

VIEIRA, E. M.; FALONE, S. Z.; **Adsorção / dessorção do explosivo tetril em turfa e em argissolo vermelho amarelo.** *Revista Química Nova*, Vol. 27, nº 06, p. 849-854. (2004).

WANG, C.; HWANG, B.J; **A general adsorption isotherm considering multi-layer adsorption and heterogeneity of adsorbent.** *Chemical Engineering Science*, 55, p. 4311-4321. (2000).

WANG, W., LIU, P., ZHANG, M., HU, J., XING, F.; **The pore structure of phosphoaluminate cement.** *Open Journal of Composite Materials*, 2, p. 104-112. (2012).

WANG, J.; ZHENG, S.; SHAO, Y.; LIU, J.; XU, Z.; ZHU, D. J.; **Amino-functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> core-shell magnetic nanomaterial as a novel adsorbent for aqueous heavy metals removal.** *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol. 349, P. 293-299. (2010).

WHO; **Guidelines for drinking-water quality.** *World Health Organization*. 4<sup>th</sup> ed. WHO Library Cataloguing-in-Publication Data. (2011).

YAMAURA, M.; CAMILO, R. L.; SAMPAIO, L. C.; MACEDO, M. A.; NAKAMURA, M.; TOMA, H. E.; **Preparation and characterization of (3-aminopropyl) triethoxysilane-coated magnetite nanoparticles.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. Vol. 279, p. 210-217. (2004).

YUAN, M.; TAO, J.; YAN, G.; TAN, M.; QIU, G.; **Preparation and characterization of Fe/SiO<sub>2</sub> core/shell nanocomposites.** *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. Vol. 20, p. 632-636. (2010).

ZHAO, A.; SHI, Y.; WANG, T.; CAI, Y.; JIANG, G.; **Preparation of silica-magnetite nanoparticle mixed hemimicelle sorbents for extraction of several typical phenolic compounds from environmental water samples.** *Journal of Chromatograph A*. Vol. 1188, p. 140–147. (2008).