



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

FACULDADE UnB- PLANALTINA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

INVESTIGAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS HÍBRIDAS MODIFICADAS COM L-CISTEÍNA NA REMOÇÃO DE CHUMBO DE SOLUÇÕES AQUOSAS

PRISCILA FERREIRA REIS

Orientador: Prof. Dr. Alex Fabiano Cortez Campos

**BRASÍLIA/ DF
2020**



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

FACULDADE UnB- PLANALTINA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

INVESTIGAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS HÍBRIDAS MODIFICADAS COM L-CISTEÍNA NA REMOÇÃO DE CHUMBO DE SOLUÇÕES AQUOSAS

Orientador: Prof. Dr. Alex Fabiano Cortez Campos

PRISCILA FERREIRA REIS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Faculdade UnB Planaltina da Universidade de Brasília como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Ciência de Materiais.

**BRASÍLIA/ DF
2020**

Ficha catalográfica elaborada automaticamente,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

FP959i Ferreira Reis, Priscila
Investigação Da Capacidade Adsorptiva De Nanopartículas
Magnéticas Híbridas Modificadas Com L-Cisteína Na Remoção De
Chumbo De Soluções Aquosas / Priscila Ferreira Reis;
orientador Alex Fabiano Cortez Campos. -- Brasília, 2020.
61 p.

Dissertação (Mestrado - Mestrado em Ciência de Materiais)
-- Universidade de Brasília, 2020.

1. Nanoadsorventes magnéticos. 2. Remoção de chumbo. 3.
Soluções aquosas. I. Cortez Campos, Alex Fabiano, orient.
II. Título.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus que me deu força e obstinação para enfrentar os obstáculos e prosseguir para mais uma vitória.

Ao meu orientador, Professor Alex, pelos ensinamentos, suporte, carinho, confiança, credibilidade e principalmente pela paciência e dedicação que me fizeram continuar mesmo com todas as adversidades. Você é uma inspiração para mim tanto pessoal quanto profissional.

À Professora Priscilla Coppola e ao Dr. Guilherme Gomide e por terem aceitado participar da minha banca.

Aos meus pais, Silvia e Edineu, pelo amor, carinho e dedicação incondicional. Pelo incentivo e apoio em todas as minhas escolhas e jornadas. Vocês são tudo para mim.

Ao Rafael por estar ao meu lado me apoiando, sempre solicito a ficar comigo até tarde no laboratório e aos finais de semana. Obrigada por me ajudar com conteúdo e por ser um namorado incrível.

Aos meus amigos Alyson, Jóisman, Flávia, Helen, Jhon, Raissa, Karla, Thamires, Manuel e Daniel pelos conselhos, pelo auxílio, pelo incentivo e pelo companheirismo.

Aos amigos que fiz no curso de ciência de materiais, em especial à Ayessa e à Jéssica, muito obrigada pelo carinho, atenção, auxílio e desabafos.

Ao João que me ajudou muito mesmo na parte experimental e de análise de dados.

Aos queridos Márcio, Tati, Arthur, Deborah, Bárbara, Rachel, Rafael, Helena, Bárbara e Pedro pelos ensinamentos, momentos de descontração, incentivo e boas conversas.

À toda a equipe do laboratório 3nano pelo suporte, pela contribuição e pelos conselhos, em especial a professora Cynara que nos auxiliou no processo de síntese.

Ao Aristides, da secretaria PPG-CIMA, sempre disposto a ajudar e orientar quanto às questões burocráticas.

Ao meu chefe professor Cícero que me apoiou e entendeu os momentos de ausência em prol da minha formação.

Às agências de fomento FAP-DF, CNPQ e CAPES pelo suporte financeiro.

RESUMO

A contaminação dos recursos hídricos por chumbo tornou-se a principal forma de poluição por metais potencialmente tóxicos em todo o mundo, representando mais de cem mil mortes anualmente. Devido ao uso inapropriado de materiais à base de chumbo, águas residuais e esgotos contendo rejeitos de chumbo acabam sendo lançados no meio aquático, causando sérios problemas do ponto de vista ambiental e de saúde. Devido à sua natureza não biodegradável, diferentes formas de chumbo acumulam-se nos ecossistemas e, por meio das cadeias alimentares, é transferido a diversos animais. Até em quantidades extremamente baixas, o chumbo pode apresentar riscos ao ser humano e ao meio ambiente. Objetivando proteger as pessoas e o meio ambiente, intensificou-se a busca por técnicas de remoção de chumbo de águas residuais para que seus teores se adequem às normas vigentes. O presente estudo propõe a utilização de nanopartículas híbridas bimagnéticas do tipo core@shell, compostas por ferrita de cobalto (núcleo) revestida de maguemita (casca), recobertas por uma camada superficial de L-cisteína ($\text{CoFe}_2\text{O}_4@\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{Cys}$) para a remoção de chumbo (Pb^{2+}) de soluções aquosas. Amostras de nanoadsorventes de dois tamanhos médios distintos foram elaborados pelo método de coprecipitação por via úmida em meio alcalino, seguido de tratamento superficial com $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. A modificação da superfície foi realizada misturando as nanopartículas e L-cisteína em uma solução metanol / água. Difractometria de raios X e experimentos de MET foram utilizados para determinar o tamanho médio cristalino das nanopartículas precursoras ($\text{PACo} = 13,5 \text{ nm}$ e $\text{PACoM} = 7,9 \text{ nm}$) e dos nanoadsorventes ($\text{PACo@Cys} = 14,1 \text{ nm}$ e $\text{PACoM@Cys} = 7,9 \text{ nm}$) e medidas de FTIR foram usadas para evidenciar a modificação da superfície. A influência do pH, tempo de contato e concentração inicial de Pb (II) foram avaliadas a partir de estudos em batelada usando $1,33 \text{ g / L}$ de nanoadsorvente e as condições ótimas encontradas para maximizar a eficiência do processo de adsorção foram: $\text{pH} = 5$; tempo de contato = 120 min e concentração inicial de chumbo = $2,5 \text{ mg/L}$. Os modelos de Langmuir e Freundlich foram aplicados para avaliar a capacidade máxima de adsorção e as características do processo de adsorção. Os dados de cinética dos estudos em batelada foram analisados com modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para avaliar o tempo de equilíbrio e as constantes cinéticas. O processo de adsorção foi melhor ajustado pela isoterma de Langmuir e quanto a cinética pelo modelo de pseudo-segunda ordem. A capacidade de adsorção encontrada é de $1,16 \text{ mg/g}$ para PACo@Cys e $1,11 \text{ mg/g}$ para PACoM@Cys . Por fim, os nanoadsorventes utilizados passaram por processo de dessorção para recuperação e posterior reutilização e a capacidade de recuperação obtida é $72,2\%$ para PACo@Cys e $88,8\%$ para PACoM@Cys .

PALAVRAS-CHAVE: nanoadsorventes magnéticos, remoção de chumbo, soluções aquosas

ABSTRACT

The contamination of water resources by lead has become the main form of heavy metals pollution in the whole world, representing more than one hundred thousand deaths annually. Owing to the inappropriate use of lead-based materials, residual waters and in sewage containing lead's waste end up in nature's water systems, causing severe health problems and environmental problems as well. Due to its non-biodegradable nature, lead's many forms accumulate in the ecosystems and through the food chains, ends up contaminating several animals. Even in extremely low dosages, lead may represent a threat to humanity and the environment. With the intent of protecting people and nature, there has been a growing effort in the search of lead removal techniques from residual waters so that the lead content reaches acceptable levels in current standards. Among the most common ways of doing so are: precipitation, ion exchange, reverse osmosis and adsorption. This study proposes the use of hybrid bimagnetic nanoparticles of the core-shell kind, a compound made of cobalt ferrite (core) covered with maghemite (shell), coated with a superficial layer of L-cysteine ($\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@ \text{Cys}$) for the removal of lead (Pb^{2+}) of aqueous solutions. The nanoadsorbers were developed by the method of wet coprecipitation in an alkaline medium through followed by a superficial processing with $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. The pH control of the synthesis medium was necessary for the production of two intermediate distinctive sized samples of nanoparticles. The modification of the surface was achieved by mixing nanoparticles and L-cysteine in a solution of methanol/water. Diffractometry of X rays and TEM experiments were used to determinate the average crystalline size of the precursors nanoparticles ($\text{PACo} = 13,5 \text{ nm}$ and $\text{PACoM} = 7,9 \text{ nm}$) and of the nanoadsorbers ($\text{PACo@Cys} = 14,1 \text{ nm}$ and $\text{PACoM@Cys} = 7,9 \text{ nm}$) and FTIR measurements were used to confirm surface modification. The pH influence, duration of contact and initial concentration of Pb (II) were analysed through batch studies using 1,33 g/L of nanoadsorbers and the optimum conditions for maximum efficiency of the adsorption process were as follows: pH = 5; duration of contact = 120 minutes and initial lead concentration = 2,5 mg/L. The Langmuir and Freundlich models were applied to evaluate the maximum adsorption capacity and the characteristics of the adsorption process. The data of the batch of kinetic studies were analysed using the models of pseudo-first order and pseudo-second order to evaluate the equilibrium time and kinetic constants. The adsorption method were better adjusted by the Langmuir isotherm and for the kinetic by the pseudo-second order model. The adsorption capacity found is of 1,16 mg/g of PACo@Cys and 1,11 mg/g of PACoM@Cys . Finally, the nanoadsorbers used went through a desorption process for recuperation and later reutilization and the recuperation capacity obtained is of 72.2% for PACo@Cys and 88.8% for PACoM@Cys .

KEY-WORDS: magnetic nanoadsorbers, lead removal, aqueous solutions

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática do processo de remoção de chumbo utilizando um nanoadsorvente magnético.	3
Figura 2. Estrutura do tipo espinélio. Fonte	10
Figura 3. Estrutura de nanopartícula modelo core-shell.	11
Figura 4. Fluxograma das etapas seguidas.....	12
Figura 5. Processo resumido da síntese das nanopartículas precursoras, (a) partículas maiores e (b) partículas menores.....	15
Figura 6. Fotos de etapas da síntese das nanopartículas precursoras. (a) sistema contendo a base misturada com as soluções ácidas dos sais de Co e Fe, sobre um ímã; (b) sobrenadante sendo retirado com o auxílio de uma bomba de vácuo; (c) sistema em repouso sobre um.....	16
Figura 7. Funcionalização da superfície da nanopartícula.	17
Figura 8. Fotos de etapas funcionalização. (a) nanopartículas precursoras sendo agitadas em solução metanol/água; (b) e (c) sistema em repouso sobre um ímã, após a primeira lavagem com água e a última lavagem com etanol, respectivamente; (d) nanoadsorventes seco;.....	18
Figura 9. Fotos de etapas dos testes de adsorção. (a) pesagem dos nanoadsorventes; (b) agitação dos erlenmeyers contendo soluções de chumbo e nanoadsorventes; (c) sistema em repouso sobre um ímã, para separação magneticamente assistida; (d) nanoadsorventes secos	22
Figura 10. (a) Espectrômetro de Absorção Atômica utilizado; (b) Espectrômetro de Absorção Atômica em funcionamento.....	23

Figura 11. Curva de calibração e ajuste linear.	24
Figura 12. Difratoogramas de raio x das amostras(a) PACo; (b) PACo@Cys; (c) PACoM; (d) PACoM@Cys.	28
Figura 13. Imagens obtidas pela MET. (a) PACo; (b) PACo@Cys (c) PACoM; (d) PACoM@Cys.	29
Figura 14. Histograma dos nanomateriais. (a) PACo; (b) PACo@Cys (c) PACoM; (d) PACoM@Cys.	30
Figura 15. (a) Espectrograma de FTIR comparativo entre as quatro amostras de nanoadsorventes e a cisteína; (b) Espectrograma de FTIR comparativo entre as quatro amostras de nanoadsorventes e a cisteína ampliado na região de 1000 a 1750 nm....	32
Figura 16. Processo de dimerização da cisteína formando cistina.	33
Figura 17. Espectro RAMAN dos nanoadsorventes (a) PACo@Cys; (b) PACoM@Cys...	34
Figura 18. Possibilidades de interação entre a cisteína e a maghemita.	34
Figura 19. Potencial zeta em função do pH para os nanoadsorventes.....	35
Figura 20. Isotermas de adsorção e dessorção de N2 para as nanopartículas precursoras.	36
Figura 21. Magnetização (a) PACo e PACo@Cys; (b) PACoM e PACoM@Cys.....	39
Figura 22. Ajuste linear em baixo campo da curva virgem. (a) PACo; (b) PACo@Cys (c) PACoM; (d) PACoM@Cys.....	40
Figura 23. Gráfico da porcentagem de remoção do chumbo em função do pH.	41

Figura 24. Diagrama de especiação do chumbo, que relaciona a concentração das espécies em função do pH ¹⁰¹	42
Figura 25. Gráfico de q_t em função do tempo de contato do adsorvente com a solução. (a) Ajuste com PFO e (b) Ajuste com PSO.	43
Figura 26. Isoterma de Langmuir com ajuste linear. (a) PACo@Cys e (b) PACoM@Cys.	45
Figura 27. Isoterma de Freundlich com ajuste linear. (a) PACo@Cys e (b) PACoM@Cys.	46
Figura 28. Gráfico comparativo da capacidade de adsorção das partículas virgens e após recuperação.....	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Relação comparativa da razão superfície/volume entre esferas de diâmetros diferentes.....	11
Tabela 2. Figuras de mérito para quantificação de chumbo.	24
Tabela 3. Relação do diâmetro das partículas a partir dos dois métodos utilizados....	30
Tabela 4. Propriedades texturais das nanopartículas precursoras.....	37
Tabela 5. Resultados da caracterização magnética dos nanoadsorventes.....	40
Tabela 6. Valores de Coeficiente de Correlação (R^2) obtidos pelo ajuste dos resultados cinéticos com os modelos de PFO e PSO, para os nanoadsorventes com concentração inicial $C_0 = 2,5$ mg/L e pH = 5.	44
Tabela 7. Parâmetros obtidos pelas isotermas de Langmuir e Freundlich com $T = 25$ oC e pH = 5.....	47
Tabela 8. Relação comparativa entre $q_{máx}$ de nanoadsorventes magnéticos aplicados a remoção de chumbo.....	48

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

χ : susceptibilidade magnética

a : parâmetro de difração

a_r : área da seção transversal média da molécula de nitrogênio

C_0 : concentração inicial de soluto

C_e : concentração do soluto em equilíbrio

CTAB: brometo de cetriltrimetilamônio

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente

C_R : capacidade de recuperação

Cys: cisteína

D : diâmetro médio das partículas

d : distância interplanar

DRX: difração de raios x

FAAS: espectroscopia de absorção atômica com chama

FTIR: espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

h, k, l : índices de Miller

H : módulo do campo magnético aplicado

IHME: Institute for Health Metrics and Evaluation

k : constante associada à geometria

K_1 : constante da reação de Pseudo Primeira-Ordem

K_2 : constante da reação de Pseudo Segunda-Ordem

K_F : constante de Freundlich

K_L : constante de Langmuir

LDR: faixa dinâmica

LOD: limite de detecção

LOQ: limite de quantificação

M : magnetização

m : massa de nanoadsorvente

MET: microscopia eletrônica de transmissão

M_V : volume específico ocupado por um mol de moléculas do adsorvato

n : fator de heterogeneidade; número inteiro que representa a ordem de difração

N_A : número de Avogrado

NAM: nanoadsorvente magnético

NP: nanopartícula

q_e : quantidade de adsorvato adsorvido; quantidade de soluto adsorvida no equilíbrio

q_{lav} : capacidade de adsorção do adsorvente após a lavagem

$q_{máx}$: capacidade máxima de adsorção do nanoadsorvente

q_t : quantidade de soluto adsorvida no tempo t

s: sensibilidade de calibração

S_b : desvio padrão

S_{BET} : áreas superficiais específicas

T: porcentagem de remoção de Pb

t: tempo de contato

V: volume da solução

V_m : volume do gás adsorvido em uma monocamada

β : largura a meia altura do pico de difração; termo referente às camadas adsorvidas

ζ : potencial zeta

θ : ângulo de difração

λ : comprimento de onda

μ : momento magnético

ρ : coeficiente de correlação linear

φ : largura a meia altura do pico de difração

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	1
2 – OBJETIVOS.....	5
2.1 – OBJETIVO GERAL	5
2.2 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	5
3 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3.1 – CHUMBO EM ÁGUAS RESIDUAIS	6
3.2 – MÉTODOS CONVENCIONAIS DE REMOÇÃO DE CHUMBO DE ÁGUAS RESIDUAIS	8
3.3 – APLICAÇÃO DE NANOADSORVENTES MAGNÉTICOS	9
4 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	12
4.1 – REAGENTES	13
4.2 – SÍNTESE DOS NANOADSORVENTES.....	13
4.2.1 – Síntese das Nanopartículas Precursoras	13
4.2.2 – Funcionalização com L-Cisteína.....	16
4.3 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS NANOADSORVENTES.....	18
4.3.1 – Difração de Raios X (DRX)	18
4.3.2 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	19
4.3.3 – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	20
4.3.4 – RAMAN	20
4.3.5 – Potencial Zeta.....	20
4.3.6 – Propriedades Texturais	20
4.3.7 – Caracterização magnética	21
4.4 – EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO EM BATELADA.....	21

4.4.1 – Condições Gerais Para os Experimentos de Adsorção.....	21
4.4.2 – Quantificação de Chumbo.....	23
4.4.3 – Influência do pH	25
4.4.4 – Cinética de Adsorção	25
4.4.5 – Isotermas de Adsorção.....	26
4.5 – RECUPERAÇÃO E REUTILIZAÇÃO DOS NANOADSORVENTES.....	26
5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	27
5.1 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS NANOADSORVENTES.....	27
5.2 – EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO EM BATELADA	40
5.3 – RECUPERAÇÃO E REUTILIZAÇÃO DOS NANOADSORVENTES	48
6 – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	50
7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	51

1 – INTRODUÇÃO

Poluição ambiental – que pode ser definida como os danos causados ao meio ambiente por meio da ação humana, provocando alterações em suas características físicas, químicas e biológicas¹ – é uma consequência do desenvolvimento urbano e se intensificou após a revolução industrial ocorrida no século 19². Com o desenvolvimento tecnológico e o impensado manejo de recursos renováveis, essa problemática tem tomado dimensões cada vez maiores³.

A água, um recurso utilizado na maior parte das atividades humanas, é indispensável a todas as formas de vida. Nos centros urbanos, a contaminação das águas por resíduos não biodegradáveis e geralmente tóxicos ocorre tanto por atividades domésticas como por efluentes industriais que são despejados em rios, lagos e oceanos, alterando assim o balanço dos ecossistemas e causando uma piora na qualidade de vida^{3,4}.

Em nível global, os poluentes que requerem mais cuidados, são os metais potencialmente tóxicos, como arsênio (As), cádmio (Cd), e chumbo (Pb)^{5,6}, que mesmo em baixas concentrações representam uma grave ameaça a plantas, animais e seres humanos, devido a sua toxicidade, além de serem bioacumuláveis e não biodegradáveis^{7,8}.

Dentre os metais potencialmente tóxicos, o chumbo é um dos que apresentam riscos mais elevados à saúde humana, já que se acumula no organismo e não apresenta nenhuma função fisiológica⁹. Ele é utilizado na fabricação de baterias e munições, nas fábricas de impressão de vidro e cerâmica e na linha de produção de indústrias metalúrgicas¹⁰. A contaminação por este metal pode provocar sérios danos ao fígado e aos rins, disfunção na formação de hemoglobina, retardo mental, infertilidade e anormalidade de fetos, em mulheres grávidas¹¹.

A preocupação com os efeitos desses metais potencialmente tóxicos no meio ambiente tem aumentado nos últimos anos e com isso a legislação ambiental acaba se tornando mais rigorosa¹². Vários dispositivos legais abordam essa temática e discorrem acerca da preservação ambiental no Brasil. A Constituição Federal de 1988 estabelece,

em seu artigo 225, que todos tem direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado e impõe ao Poder público e à coletividade o dever de defendê-lo e preservá-lo para presentes e futuras gerações¹³. A Lei 9.605/98 elenca em seus artigos os crimes ambientais e as sanções a serem aplicadas a quem os praticar¹⁴. A Lei 9.433/97 institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, além de criar o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, visando assegurar a disponibilidade de água, em padrões de qualidade adequados a cada tipo de uso e a utilização racional dos recursos hídricos¹⁵. A Resolução nº 430 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) determina que a quantidade máxima de chumbo que um efluente pode conter para que seu lançamento em corpos receptores seja permitido é de 0,5 mg/L Pb¹⁶.

A busca pela obtenção de métodos para a remoção de Pb de águas tem sido intensificada¹⁷. Como forma de se diminuir o teor deste metal em águas e resíduos industriais, os seguintes procedimentos são utilizados: precipitação química, troca iônica, filtração por membranas, métodos eletrolíticos, osmose reversa, extração por solventes e adsorção por carvão ativado¹⁸. Porém a maioria desses métodos apresentam desvantagens como alto custo, dificuldade de operação e gasto energético significativo¹⁹. Uma das técnicas mais efetivas para tratamento de soluções aquosas contendo metais pesados é a de adsorção utilizando adsorventes de baixo custo como biomassa, musgo, cinzas, argilas e zeolitas¹¹.

Adsorventes magnéticos vêm recebendo uma maior atenção já que uma das grandes dificuldades é a remoção dos materiais, após o processo de adsorção do chumbo, e estes podem ser rapidamente recuperados e facilmente removidos por um campo magnético externo, não gerando outros resíduos nesse processo que é denominado separação magneticamente assistida¹², conforme esquematizado na figura 1. Uma forma de aumentar a eficiência desses materiais é trabalhar com eles em escala nanométrica (chamados nanoadsorventes), pois a área superficial por unidade de massa e a reatividade na superfície aumentam à medida que se diminui o tamanho do material²⁰.

Nanopartículas de magnetita e maguemitita têm sido aplicadas na remoção de íons de chumbo, pois produzem pouco ou nenhum floculante e têm a capacidade de tratar grandes quantidades de efluentes em pouco tempo⁶. Nanoadsorventes baseados

em ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) também tem sido amplamente estudados²¹, devido à alta responsividade deste material mediante um campo magnético²².

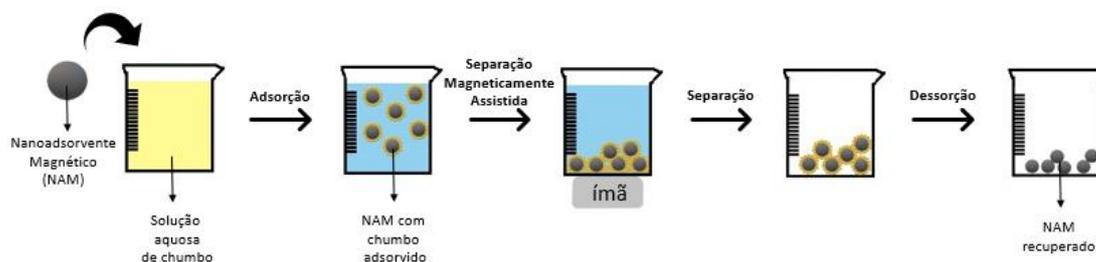


Figura 1. Representação esquemática do processo de remoção de chumbo utilizando um nanoadsorvente magnético.

É comum a aplicação de nanomateriais com algum tipo de modificação na superfície⁶, pois a magnetita na presença de oxigênio sofre oxidação acarretando a redução do tempo de vida do adsorvente e da eficiência na separação do material²³. Visando encontrar um equilíbrio entre propriedades magnéticas e capacidade de adsorção para melhorar sua eficiência, têm-se estudado nanoadsorventes do tipo núcleo@casca (*core@shell*) compostos de um núcleo magnético fortemente responsivo, cercado por uma estrutura de maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) que além de ser altamente adsortiva, confere estabilidade química às partículas, evitando a dissolução dessas em meio ácido²¹.

Pesquisas recentes apontam que, com o intuito de aumentar a capacidade adsortiva, a superfície das nanopartículas magnéticas pode ser revestida por diferentes ligantes, dependendo do poluente alvo^{10, 22}. Corantes, por exemplo, podem ter sua remoção otimizada por partículas funcionalizadas com CTAB (Brometo de Cetiltrimetilamônio)²⁴. Para o chumbo, a funcionalização com aminoácidos se mostra eficiente por conter o grupo carboxila que complexam bem com esse metal²⁵ e o grupo amino que funciona como quelante¹⁷. Entre os aminoácidos, a L-cisteína é uma escolha bastante promissora pois contém enxofre, que possui forte tendência a coordenar com cátions²⁶.

Haja vista a problemática apresentada e ainda nesse contexto, o presente estudo propõe a utilização de nanopartículas híbridas bimagnéticas do tipo *core-shell*, compostas por ferrita de cobalto (núcleo) revestida de maguemita (casca), recobertas

por uma camada superficial de L-cisteína ($\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@ \text{Cys}$) para a remoção de chumbo (Pb^{2+}) de águas residuárias.

2 – OBJETIVOS

2.1 – OBJETIVO GERAL

Propor uma nova nanotecnologia para remoção de chumbo de soluções aquosas, que seja economicamente viável, ambientalmente favorável e reutilizável após recuperação, reduzindo custos e gerando menos resíduos.

2.2 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ❖ Sintetizar nanoadsorventes magnéticos híbridos do tipo *core-shell*, de dois diâmetros médios distintos, a partir da funcionalização de nanopartículas precursoras do tipo $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ com L-cisteína;
- ❖ Caracterizar físico-quimicamente os nanoadsorventes elaborados quanto a composição, estrutura, morfologia, tamanho médio, propriedades texturais, potencial zeta e propriedades magnéticas;
- ❖ Avaliar a influência do tamanho cristalino dos nanoadsorventes na capacidade de adsorção dos poluentes;
- ❖ Investigar a influência dos parâmetros pH, concentração inicial de Pb (II) e tempo de contato na capacidade de adsorção dos nanomateriais elaborados;
- ❖ Estudar a cinética de adsorção de chumbo, aplicando-se os modelos de Pseudo Primeira-Ordem e Pseudo Segunda-Ordem;
- ❖ Avaliar a capacidade de adsorção de chumbo pelos nanoadsorventes, utilizando-se os modelos de *Langmuir* e *Freundlich*;
- ❖ Investigar a capacidade de recuperação dos nanoadsorventes e a potencial reutilização destes materiais.

3 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 – CHUMBO EM ÁGUAS RESIDUAIS

O chumbo é um metal tóxico que, juntamente com carbono, silício, germânio e estanho, compõe o grupo 14 da tabela periódica. É comumente encontrado na forma sulfeto (PbS), um minério preto, brilhante e denso chamado galena²⁷. Os íons mais frequentes são Pb^{2+} e Pb^{4+} , sendo o primeiro mais comum devido à sua estabilidade. Dentre algumas características químicas, estão sua rápida dissolução em ácido nítrico diluído, formando $Pb(NO_3)_2$ e óxidos de nitrogênio²⁸. Ele não se dissolve em ácido clorídrico e sulfúrico concentrados devido a formação de uma película protetora composta por seus respectivos sais insolúveis, $PbCl_2$ e $PbSO_4$. O chumbo, em contato com o oxigênio do ar ou com a água, forma PbO em sua superfície. Em meio alcalino, ele se dissolve formando um sólido branco, o hidróxido de chumbo ($Pb(OH)_2$)²⁹.

Embora o chumbo não seja um dos elementos mais abundantes, sua utilização ocorre desde os tempos antigos²⁸ e muitas de suas aplicações têm persistido através dos séculos. Há evidências de que os egípcios conheciam bem esse material. Na Babilônia, os pisos dos jardins suspensos (uma das 7 maravilhas do mundo antigo) foram revestidos com folhas de chumbo para evitar vazamentos de água e as pedras das pontes eram ligadas por ganchos de ferro soldados com chumbo³⁰. Na Roma antiga, o chumbo era empregado nas tubulações de água e em jarros de vinho³¹.

Ainda hoje o chumbo é empregado, em âmbito mundial, em tubulações para abastecimento de água ao redor do mundo, podendo estar presente na água potável, já que ocorre sua dissolução, devido à oxidação dos canos. Outro fator que contribui para o aumento do teor de chumbo na água potável é o uso da cloramina para melhorar desinfecção em instalações de tratamento de água, já que ocorre reação entre a tubulação de chumbo e o cloro³².

Atualmente, o chumbo ocupa a sexta posição no ranking dos metais de maior utilidade industrial³⁰. Sendo empregado nas atividades de mineração, fundição, fabricação e reciclagem, na produção de baterias de chumbo-ácido para veículos a motor e na composição de tinta, gasolina e combustível de aviação. Esse material

também é aplicado em pigmentos, solda, vitrais, cristal, munições, esmaltes de cerâmica e materiais fotográficos^{33,34}.

A contaminação dos recursos hídricos por chumbo tornou-se a principal forma de poluição por metais potencialmente tóxicos em todo o mundo, representando mais de cem mil mortes anualmente³⁵. Devido ao uso diversificado desse material, íons de chumbo presentes em águas residuais e em esgotos³⁶ acabam sendo lançados no meio aquático, causando um sério problema haja vista a natureza não biodegradável deste material, que se acumula nos ecossistemas e, por meio das cadeias alimentares, é transferido a diversos animais. Até em quantidades extremamente baixas, o chumbo pode apresentar riscos ao ser humano e ao meio ambiente ^{37, 38}.

No corpo humano, o chumbo é distribuído para órgãos como o cérebro, rins, fígado e ossos. O corpo o armazena nos dentes e ossos, onde se acumula ao longo do tempo, porém, eventualmente, ele pode ser lançado na corrente sanguínea, expondo também o feto em caso de gravidez. Não há conhecimento de uma concentração mínima de chumbo no sangue que seja segura. Até concentrações tão baixas quanto 5 µg de Pb / dL de sangue, podem estar associadas à diminuição da inteligência em crianças, dificuldades comportamentais e problemas de aprendizado³⁵. O *Institute for Health Metrics and Evaluation* (IHME) estimou que, em 2017, a exposição ao chumbo representou 1,06 milhão de mortes e 24,4 milhões de anos de vida saudável perdida em todo o mundo devido a efeitos a longo prazo na saúde. O IHME também estimou que, em 2016, a exposição ao chumbo representou 63,2% dos casos de deficiência intelectual idiopática do desenvolvimento em âmbito mundial, 10,3% dos casos de doenças cardíacas hipertensivas no mundo, 5,6% da carga global de doenças cardíacas isquêmicas e 6,2% dos casos de acidente vascular cerebral em todo o globo³⁹.

Tendo em vista o potencial nocivo apresentado e o intuito de controlar a quantidade de chumbo lançado em recursos hídricos, no Brasil, a Lei 9.433/97 constitui a Política Nacional de Recursos Hídricos e cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, a fim de assegurar a disponibilidade de água, em padrões de qualidade adequados a cada tipo de uso e a utilização racional dos recursos hídricos¹⁵. Em complemento a esse dispositivo, a Resolução nº 430 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) determina que a quantidade máxima de chumbo que um efluente

pode conter para que seu lançamento em corpos receptores seja permitido é de 0,5 mg/L Pb¹⁶.

Objetivando proteger as pessoas e o meio ambiente, intensificou-se a busca por técnicas de remoção de chumbo de águas residuais para que seus teores se adequem às normas vigentes^{40, 41}.

3.2 – MÉTODOS CONVENCIONAIS DE REMOÇÃO DE CHUMBO DE ÁGUAS RESIDUAIS

Na literatura, encontram-se diversos estudos nesse tocante⁴². Dentre os métodos convencionais citados pode-se encontrar: a) precipitação – processo no qual o material utilizado reage com o íon de chumbo formando um produto insolúvel que precipita e então pode ser removido da solução⁴³; b) troca iônica – processo no qual são usadas resinas que possuem propriedades trocadoras de íons⁴⁴; c) osmose reversa – é um método de separação no qual aplicando uma pressão acima da pressão osmótica, força-se um solvente a passar de uma região de alta concentração de soluto para uma região de baixa concentração de soluto, através de uma membrana semipermeável que geralmente tem uma camada de barreira densa na matriz polimérica, onde ocorre a maior parte da separação, já que a membrana é projetada para permitir que apenas a água passe através dela, impedindo a passagem de solutos (como íons)⁴⁵ e d) adsorção – processo pelo qual o material (adsorvente) interage com o chumbo (adsorvato), de forma que ele fique retido em sua superfície, e assim possa ser removido do meio².

Avaliando a viabilidade dessas técnicas, observam-se algumas desvantagens. Enquanto algumas são caras e difíceis de operar¹⁹, como o caso da osmose reversa na qual é necessário que se aplique uma pressão bastante elevada no lado de concentração mais alta da membrana⁴⁵. Outras podem gerar produtos perigosos, como a precipitação que produz lodo tóxico⁴⁶. E outras são economicamente inviáveis, como a utilização de resinas para troca iônica⁴⁷.

Entre os métodos mencionados, a adsorção é amplamente utilizada, pois mesmo com concentrações de chumbo muito baixas, apresenta alta eficiência de remoção, fácil manuseio, alta seletividade e menor custo operacional⁴², além da possibilidade de

recuperação e reutilização do adsorvente, por meio de dessorção – processo inverso a adsorção – tornando seu uso mais rentável⁴⁸.

Atualmente, diversos adsorventes como carvão ativado, sílica, zeólitas, fosfogesso, quitosana, casca de laranja, óxidos metálicos vem sendo utilizados⁴⁹. Embora a técnica seja bastante promissora, esses adsorventes apresentam algumas desvantagens que restringem a aplicação para o tratamento de água em larga escala.

A baixa capacidade de adsorção aliada a dificuldade de remoção desses materiais da água torna necessária a busca por novos adsorventes^{42, 50}, principalmente os de baixo custo⁵¹. Para elevar a capacidade de adsorção, materiais em escala nanométrica (10^{-9} m) têm sido utilizados, já que possuem uma maior área superficial por massa, o que permite adsorver mais utilizando a mesma quantidade do mesmo material em escalas maiores⁵². E visando facilitar a separação, adsorventes magnéticos têm atraído cada vez mais atenção, pois o processo pode ser facilitado utilizando-se um campo magnético externo (separação magneticamente assistida)⁵³.

3.3 – APLICAÇÃO DE NANOADSORVENTES MAGNÉTICOS

Os adsorventes à base de nanopartículas magnéticas têm atraído bastante atenção, pois além de possuírem elevada área de superfície em relação ao volume e serem de fácil separação pela aplicação de um campo magnético externo, eles não produzem contaminantes e podem tratar grande quantidade de água poluída dentro de um período muito curto de tempo, devido à separação magnética^{54, 55}.

Os nanoadsorventes magnéticos comumente utilizados para retirada de poluentes de águas residuais são baseados em nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4), que apresentam alta magnetização de saturação e baixo custo de produção. Esse material é quimicamente estável, hidrofílico e não é tóxico^{24, 56, 57, 58}. Contudo, praticamente não se pode recuperar a magnetita devido à facilidade de agregação causada pela atração dipolar anisotrópica e ao grande decréscimo na magnetização de saturação, pois a magnetita sintética oxida em maguemita e hematita quando exposta ao oxigênio da atmosfera ou da água, acarretando perda na eficiência da separação magnética^{23, 59, 60}.

Outros materiais bastante encontrados na literatura são os nanoadsorventes à base de ferrita (MFe_2O_4 , $M = Mn, Co, Ni$)⁶¹ do tipo espinélio (figura 2). A ferrita de cobalto ($CoFe_2O_4$) é um dos materiais magnéticos mais promissores, pois apresenta magnetização de saturação elevada (em torno de 80 emu/g), alta temperatura de Curie, boa estabilidade química, alta coercividade e alta dureza mecânica^{62, 63}.

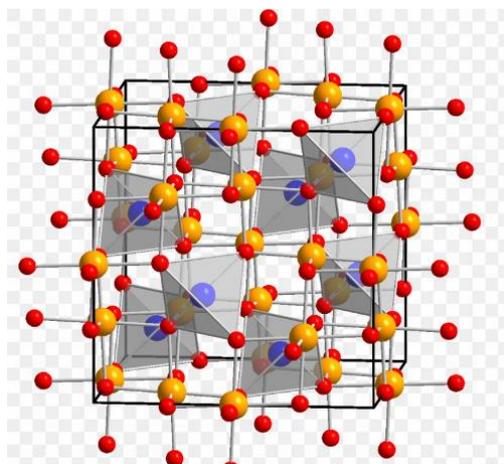


Figura 2. Estrutura do tipo espinélio. Fonte: <https://favpng.com/png_view/cobalt-oxide-spinel-group-cobalt-ferrite-cobalt-blue-cubic-crystal-system-png/kPbzQT95>

Para seu uso em efluentes líquidos, os quais geralmente possuem pH baixo (1,5–6)⁶⁴, a ferrita de cobalto precisa ser revestida com algum material que impeça a sua degradação - a qual ocorre em meio ácido, que previna a agregação das partículas e que tenha boa capacidade adsorptiva, podendo até ter um funcionalizante específico para cada poluente⁶⁵. Uma solução viável é recobrir a superfície com maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), que mesmo tendo menor magnetização de saturação (quando em escala nanométrica), tem alta capacidade de adsorção, gerando assim, uma estrutura bimagnética do tipo *core-shell*, na qual o núcleo é constituído por ferrita de cobalto e a casca, por maguemita ($CoFe_2O_4@ \gamma\text{-Fe}_2O_3$)^{21, 24} (figura 3).

A adsorção é o processo no qual um material retém determinada espécie química em sua superfície. A adsorção ocorre nos chamados sítios ativos, então, para um mesmo volume, se o material possui maior superfície, terá mais sítios ativos e conseqüentemente será um melhor adsorvente². Quanto menor o tamanho médio de um material, maior será essa razão entre a área superficial e o volume, conforme

observamos na tabela 1, portanto o uso de nanoadsorventes é extremamente vantajoso para o processo de adsorção⁶⁶.

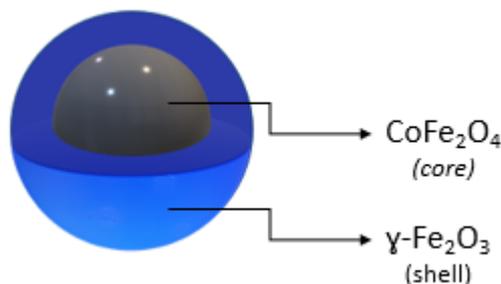


Figura 3. Estrutura de nanopartícula modelo core-shell.

Tabela 1. Relação comparativa da razão superfície/volume entre esferas de diâmetros diferentes.

Diâmetro (cm)	0,1	1	10
Área superficial (cm ²)	0,00785	0,785	78,5
Volume (cm ³)	0,0005225	0,5225	522,5
Razão entre superfície e volume	15,0:1	1,50:1	0,15:1

Porém, ao diminuir o tamanho do material, diminui-se proporcionalmente suas propriedades magnéticas, diminuindo a eficiência da separação magneticamente assistida. Sendo, portanto, imprescindível encontrar um equilíbrio entre propriedades magnéticas e capacidade adsorviva da ferrita de cobalto para que sua utilização em águas residuais seja eficaz²¹.

Embora a literatura apresente diversos estudos acerca da utilização de ferritas^{67,68}, maguemita⁶⁹ e magnetita²⁰ para remoção do chumbo, em testes preliminares ficou constatado que a interação entre essas partículas e o Pb não é eficiente. Então uma solução encontrada foi recobrir sua superfície com L-cisteína que tem se mostrado bastante eficaz já que é um aminoácido contendo enxofre, portanto apresenta três grupos funcionais (-SH, -NH₂, -COOH), com forte tendência a se coordenar com os íons de chumbo⁷⁰.

4 – MATERIAIS E MÉTODOS

O Esquema a seguir representa todos os procedimentos adotados no presente trabalho (figura 4):

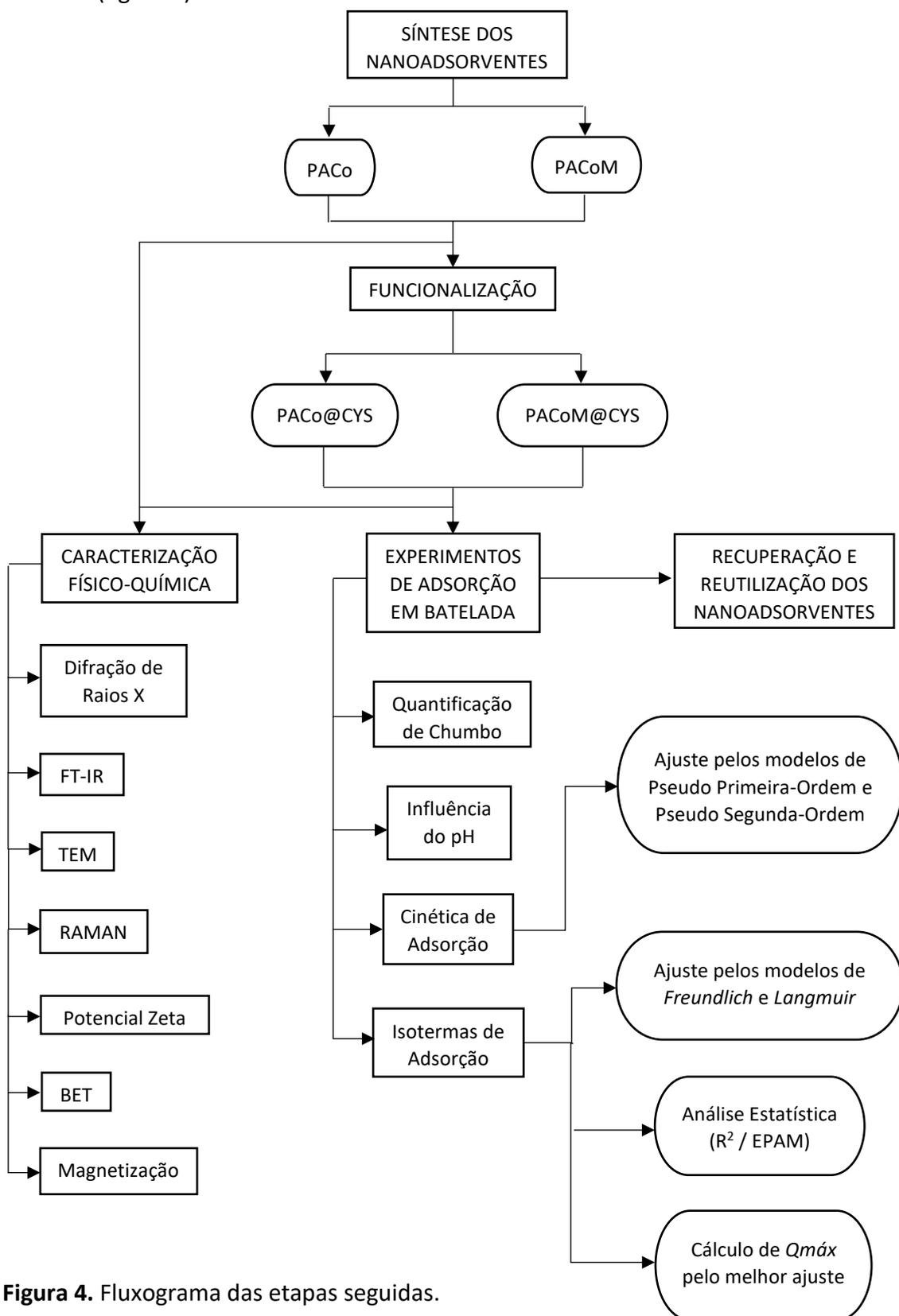


Figura 4. Fluxograma das etapas seguidas.

4.1 – REAGENTES

- ❖ Hidróxido de sódio (NaOH) 2 mol/L;
- ❖ Metilamina a 40% (CH₃NH₂);
- ❖ Cloreto de ferro (III) (FeCl₃.6H₂O) 0,5 mol/L;
- ❖ Nitrato de cobalto (Co(NO₃)₂.6H₂O) 0,5 mol/L;
- ❖ Ácido clorídrico (HCl) 2 mol/L;
- ❖ Ácido nítrico P.A. (HNO₃);
- ❖ Nitrato de ferro (III) (Fe(NO₃)₃) 0,5 mol/L;
- ❖ Acetona P.A. ((CH₃)₂CO);
- ❖ Solução padrão de chumbo (Pb) 1 g/L;
- ❖ L-Cisteína (C₃H₇NO₂S);
- ❖ Água do Tipo 1 (obtida da purificadora Elga Modelo Option - 7BP).

4.2 – SÍNTESE DOS NANOADSORVENTES

4.2.1 – Síntese das Nanopartículas Precursoras

A síntese das nanopartículas precursoras foi realizada pelo método hidrotérmico de coprecipitação, no qual ocorre a policondensação dos íons metálicos (Co²⁺ e Fe³⁺) existentes em solução supersaturada por meio de reação de hidrólise alcalina⁷¹. Essa metodologia se mostra bastante vantajosa pois apresenta baixa temperatura de síntese comparada a outros procedimentos conhecidos e baixo custo de equipamentos e reagentes, possibilitando a síntese de grandes quantidades de nanopartículas⁷².

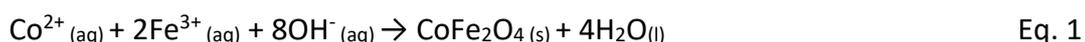
O tamanho das partículas geradas nesse processo, pode ser variado conforme a natureza da base utilizada, pois ela atua na desprotonação dos aquocátions metálicos presentes na solução, promovendo reações de polimerização inorgânica e favorecendo, assim, o crescimento cristalino. Portanto, bases mais fortes levam a um maior processo de crescimento cristalino, enquanto bases fracas favorecem o processo de nucleação, mantendo-se constantes os demais parâmetros de síntese como velocidade de adição, velocidade de agitação, tempo, etc.⁷³ Desta forma foi possível realizar a síntese de

nanopartículas de dois tamanhos médios distintos mudando-se apenas a base utilizada e fazendo os devidos ajustes na etapa inicial do processo.

As partículas de maior tamanho médio (PACo) foram sintetizadas adicionando-se 2 L de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) em um béquer de 5 L. O sistema foi aquecido em uma placa de aquecimento (QUIMIS Q261-1) e mantido sob agitação mecânica (FISATOM 710). Quando a solução começou a ebulir, adicionaram-se 167 mL de nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e 333 mL de uma solução ácida de cloreto de ferro (III) ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), já misturados previamente. Após 30 minutos, o sistema foi retirado do aquecimento e colocado sobre um ímã para decantação das partículas formadas.

Já as partículas de menor tamanho médio (PACoM) foram produzidas utilizando-se o mesmo procedimento, mas substituindo o hidróxido de sódio por uma solução de Metilamina (CH_3NH_2) a 40%. Por ser inflamável, a solução de Metilamina não deve ser levada a ebulição, portanto, para a primeira etapa dessa síntese, aqueceu-se uma mistura de 167 mL de nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e 333 mL de uma solução ácida de cloreto de ferro (III) ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Quando essa começou a ebulir, 230 mL da solução de metilamina foram rapidamente adicionados.

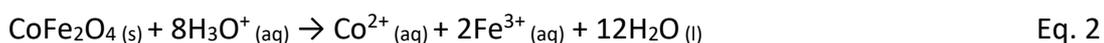
O processo de formação da ferrita de cobalto (CoFe_2O_4), que ocorre por meio de diversas etapas complexas compreendendo policondensação inorgânica, polimerização e precipitação, pode ser representado por meio da reação global a seguir⁷⁴:



Após a completa decantação magneticamente assistida, ao atingir a temperatura ambiente, retirou-se o sobrenadante com o auxílio de uma bomba de vácuo. O precipitado (CoFe_2O_4) foi lavado duas vezes com água tipo 1, então foi coberto com ácido nítrico (HNO_3) e deixado em repouso por 12h. Esta etapa é de fundamental importância pois ocorre a dissolução dos óxidos secundários produzidos e dos produtos indesejáveis formados. Ele também reduz o pH e proporciona uma carga positiva na superfície das nanopartículas⁷⁵.

Decorrido o tempo estipulado, o sobrenadante foi retirado cuidadosamente, então realizou-se o tratamento de superfície adicionando-se 500 mL de Nitrato de ferro (III) ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) a 0,5 mol/L ao precipitado. O sistema ficou sob agitação leve e

aquecimento, por 30 minutos depois que se iniciou a ebulição. Nesse processo, a superfície da nanopartícula é recoberta com maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), originando, assim, uma partícula do tipo *core-shell*, na qual o *core* é formado pela ferrita de cobalto e o *shell* é a camada superficial de maguemita ($\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Esse tratamento se faz necessário, para evitar a dissolução da ferrita de cobalto que ocorre em meio ácido conforme a equação 2⁷⁶:



O sistema foi mantido em repouso até atingir a temperatura ambiente, quando o nitrato férrico foi sugado e então realizaram-se 3 lavagens com acetona ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$) para remoção dos contra-íons, em excesso, dos reagentes utilizados durante todo o processo de síntese^{77, 78}. Novamente, por meio de decantação magnética, o sobrenadante foi retirado e, em seguida, o precipitado foi colocado em uma estufa (FANEM 315SE), à temperatura de 80° C até completa secagem do material. Então as nanopartículas foram maceradas. Os processos são ilustrados conforme as figuras 5 e 6:

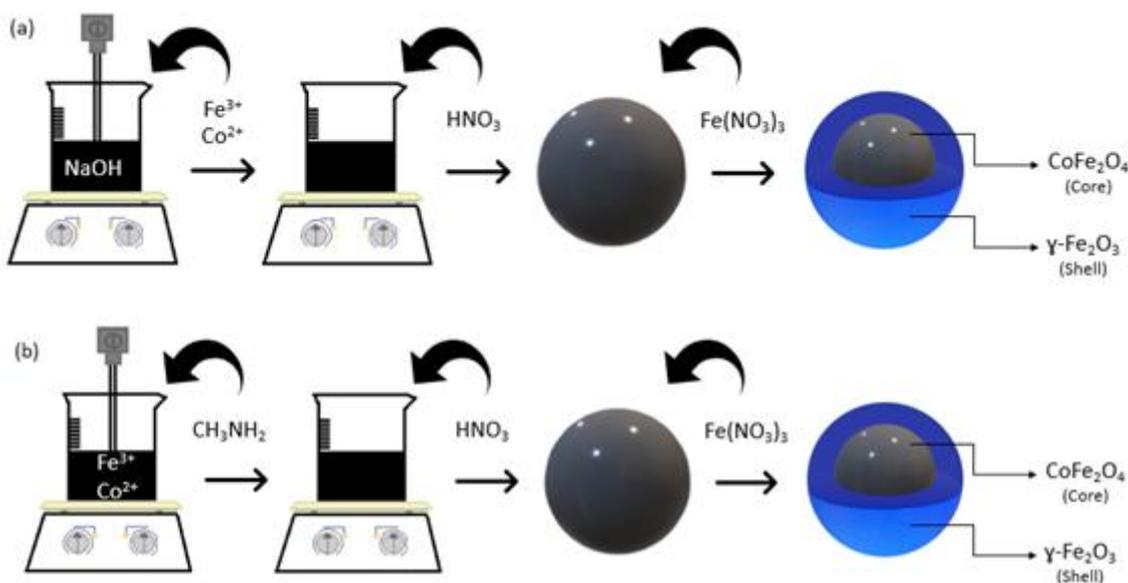


Figura 5. Processo resumido da síntese das nanopartículas precursoras, (a) partículas maiores e (b) partículas menores.

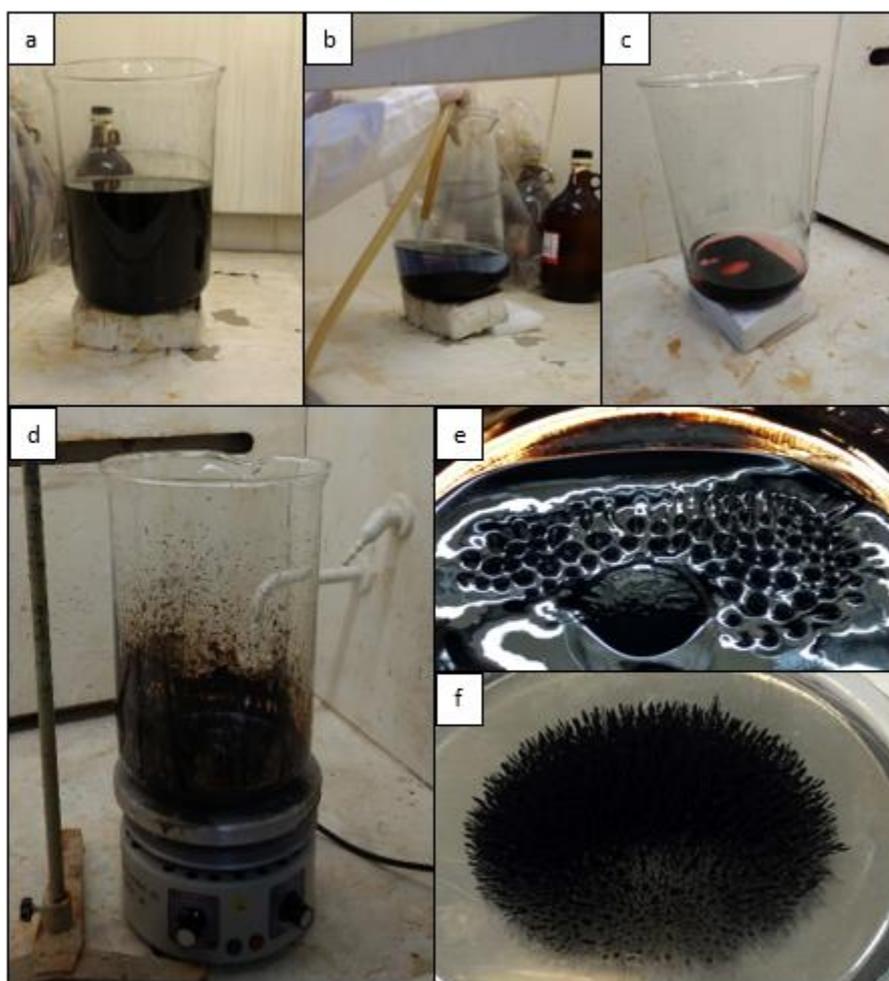


Figura 6. Fotos de etapas da síntese das nanopartículas precursoras. (a) sistema contendo a base misturada com as soluções ácidas dos sais de Co e Fe, sobre um ímã; (b) sobrenadante sendo retirado com o auxílio de uma bomba de vácuo; (c) sistema em repouso sobre um ímã, após adição de HNO_3 ; (d) sistema sob agitação e aquecimento para tratamento de superfície após acrescido $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$; (e) ferrofluido formado, sobre um ímã, após lavagens com acetona; (f) nanopartículas após serem maceradas.

4.2.2 – Funcionalização com L-Cisteína

Com o intuito de aumentar a capacidade de adsorção, diversos compostos como aminas, tiois, naftalimida e azul reativo vêm sendo utilizados para modificar suas superfícies⁷⁰. A L-cisteína, por ser um aminoácido e conter enxofre, possui forte tendência a coordenar com cátions, incluindo íons metálicos²¹. Além de que os grupos amino e carboxila, se mostraram eficientes na remoção aquosa de Cu (II), Co (II), Ni (II), Zn (II), Pb (II), Cr (VI) e Cd (II) formando vários complexos²⁰.

Para majorar a eficiência das nanopartículas sintetizadas, a superfície foi revestida com L-cisteína, conforme simplificado na figura 7.

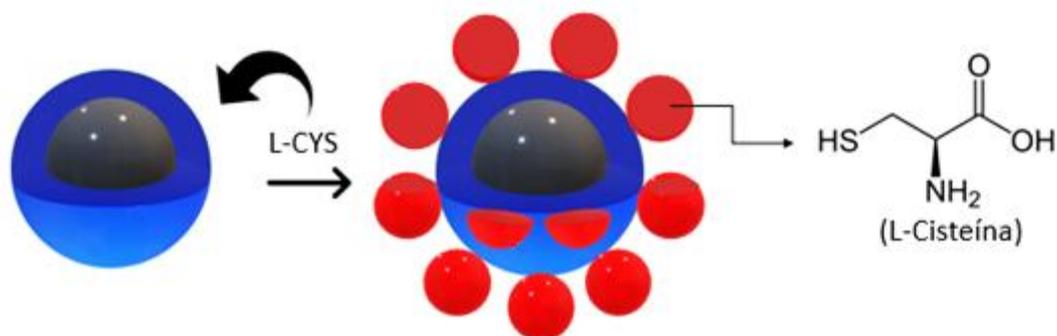


Figura 7. Funcionalização da superfície da nanopartícula.

A funcionalização ocorreu da seguinte forma⁷⁹: 1 mg das nanopartículas foi disperso em 20 mL de água tipo destilada. Agitou-se por 15 minutos. Então, uma solução contendo 1 g de L-cisteína dissolvido em 40 mL de metanol-água na proporção de 1:1, foi adicionada às nanopartículas precursoras dispersas. Agitou-se a mistura, à temperatura ambiente, por 24 h usando um agitador magnético (1200 RPM). Os nanoadsorventes de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@ \text{Cys}$ foram lavados duas vezes com 10 mL de água destilada e duas vezes com 10 mL de metanol, respectivamente, para retirada de possível excesso de L-cisteína. Após decantado, o precipitado foi seco em estufa a 60 °C por 2 h, então os nanoadsorventes correspondentes (PACo@Cys, maior tamanho médio; e PACoM@Cys, menor tamanho médio) foram macerados e armazenados. A figura 8 ilustra por meio de fotos as etapas do procedimento de funcionalização.

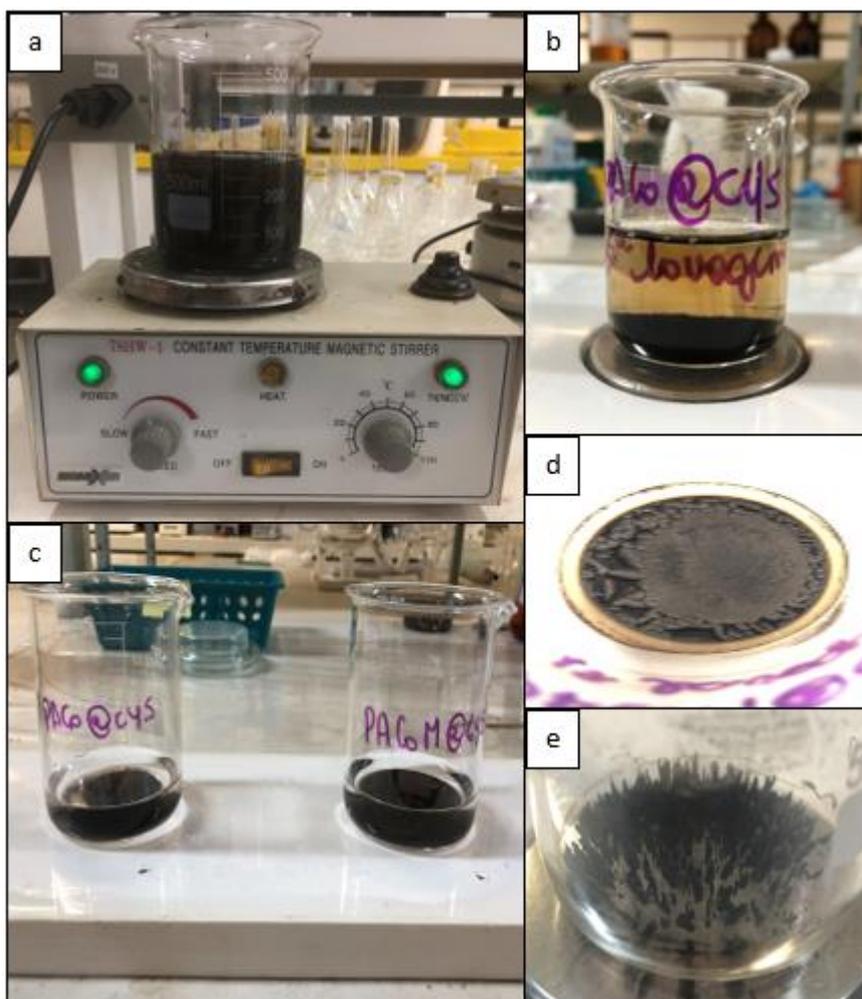


Figura 8. Fotos de etapas funcionalização. (a) nanopartículas precursoras sendo agitadas em solução metanol/água; (b) e (c) sistema em repouso sobre um ímã, após a primeira lavagem com água e a última lavagem com etanol, respectivamente; (d) nanoadsorventes seco; (e) nanoadsorventes após processo de maceração.

4.3 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS NANOADSORVENTES

4.3.1 – Difração de Raios X (DRX)

A identificação microestrutural das quatro amostras nanoadsorventes (PACo, PACoM, PACo@Cys e PACoM@Cys) foi realizada utilizando a técnica de difração de raios X (DRX), por meio de um difratômetro D8 Focus- Bruker de radiação $Cu-K\alpha$ ($\lambda = 0,1541$ nm) e monocromador de Ge 111 manipulado a 40 kV/30mA. Os seguintes parâmetros

foram fixados: a) intervalo = $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$; b) incremento (*step*) = $0,05^\circ$; c) velocidade de varredura = $0,1^\circ/\text{min}$.

Utilizou-se a lei de Bragg (equação 3) para obtenção da distância interplanar d_{hkl} (característica para cada fase cristalina), necessária para o cálculo do parâmetro de difração, a , por meio da equação 4 (que serve apenas para estruturas cúbicas).

$$n\lambda = 2d \sin \theta , \quad \text{Eq. 3}$$

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \quad \text{Eq. 4}$$

nas quais n é um número inteiro que representa a ordem de difração, λ é o comprimento da radiação incidente, θ é ângulo de difração e h, k e l são os índices de Miller

O tamanho das partículas foi determinado por meio da equação de Scherrer⁸⁰ (equação 5):

$$D = \frac{k\lambda}{\varphi \cos\theta}, \quad \text{Eq. 5}$$

em que D é o diâmetro médio das partículas, k é a constante associada à geometria (aproximadamente esférica e igual $0,94$)⁸⁰, λ é o comprimento da radiação incidente, φ é a largura a meia altura do pico de difração, e θ é ângulo de difração.

4.3.2 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Por meio da técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), pôde-se realizar a caracterização morfológica e determinar a dispersão de tamanho dos nanoadsorventes. Utilizou-se o microscópio JEOL JEM-2100 (200 kV), no Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás, para obtenção das micrografias.

4.3.3 – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

O método de espectroscopia de infravermelho com transformada de *Fourier* (FT-IR) foi utilizado para a caracterização das quatro amostras e da cisteína, empregando-se um espectrômetro FT-IR PerkinElmer modelo Frontier, para que se pudesse, por meio da identificação de grupos funcionais atuantes, comparar as cinco estruturas a fim de verificar a funcionalização dos nanoadsorventes.

4.3.4 – RAMAN

As medidas foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Óptica-LEO do Instituto de Física em um espectrômetro LabRAM HR Evolution com microscópio confocal Raman acoplado a uma CCD (*Charge Coupled Device*) resfriada por efeito Peltier, usando um laser de diodo semiconductor com $\lambda=532$ nm e potência de saída 1,07 mW, e uma grade de 1800linhas/mm com objetiva de x50 (NIR-LWD) e Número de Abertura (N.A.) 0,55.

4.3.5 – Potencial Zeta

Os valores de potencial zeta (ζ) foram obtidos, por meio da equação de Henry⁸¹, utilizando os resultados de mobilidade eletroforética dos nanoadsorventes, que foram determinadas nos pHs = 2, 3, 4, 5 e 6 em equipamento ZetaSizer (modelo NanoZS 90, Malvern) e uma cubeta descartável (DTS 1070).

4.3.6 – Propriedades Texturais

O analisador de área de superfície utilizado (modelo Autosorb-1, Quantachrome) aplica técnicas referentes à adsorção de nitrogênio gasoso nas superfícies dos sólidos.

As áreas superficiais específicas (S_{BET}) e as isotermas de adsorção de gás foram estabelecidas pela aplicação da equação BET (equação 6).

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot N_A \cdot a_r}{M_V} \quad \text{Eq. 6}$$

Em que V_m é o volume do gás adsorvido em uma monocamada (cm^3), N_A é o número de Avogrado (mol^{-1}), a_r é a área da seção transversal média da molécula de nitrogênio (nm^2) e M_V é o volume específico ocupado por um mol de moléculas do adsorvato (cm^3/mol).

4.3.7 – Caracterização magnética

Realizaram-se medidas de magnetização/susceptibilidade magnética à temperatura ambiente com o magnetômetro Quantum Design Superconducting Quantum Interference Device – SQUID (modelo MPMS3) com um campo máximo aplicado de 50 kOe, localizado no Instituto de Física da Universidade de Brasília.

4.4 – EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO EM BATELADA

4.4.1 – Condições Gerais Para os Experimentos de Adsorção

Para as análises de cada um dos testes, determinaram-se previamente algumas condições padrões.

Foram preparadas soluções de chumbo em pHs distintos e concentrações iniciais (C_0) variadas, a partir da diluição de solução padrão de chumbo (1 g/L) em água tipo 1. O pH das soluções finais foram ajustados com ácido nítrico e o auxílio de um pHmetro (PHTEK PHS-3B).

A 15 mL dessas soluções, adicionou-se 20 mg de nanoadsorvente (1,33 g/L), em erlenmeyers de 25 mL. Então, essas amostras foram agitadas (400 RPM) em agitadora orbital (GEHAKA - AO-370), à temperatura ambiente. Depois colocadas em repouso sobre um ímã, por 15min, após a completa sedimentação do nanomaterial, a solução foi, cuidadosamente, retirada e o chumbo remanescente nela, determinado por

espectroscopia de absorção atômica com chama (FAAS). A figura 9 ilustra algumas etapas dos testes.

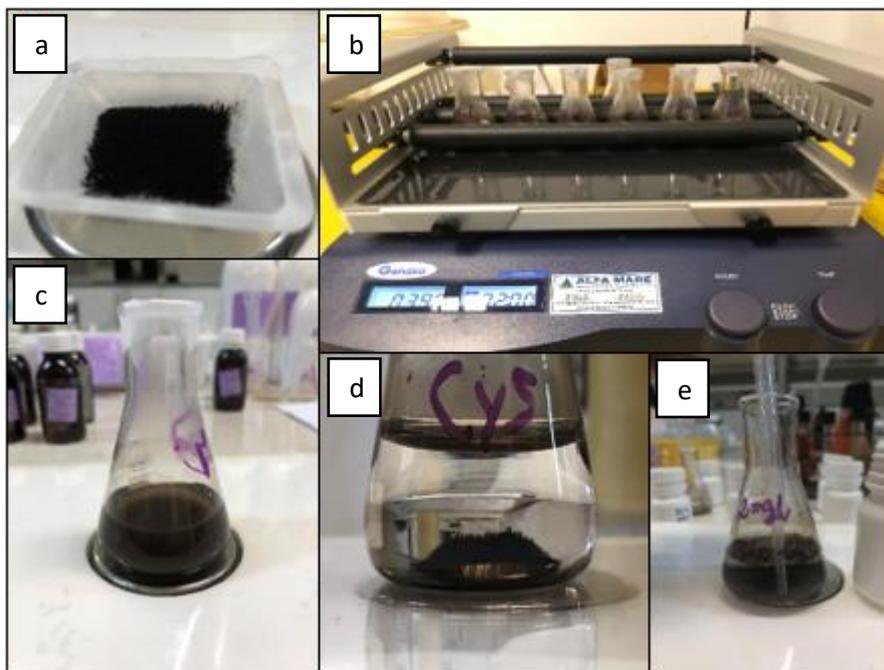


Figura 9. Fotos de etapas dos testes de adsorção. (a) pesagem dos nanoadsorventes; (b) agitação dos erlenmeyers contendo soluções de chumbo e nanoadsorventes; (c) sistema em repouso sobre um ímã, para separação magneticamente assistida; (d) nanoadsorventes secos; (e) sobrenadante sendo retirado.

Armazenaram-se os nanoadsorventes com chumbo adsorvido, para posteriores testes de dessorção. A quantidade de chumbo adsorvida no equilíbrio (q_e), foi calculada, em mg/g, por meio da equação 7:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}, \quad \text{Eq. 7}$$

em que C_0 é a concentração inicial de Pb^{2+} (mg/L) na solução, C_e é a concentração deste poluente (mg/L) no equilíbrio, V é o volume da solução (L) e m é a massa do nanoadsorvente (g) utilizado em cada amostra.

A porcentagem de remoção (T) foi determinada, em %, por meio da equação 8.

$$T = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100\%, \quad \text{Eq. 8}$$

em que C_0 é a concentração inicial de Pb^{2+} (mg/L) na solução, C_e é a concentração deste poluente (mg/L) no equilíbrio.

4.4.2 – Quantificação de Chumbo

O chumbo remanescente nas soluções após os testes de adsorção foi determinado por espectroscopia de absorção atômica com chama (espectrômetro THERMO SCIENTIFIC S SERIES). Foi utilizada chama de ar/acetileno com fluxo de 1,6 L/min, queimador a 12,6 mm de altura e comprimento de onda 270 nm (figura 10). Todas as análises foram realizadas em triplicata.

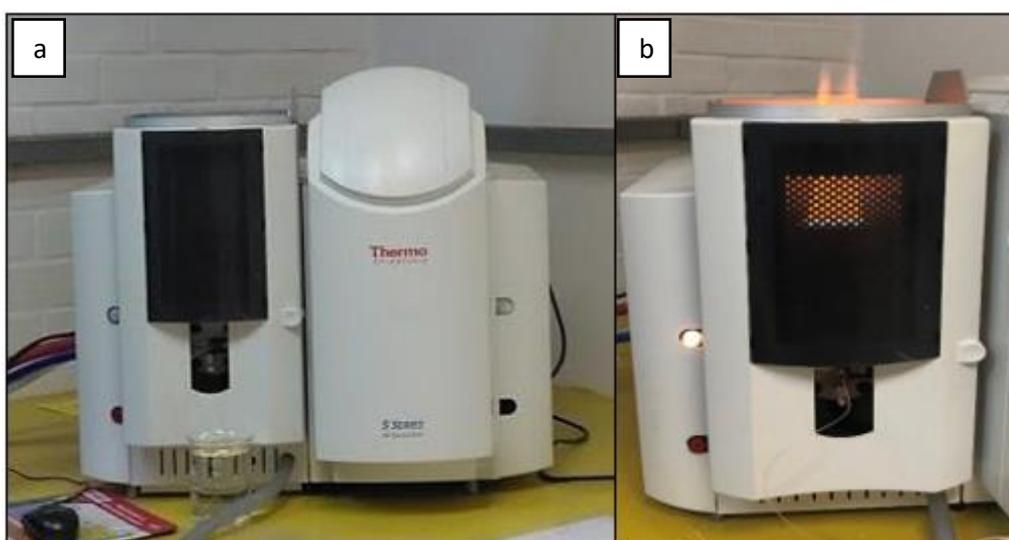


Figura 10. (a) Espectrômetro de Absorção Atômica utilizado; (b) Espectrômetro de Absorção Atômica em funcionamento.

Para otimização do método analítico utilizado, calcularam-se as seguintes figuras de mérito: limite de detecção (LOD) – que pode ser definida como a concentração mínima de analito que pode ser detectada em um nível conhecido confiável – a partir da equação 9; limite de quantificação (LOQ) – que representa a menor concentração para a qual uma medida quantitativa pode ser realizada – a partir da equação 10 e a faixa dinâmica (LDR) – que corresponde ao intervalo útil do método analítico. Que se estende do LOQ até o limite linear (que para chumbo, no equipamento em questão é de 20 ppm)⁸².

$$LOD = \frac{3S_b}{s}, \quad \text{Eq. 9}$$

$$LOQ = \frac{10S_b}{s}, \quad \text{Eq. 10}$$

nas quais S_b é o desvio padrão (que foi calculado a partir de 10 medidas do branco) e s é a sensibilidade de calibração, que equivale ao coeficiente angular da curva de calibração representada abaixo pela figura 11.

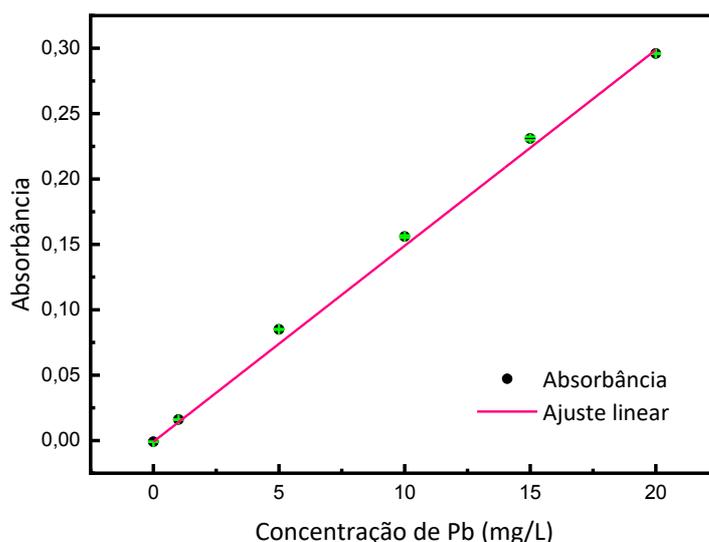


Figura 11. Curva de calibração e ajuste linear.

A partir do ajuste linear, obteve-se, pelo próprio programa utilizado para confecção do gráfico, o coeficiente de correlação linear (ρ) que determina o nível de relação linear entre duas variáveis e seu valor está compreendido entre -1 e 1. Quanto mais próximo de 1, maior e mais positiva é a correlação entre as variáveis⁸³. As figuras de mérito obtidas estão relacionadas na tabela 2.

Tabela 2. Figuras de mérito para quantificação de chumbo.

LOD	0,054 mg/L
LOQ	0,180 mg/L
LDR	19,820 mg/L
s	0,014
ρ	0,999

4.4.3 – Influência do pH

Para averiguar se o pH da solução influencia na adsorção de chumbo pelos nanoadsorventes e para descobrir qual seria o pH ideal para otimizar essa adsorção, prepararam-se soluções de chumbo de concentração 2,5 mg/L nos pHs 3; 4; 4,5; 5 e 5,5. As amostras foram agitadas por 120 min.

4.4.4 – Cinética de Adsorção

Com o intuito de estudar a influência do tempo na adsorção de chumbo e de identificar o tempo de saturação dos sítios ativos na superfície dos nanoadsorventes, os testes foram realizados com soluções de chumbo de concentração 2,5 mg/L e pH 5. Amostras foram colocadas sob agitação por 10min, 20min, 30min, 45min, 60min, 120min, 180min, 240min e 360min. Calculou-se, em mg/g, a quantidade de chumbo adsorvida em função do tempo (q_t), por meio da equação 11:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m}, \quad \text{Eq. 11}$$

em que C_0 é a concentração inicial de Pb^{2+} (mg/L) na solução, C_t é a concentração deste poluente (mg/L) em função do tempo, V é o volume da solução (L) e m é a massa do nanoadsorvente (g) utilizado em cada amostra.

Os dados cinéticos foram ajustados pelos modelos de Pseudo-Primeira Ordem (PFO) e Pseudo-Segunda Ordem (PSO) segundo as equações 12 e 13 respectivamente,

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}), \quad \text{Eq. 12}$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}, \quad \text{Eq. 13}$$

em que t é o tempo (min), k_1 é a constante cinética de primeira ordem (min^{-1}) e k_2 é a constante cinética de segunda ordem ($\text{g}/\text{min mg}$).

4.4.5 – Isotermas de Adsorção

Em geral, uma isoterma de adsorção é uma curva que descreve a relação entre a quantidade de adsorvato adsorvida por uma superfície em relação a concentração da solução no equilíbrio, a temperatura e pH constantes. Por meio dela se pode determinar a capacidade máxima de adsorção. Diferentes modelos de isotermas podem ser usados para determinar a eficiência de um processo de adsorção e dentre eles estão os modelos de *Langmuir* e de *Freundlich*^{84, 85}. A equação de *Langmuir* se aplica aos casos de adsorção em superfícies completamente homogêneas nas quais as interações entre as moléculas adsorvidas são desprezíveis. A equação de *Freundlich* se aplica bastante bem ao descrever a adsorção em sistemas aquosos⁸⁶.

A fim de observar a influência da concentração inicial de Pb^{2+} e determinar a capacidade de adsorção dos nanoadsorventes, as amostras foram preparadas a partir de soluções com as seguintes concentrações iniciais de chumbo 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20 e 30 ppm e pH = 5 e agitadas por 120min. Os valores obtidos foram ajustados por meio dos modelos linearizados das isotermas de *Langmuir* (equação 14) e *Freundlich* (equação 15).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x}K_L} + \frac{C_e}{q_{m\acute{a}x}}, \quad \text{Eq. 14}$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e, \quad \text{Eq. 15}$$

Em que K_L é a constante de *Langmuir* - pertinente à energia de ligação - (L/mg), $q_{m\acute{a}x}$ é a capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg/g), K_F é a constante de *Freundlich* - relacionada com a capacidade adsorção - (mg/g) e n é o fator de heterogeneidade do adsorvente – conexas à intensidade da adsorção .

4.5– RECUPERAÇÃO E REUTILIZAÇÃO DOS NANOADSORVENTES

A recuperação dos nanoadsorventes foi realizada adicionando-os em solução de NaOH a 0,01 mol/L. O sistema foi agitado por 30min a 400 RPM, posteriormente

decantado com auxílio de um ímã e o sobrenadante retirado. Então os nanomateriais foram lavados com água tipo 1 por 2 vezes e secos em estufa a 40 °C. Após a recuperação, os testes de adsorção foram repetidos para as duas partículas, utilizando os parâmetros ideais encontrados: a) Massa do nanoadsorvente = 0,02 g; b) Volume = 15 mL; c) Concentração dos nanoadsorventes = 1,33 g/L; pH = 5; Velocidade de agitação = 400 RPM; Concentração inicial de Pb^{2+} = 2,5 mg/L; Temperatura = 25 °C; Tempo de contato = 120min.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS NANOADSORVENTES

Os resultados obtidos nas análises de DRX para as quatro amostras podem ser observados na figura 12.

Os difratogramas contidos nas figuras 12.(a) e 12.(c) são referentes às partículas antes da funcionalização e neles aparecem todos os picos característicos de nanopartículas de ferrita de cobalto ($CoFe_2O_4$), cujos índices de Miller correspondentes são (220), (311), (400), (422), (511), e (440). Os parâmetros de rede, que foram calculados por meio da equação 4, são 0,836 nm para PACo e 0,835 nm para PACoM. Indicando, assim, que as nanopartículas possuem estrutura espinélio, já que os valores são bem próximos ao apresentado pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM) para essa estrutura, 0,836 nm.

Os difratogramas das figuras 12.(b) e 12.(d) são referentes as partículas após a funcionalização. Possuem picos característico da cisteína, como o de maior intensidade em $2\theta = 24,60^{o79}$, além de apresentarem todos os picos característicos de ferrita de cobalto, confirmando que o processo de funcionalização não resultou na mudança de fase, tampouco da natureza magnética dos nanoadsorventes⁸⁷.

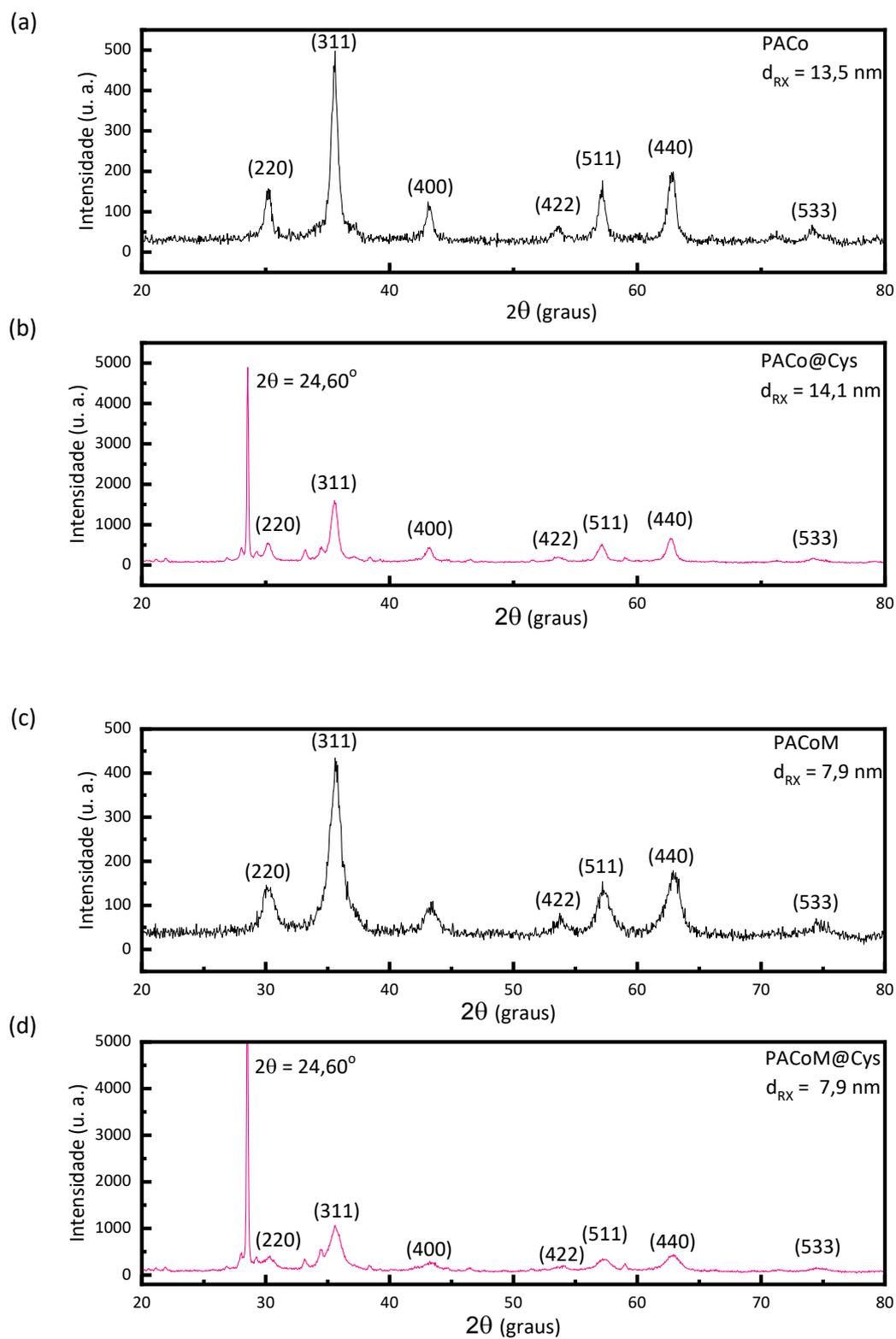


Figura 12. Difratoigramas de raio x das amostras (a) PACo; (b) PACo@Cys; (c) PACoM; (d) PACoM@Cys.

Os diâmetros obtidos pela equação de *Scherrer* (equação 5), por meio da análise da largura a meia altura do pico de maior intensidade (311) são: 13,5 nm para PACo, 14,1 nm pra PACo@Cys, 7,9 nm para PACoM e 7,9 nm para PACoM@Cys.

Nas imagens geradas pela MET (figura 13), pode-se observar que os nanomateriais são aproximadamente esféricos e apresentam certa polidispersão em tamanho.

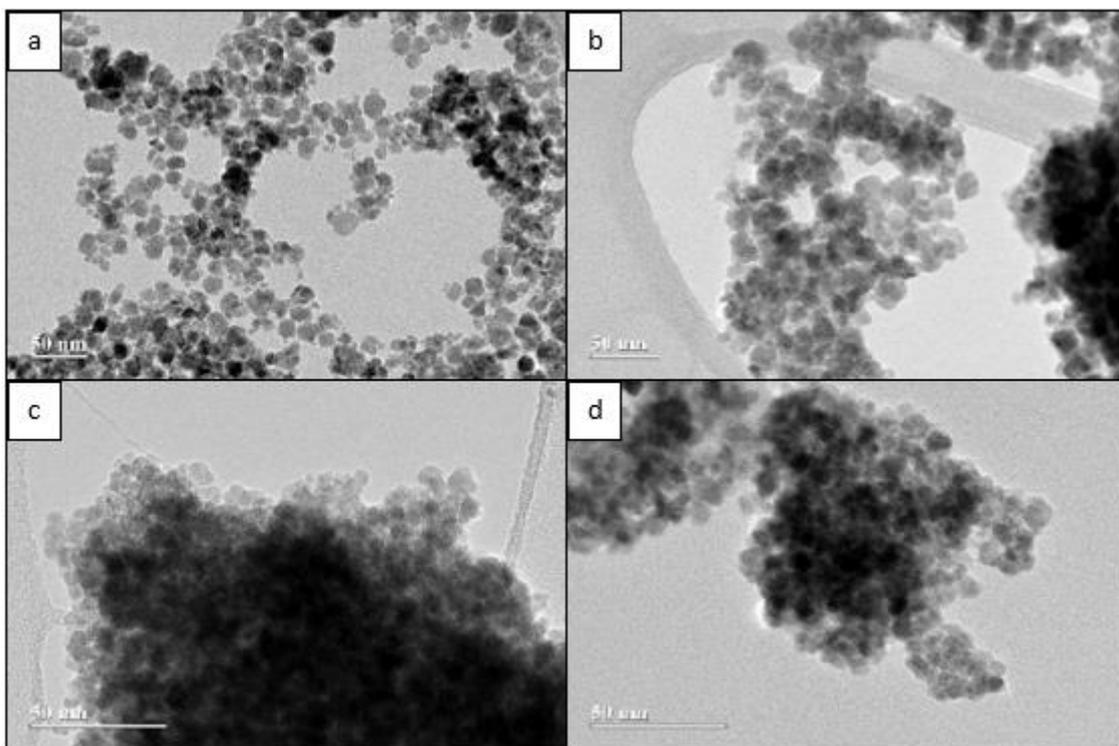


Figura 13. Imagens obtidas pela MET. (a) PACo; (b) PACo@Cys (c) PACoM; (d) PACoM@Cys.

Com o auxílio do *software image-j*, identificou-se o máximo de partículas visíveis em cada imagem. O diâmetro das partículas foi medido e então determinou-se a distribuição de tamanho que foi mais bem ajustada a uma função do tipo log-normal. Os histogramas estão representados na figura 14.

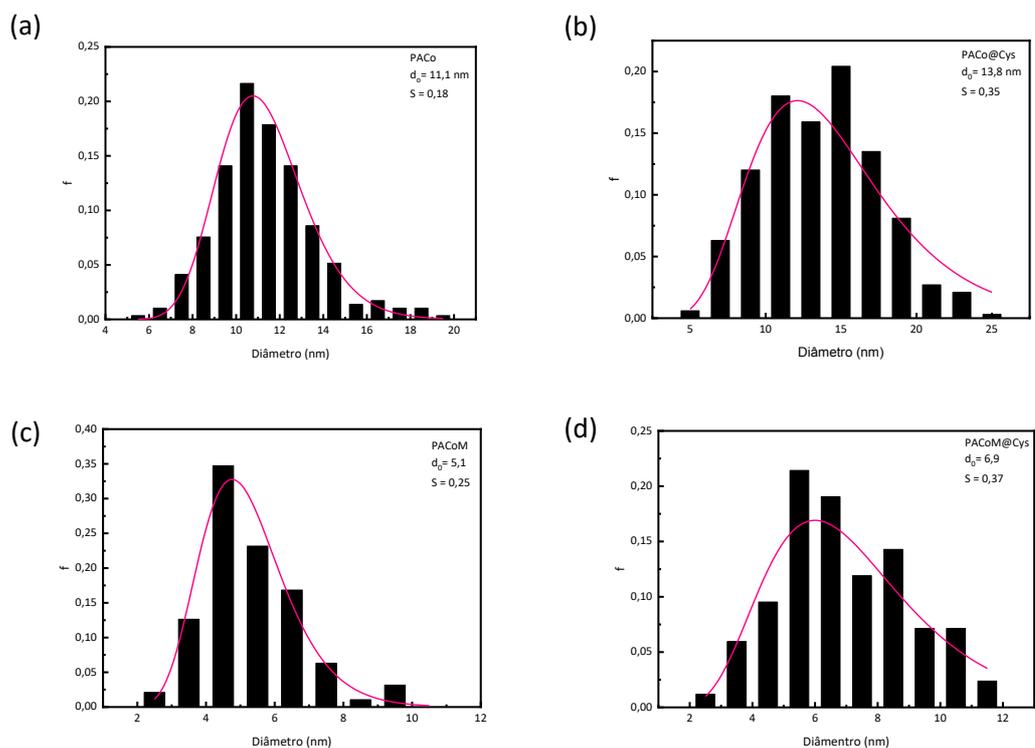


Figura 14. Histograma dos nanomateriais. (a) PACo; (b) PACo@Cys (c) PACoM; (d) PACoM@Cys.

Os diâmetros médios e as polidispersões obtidos são, respectivamente: 11,1 nm e 0,18 para PACo, 13,8 e 0,35 para PACo@Cys, 5,1 e 0,25 para PACoM e 6,9 e 0,37 para PACoM@Cys. Estes dados podem ser comparados aos obtidos pelo DRX na tabela 3.

Tabela 3. Relação do diâmetro das partículas a partir dos dois métodos utilizados.

Amostra	D_{RX} (nm)	d_0 (nm)	s
PACo	13,5	11,1	0,18
PACo@Cys	14,1	13,8	0,35
PACoM	7,9	5,1	0,25
PACoM@Cys	7,9	6,9	0,37

As imagens obtidas permitiram a contagem de, aproximadamente 350 partículas para PACo, 250 partículas para PACo@Cys e 100 partículas para PACoM e PACoM@Cys. Como evidenciado nas microscopias das amostras de PACo@Cys, PACoM e PACoM@Cys, as partículas ficaram muito aglomeradas, dificultando a determinação de seu diâmetro médio. E como as partículas maiores são mais magnéticas, é plausível que essas tenham se aglomerado mais e que na identificação das partículas, apenas as menores que ficaram nas extremidades dos aglomerados tenham sido consideradas,

ocasionando essa diminuição do diâmetro médio, comparado ao diâmetro obtido por DRX com essa alta polidispersão, típica dessas partículas⁸⁸.

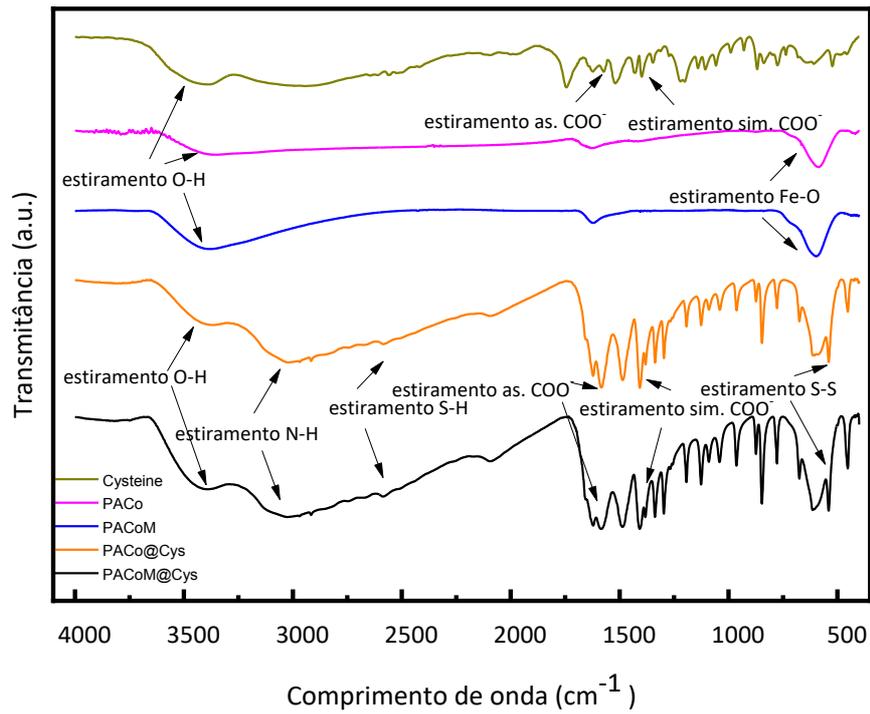
Para confirmar o sucesso da funcionalização, utilizou-se espectroscopia FT-IR e os espectros para os nanoadsorventes e para a L-cisteína estão expressos na figura 15.

Na figura 15.a é possível observar um pico referente ao estiramento Fe-O em aproximadamente 600 cm^{-1} tanto nas nanopartículas precursoras quanto nos nanoadsorventes funcionalizados. Um pico em torno de 3050 cm^{-1} é observado para PACo@Cys e PACoM@Cys devido ao estiramento da ligação N-H,⁸³. O pico referente ao estiramento S-H aparece nos nanoadsorventes próximo a 2560 cm^{-1} , evidenciando esse grupo funcional disponível na estrutura.

Os picos referentes ao estiramento simétrico e assimétrico do carboxilato (cerca de 1400 cm^{-1} e de 1590 cm^{-1} , respectivamente) revelam que houve interação entre esses grupos e à superfície, devido ao deslocamento de seu pico na cisteína para os nanoadsorventes (figura 15.b), sugerindo assim que a L-cisteína também interage com a maghemita por meio do carboxilato. Ademais, por meio da diferença entre esses picos, pode-se inferir que essa interação ocorreu majoritariamente de forma ponte (quando $\Delta\nu$ entre os picos de estiramento simétrico e assimétrico do grupo carboxilato é maior que 140 cm^{-1} e menor que 200 cm^{-1})⁸⁹.

Os picos de estiramento e de deformação da ligação O-H em cerca de 3300 cm^{-1} e de 1620 cm^{-1} , respectivamente, indicam a presença de água tanto nas nanopartículas precursoras quanto nos nanoadsorventes funcionalizados⁹⁰. O pico de dobramento da ligação N-H também característico em 1620 cm^{-1} ⁹¹.

(a)



(b)

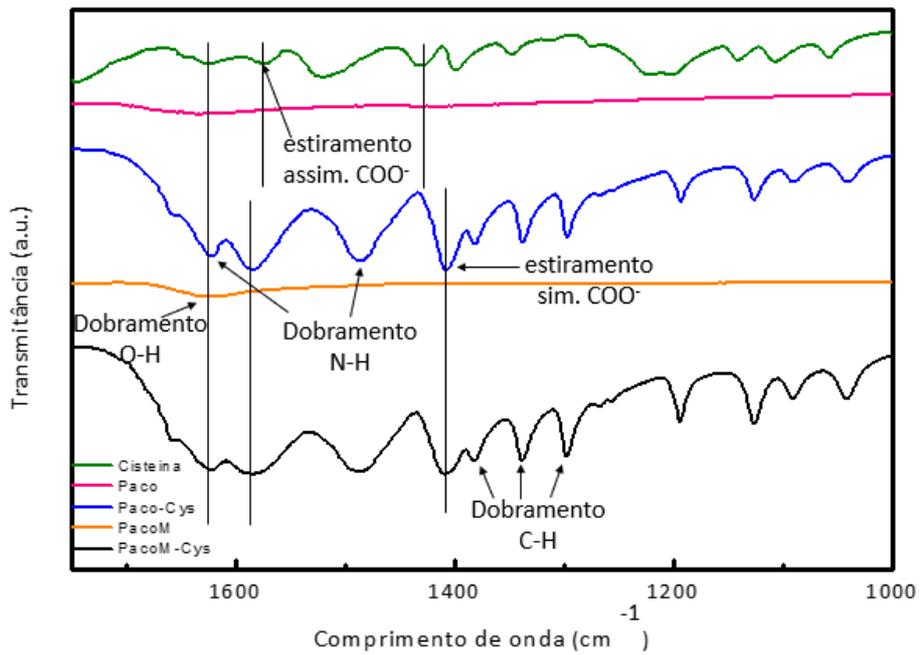


Figura 15. (a) Espectrograma de FTIR comparativo entre as quatro amostras de nanoadsorventes e a cisteína; (b) Espectrograma de FTIR comparativo entre as quatro amostras de nanoadsorventes e a cisteína ampliado na região de 1000 a 1750 nm.

Nos espectrogramas, também se observam picos característicos da cistina (figura 16) em $\sim 454\text{ cm}^{-1}$, 541 cm^{-1} , 847 cm^{-1} ⁹², sugerindo assim a dimerização da cisteína formado a partir de ponte de enxofre entre duas moléculas do aminoácido. Para tal comprovação, foi realizada espectroscopia RAMAN, da qual obteve-se o espectro abaixo (figura 17), que apresenta os picos correspondentes às ligações C-S (em aproximadamente 680 cm^{-1}), Fe-O (em aproximadamente 580 cm^{-1}) e S-S (em aproximadamente 500 cm^{-1}) que confirmam a presença de cistina⁹³.

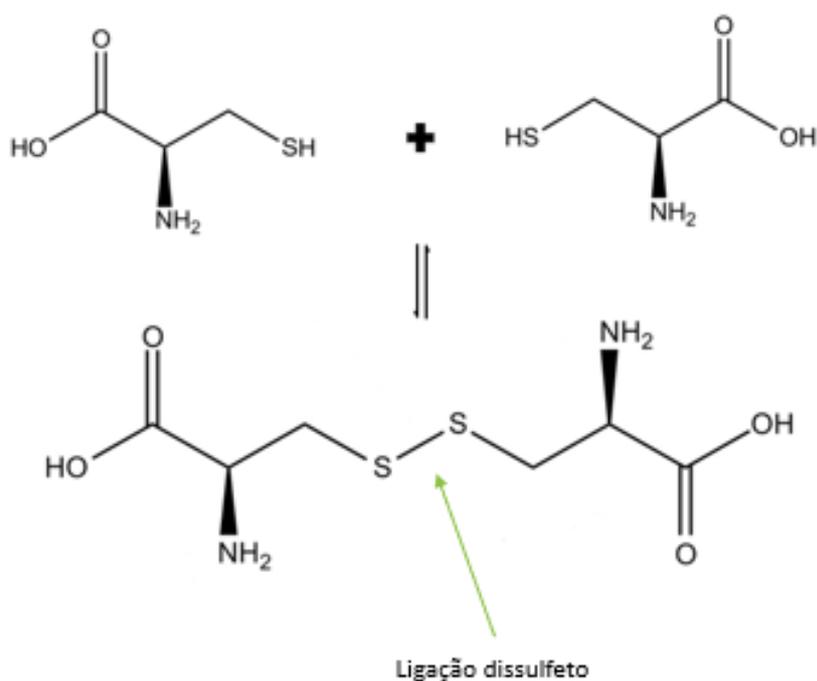


Figura 16. Processo de dimerização da cisteína formando cistina.

É sabido que a cisteína pode se ligar a superfície da maguema de formas distintas^{70, 79, 93}: por meio da carboxila, por meio da carboxila formando cistina e por meio do enxofre. Diante dos resultados de FTIR e Raman obtidos, acredita-se que os nanoadsorventes sintetizados são compostos por uma mistura contendo todas essas possibilidades de coordenação (figura 18).

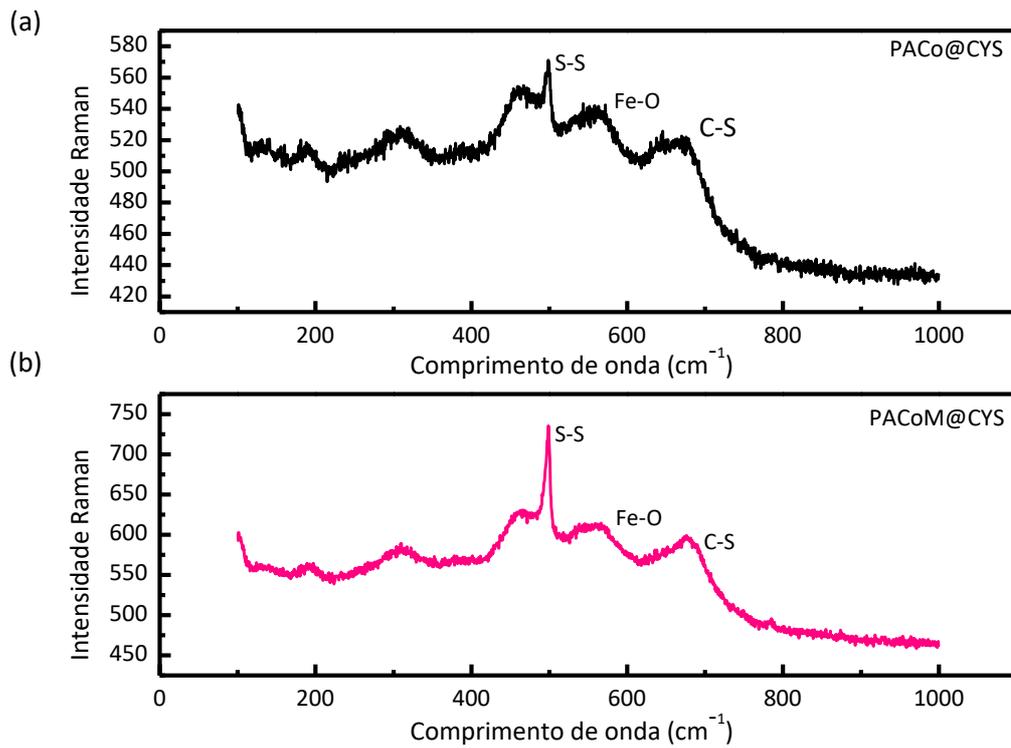


Figura 17. Espectro RAMAN dos nanoadsorventes (a) PACo@Cys; (b) PACoM@Cys.

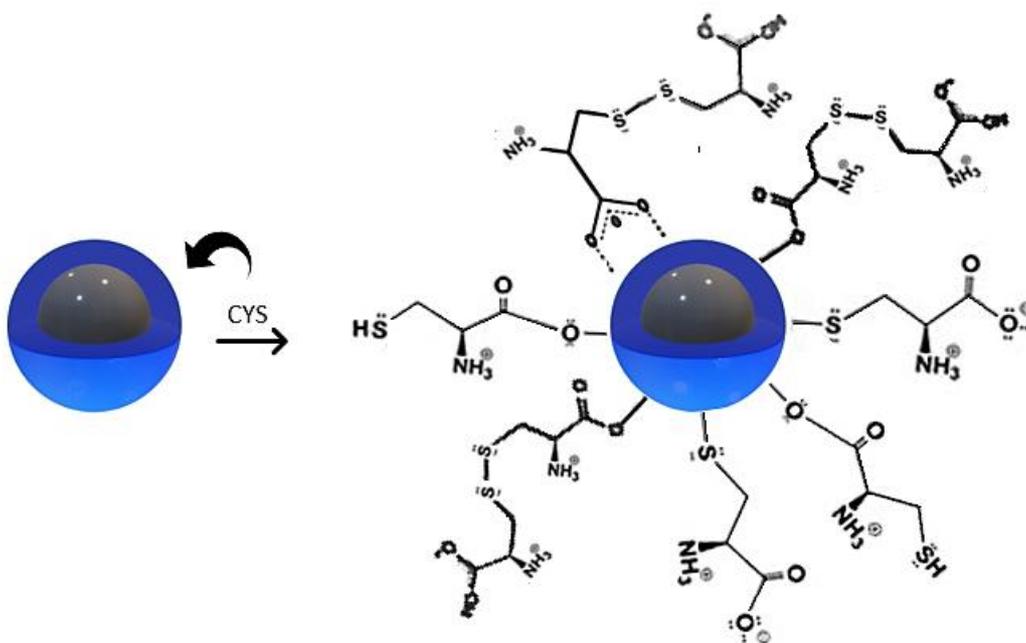


Figura 18. Possibilidades de interação entre a cisteína e a maghemita.

A existência de partículas com o grupo carboxilato disponível pode ser confirmada por meio da análise do potencial zeta em função do pH do meio. Como se pode verificar na Figura 19, o potencial zeta dos nanoadsorventes é positivo em $\text{pH} < 3,75$, devido provavelmente à existência de grupos amino protonados ($-\text{NH}_3^+$) e/ou grupos superficiais ferro-hidroxil não funcionalizados ($\equiv\text{FeOH}_2^+$)^{94, 95}. Para $\text{pH} > 3,75$, o potencial zeta dos nanoadsorventes torna-se negativo devido à presença de grupos carboxilato provenientes da funcionalização.

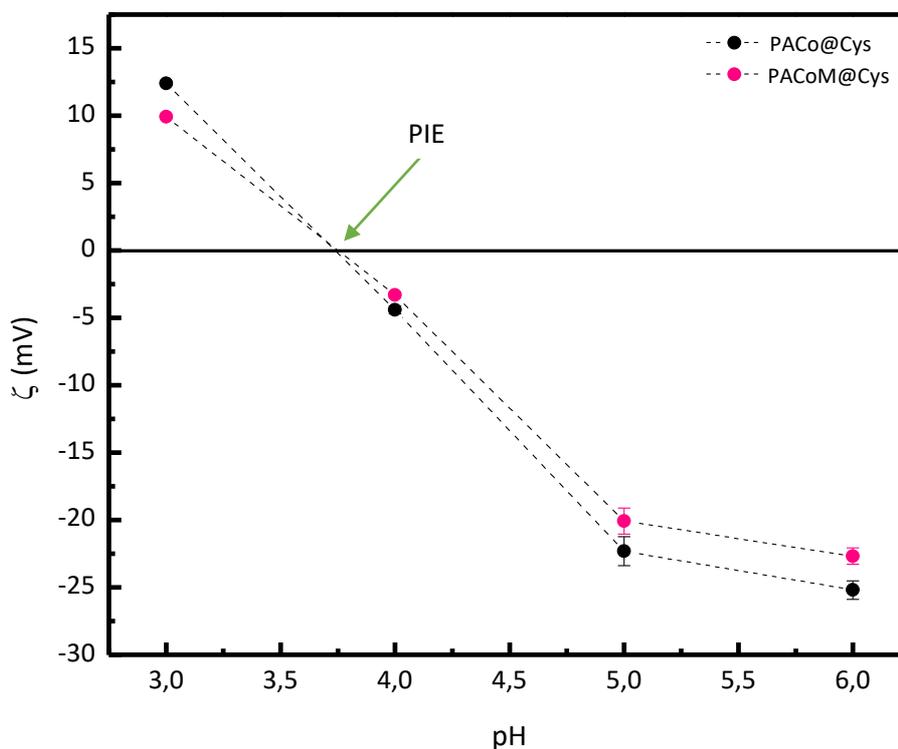
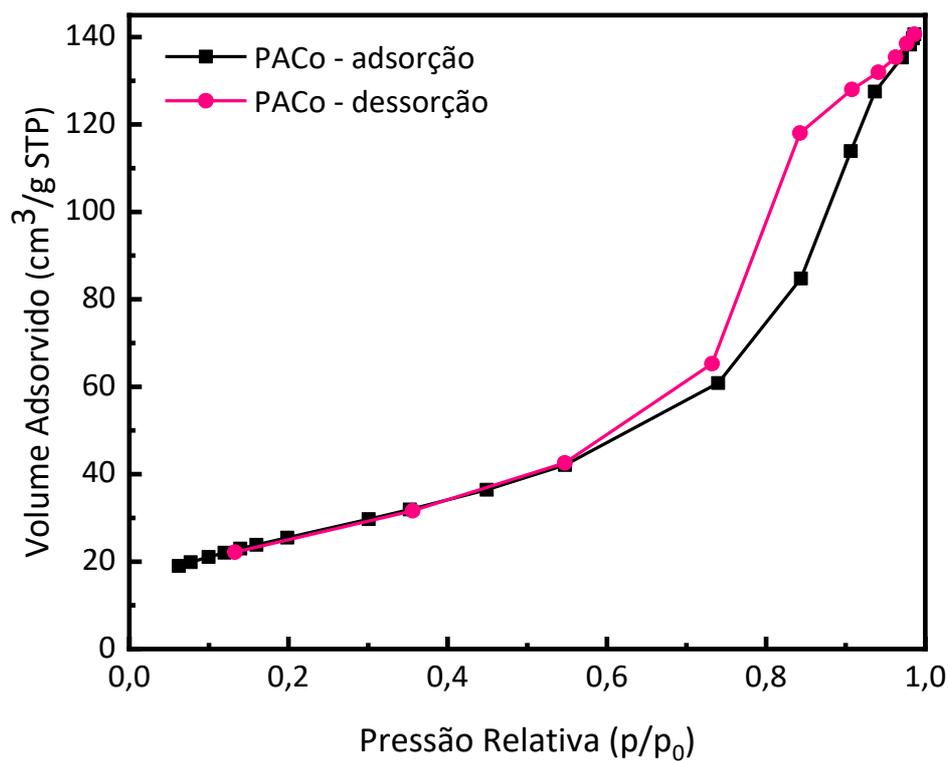


Figura 19. Potencial zeta em função do pH para os nanoadsorventes.

As análises para área superficial foram realizadas apenas para as nanopartículas precursoras. A figura 20 representa as isotermas de adsorção que apresentam histerese, sugerindo a presença de mesoporos com provável geometria cilíndrica para as partículas PACo e cônica para as partículas PACoM, conforme formato das próprias isotermas⁹⁶.

(a)



(b)

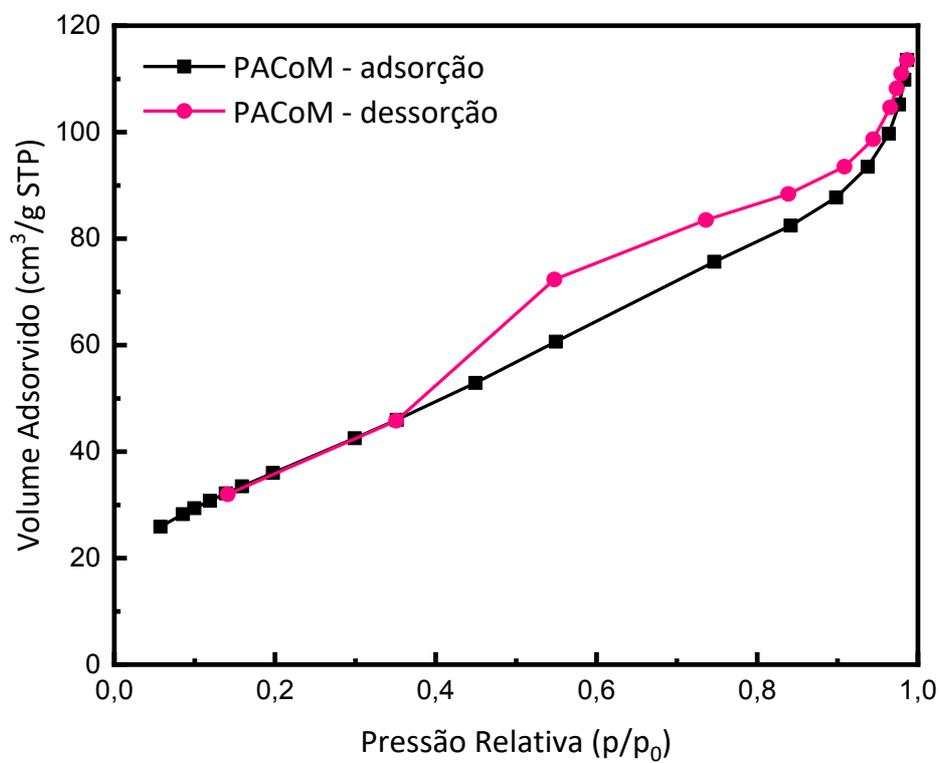


Figura 20. Isothermas de adsorção e dessorção de N_2 para as nanopartículas precursoras.

Observa-se que as partículas menores possuem maior área superficial (tabela 4), conforme esperado.

Tabela 4. Propriedades texturais das nanopartículas precursoras.

Amostra	S_{BET} (m^2/g)	d_p (nm) (diâmetro médio de poro)	V_p (cm^3/g) (volume médio de poro)
PACoM	$134,05 \pm 1,17$	4,04	0,1840
PACo	$94,12 \pm 0,40$	6,92	0,2202

A figura 21 apresenta as curvas de magnetização dos nanoadsorventes a uma temperatura de 300 K. Nela se pode observar o comportamento da magnetização dos materiais em função do campo magnético aplicado. Os valores máximos de magnetização obtidos em campo magnético bastante alto correspondem a magnetização de saturação. Os valores encontrados, elencados na tabela 5, confirmam que os nanoadsorventes são fortemente magnéticos e, como esperado, as partículas maiores apresentaram magnetização de saturação superior⁹⁷. Acredita-se que com a diminuição do tamanho médio das nanopartículas e consequente aumento da relação superfície / volume, há uma distorção estrutural na superfície externa dificultando o alinhamento do momento magnético na direção da aplicação do campo magnético⁹⁸. E o fato de a magnetização não saturar completamente, mesmo em campos altos, é uma evidência de inclinação de rotação⁹⁹. Quanto aos nanoadsorventes funcionalizados, estes possuem uma magnetização de saturação menor que de suas respectivas partículas precursoras pois com a funcionalização, adicionaram-se componentes não magnéticos às partículas (moléculas de cisteína), então para um mesmo volume, esses materiais possuem menor momento magnético (μ).

A susceptibilidade magnética (χ), que é o parâmetro mais importante a ser considerado no caso da separação magneticamente assistida por se tratar da capacidade de se magnetizar na presença de um campo magnético, foi obtida para cada um dos nanoadsorventes a partir do coeficiente angular do ajuste linear de suas curvas de magnetização (figura 22), de acordo com a equação a seguir:

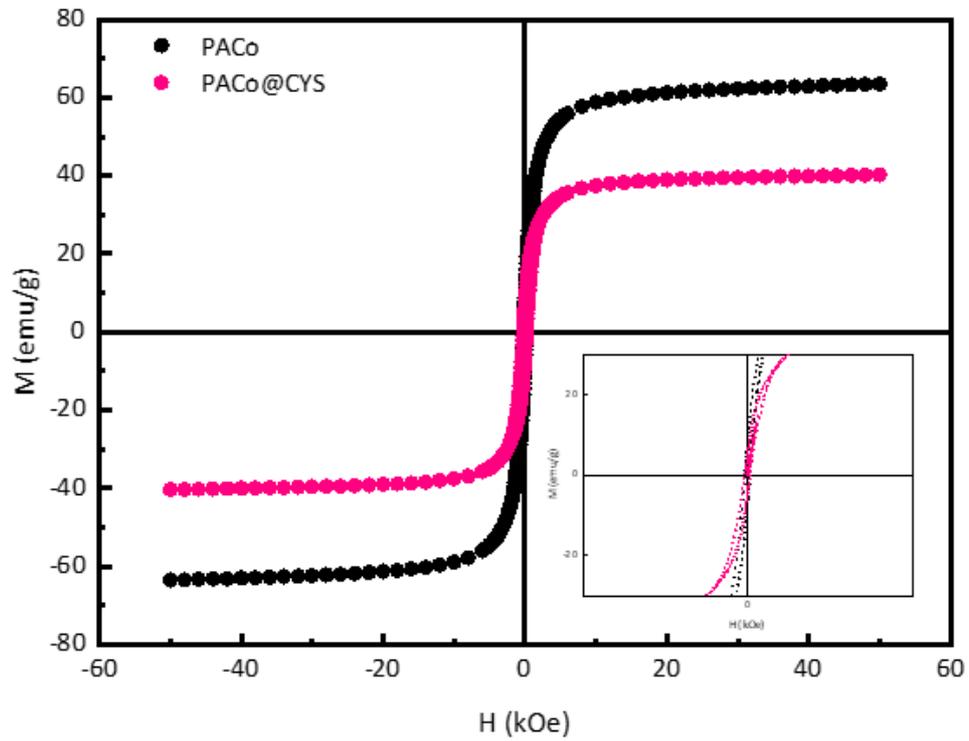
$$\chi = \frac{M}{H}, \quad \text{Eq. 16}$$

em que M é a magnetização e H é o campo magnético aplicado¹⁰⁰. Os valores obtidos foram relacionados na tabela 5.

Os resultados de susceptibilidade magnética apontam que os nanoadsorventes apresentam boa resposta a um campo magnético, porém, era esperado que as partículas maiores apresentassem maior susceptibilidade quando comparadas as partículas menores. Esse comportamento contra intuitivo pode ser explicado pela presença de histerese na medida a 300K, conforme zoom da figura 21, ocasionando maior anisotropia, cuja energia é proporcional ao volume, aumentando assim a coercitividade e conseqüentemente diminuindo a susceptibilidade magnética.

Esse comportamento é muito comum nas ferritas de cobalto pela própria estrutura, que apesar de apresentarem magnetização de saturação relativamente maior quando comparadas com outras ferritas, a inversão dos átomos de Ferro e de Cobalto na estrutura espinélio acarreta uma diminuição do momento magnético, proporcional ao grau de inversão^{101, 102}.

(a)



(b)

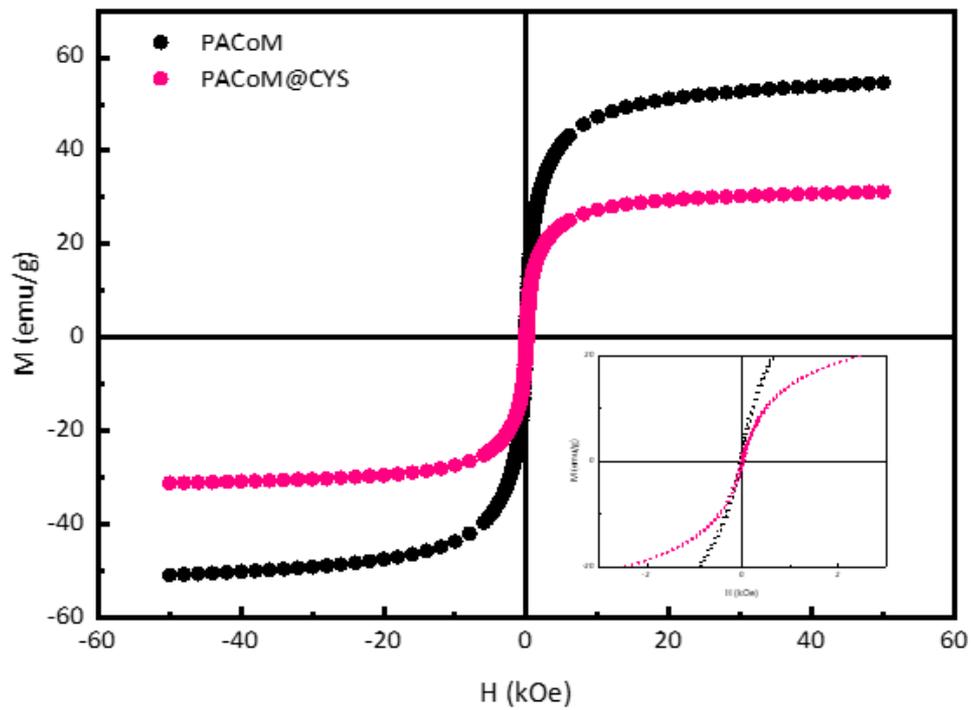


Figura 21. Curvas de magnetização das amostras com zoom em baixo campo (a) PACo e PACo@Cys; (b) PACoM e PACoM@Cys.

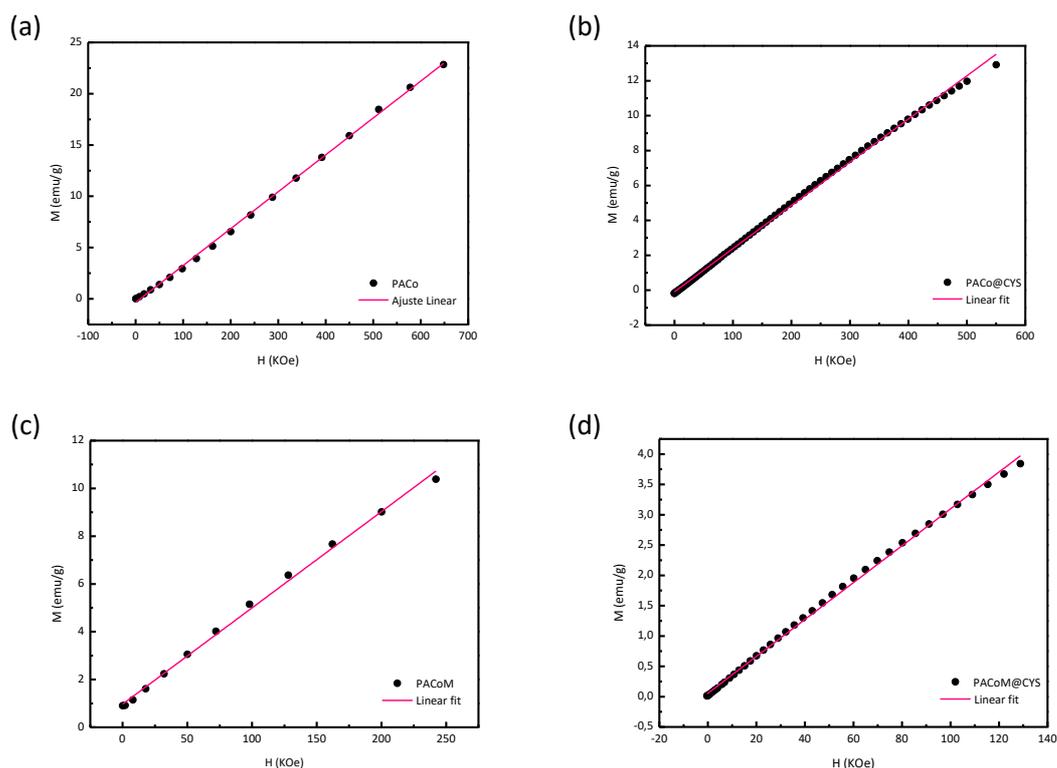


Figura 22. Ajuste linear em baixo campo da curva virgem. (a) PACo; (b) PACo@Cys; (c) PACoM; (d) PACoM@Cys.

Tabela 5. Resultados da caracterização magnética dos nanoadsorventes.

Amostra	Magnetização de saturação (emu/g)	χ (emu/(g.KOe))
PACo	63,5	0,036
PACo@Cys	40,2	0,025
PACoM	54,6	0,040
PACoM@Cys	31,2	0,030

5.2 – EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO EM BATELADA

O pH da solução de contato é um parâmetro importante que controla o processo de adsorção pois, para o chumbo, a capacidade de adsorção diminui conforme a acidez da solução aumenta¹⁰³. Os resultados dos testes de pH estão mostrados na figura 23. A maior porcentagem de remoção foi observada em pH = 5, sendo, portanto, o pH ótimo para a adsorção de chumbo.

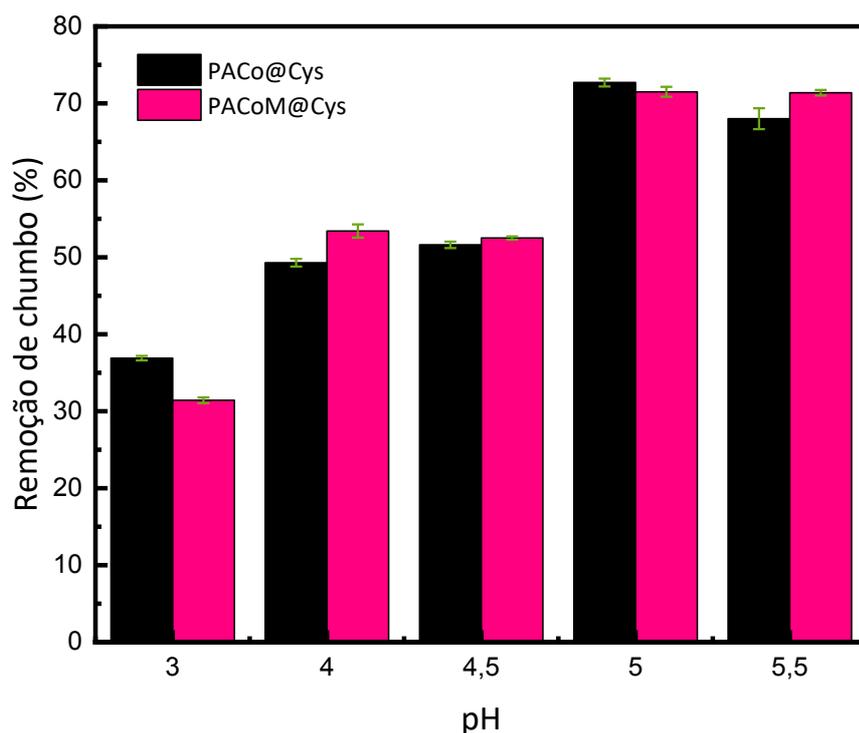


Figura 23. Gráfico da porcentagem de remoção do chumbo em função do pH.

O comportamento observado pode ser explicado levando-se em consideração o diagrama de especiação do chumbo¹⁰⁴, mostrado na Figura 24. Para $\text{pH} < 6$, a espécie de chumbo majoritária são os íons Pb^{2+} . Em pH mais elevado, o chumbo forma uma série de íons complexos e hidróxido pouco solúvel, o que restringe a aplicação eficiente de adsorventes para sua remoção do meio até $\text{pH} \sim 6$ ²⁹.

A interação desse metal com a superfície do nanoadsorvente pode ocorrer por meio dos grupos tiol e amino, que possuem tendência a se coordenar com os íons de chumbo, e do grupo carboxilato, por ligação iônica^{70, 93}. Dentro da faixa $2 \leq \text{pH} \leq 6$, a adsorção de íons Pb^{2+} diminui intensamente para pH mais ácidos, devido à alta densidade de carga positiva na superfície do adsorvente (potencial zeta positivo), que promove repulsão dos íons Pb^{2+} . Com o aumento do pH, ocorre a redução da densidade de cargas de positivas, resultando em um aprimoramento da adsorção desse metal¹⁰⁴.

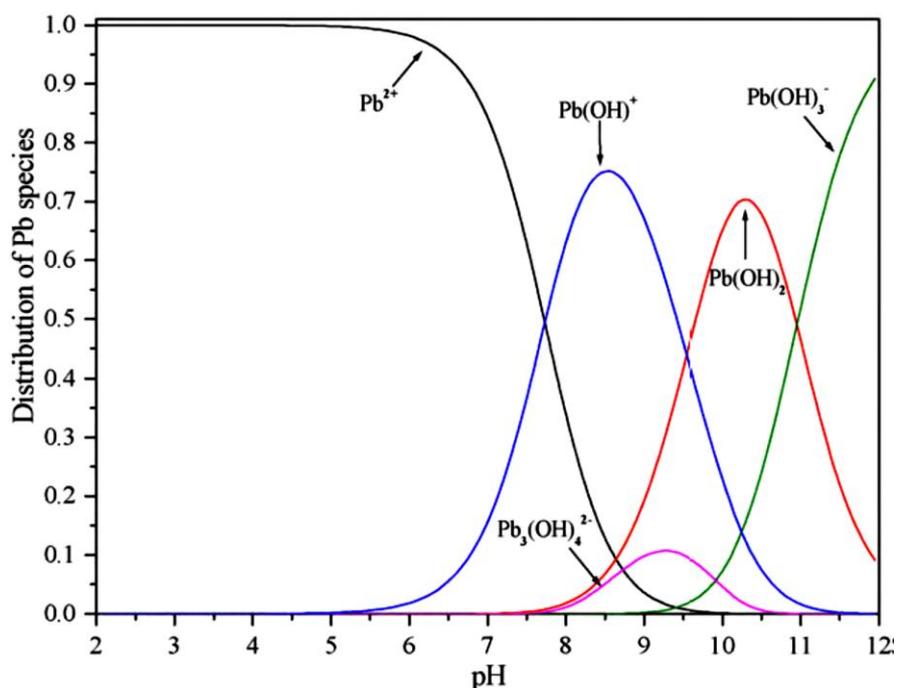
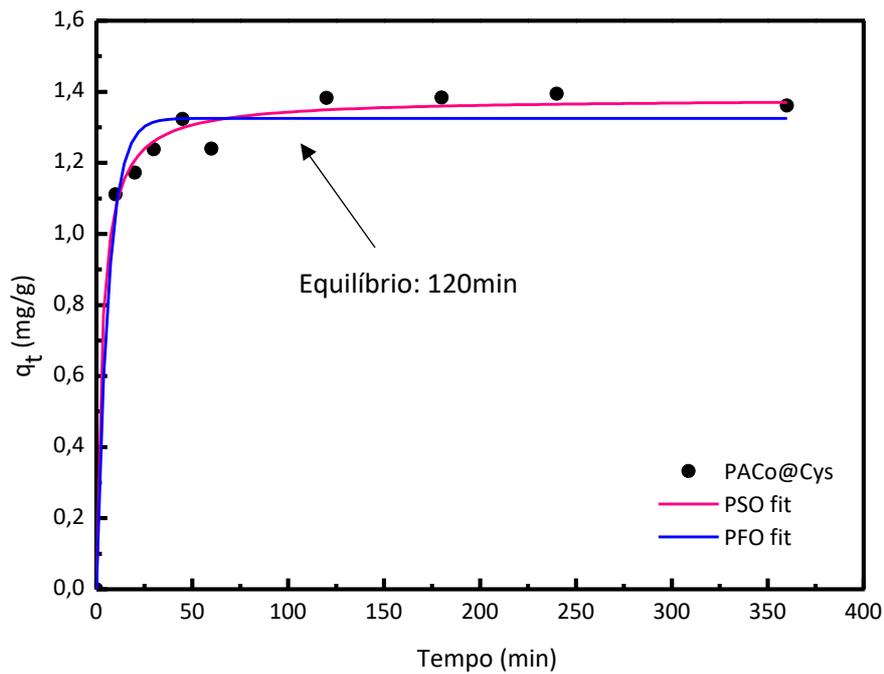


Figura 24. Diagrama de especiação do chumbo, que relaciona a concentração das espécies em função do pH¹⁰⁵.

Já era esperado que o pH ótimo para a adsorção de chumbo estivesse entre 4 e 5,5, porquanto nesse intervalo os nanoadsorventes estudados possuem carga superficial negativa e não há precipitação de chumbo.

Para análise e cinética de adsorção, calculou-se q_t por meio da equação 10 e então o gráfico da quantidade de chumbo adsorvido em função do tempo foi plotado e os ajustes conforme os modelos de PFO e PSO foram realizados (figura 25). Infere-se que a quantidade de chumbo adsorvida inicialmente é alta e vai diminuindo com o passar do tempo até atingir equilíbrio, momento em que ocorre a saturação da superfície dos nanoadsorventes que inicialmente possuíam sítios ativos disponíveis¹⁰⁶. A amostra PAcO@Cys levou 120min para atingir equilíbrio, enquanto a PAcOM@Cys 240min.

(a)



(b)

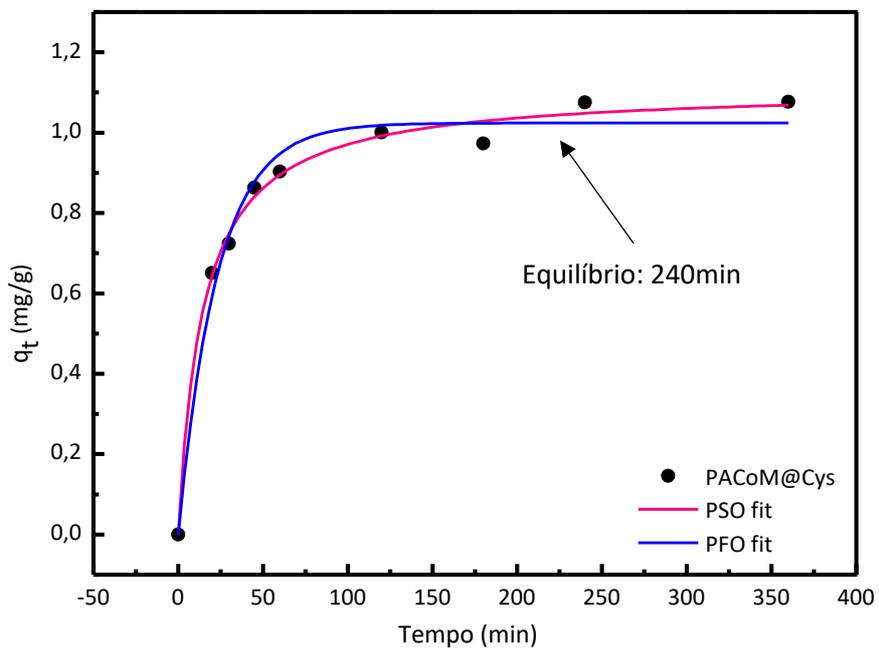


Figura 25. Gráfico de q_t em função do tempo de contato do adsorvente com a solução. (a) Ajuste com PFO e (b) Ajuste com PSO.

Os resultados foram ajustados utilizando os modelos cinéticos PFO e PSO que foram aplicados conforme as equações 11 e 12, respectivamente¹⁰³. Eles são

simplificações comumente utilizadas, PFO para altas concentrações iniciais de adsorvato e PSO para baixas concentrações de adsorvato¹⁰⁷.

Tabela 6. Valores de Coeficiente de Correlação (R^2) obtidos pelo ajuste dos resultados cinéticos com os modelos de PFO e PSO, para os nanoadsorventes com concentração inicial $C_0 = 2,5$ mg/L e pH = 5.

Amostra	PFO			PSO		
	k_1 (g/min·mg)	q_t (mg/g)	R^2	k_2 (g/min·mg)	q_t (mg/g)	R^2
PACo@Cys	0,16	1,33	0,972	0,25	1,38	0,991
PACoM@Cys	0,04	1,02	0,982	0,06	1,11	0,993

Os parâmetros obtidos pelos ajustes foram elencados na tabela 6. Observa-se maior coeficiente de correlação do ajuste PSO para ambos nanoadsorventes, indicando então que no processo de adsorção ocorreram predominantemente as quimiossorções ou ligações químicas entre os sítios ativos adsorventes e o Pb¹⁰⁸. A constante k_2 apresenta uma diferença significativa em seus valores, sendo maior para PACo@Cys, elucidando, assim, que este material atingiu o equilíbrio em um tempo bem menor (120min) que o PACoM@Cys (240min)¹⁰⁹.

No intuito de avaliar a capacidade de adsorção dos nanoadsorventes, os resultados obtidos nos testes de concentração inicial (C_0) foram ajustados pelos isoterma de *Langmuir* e de *Freundlich*, conforme figuras 26 e 27, e os resultados foram listados na tabela 7.

Observa-se que os dois nanoadsorventes obtiveram melhor ajuste com o modelo de isoterma de *Langmuir*, apresentando uma excelente correlação (0,999 para PACo@Cys e 0,980 para PACoM@Cys) indicando que a energia de ligação na superfície do adsorvente é uniforme, ou seja, toda a superfície possui atividade de sorção idêntica e, portanto, os íons Pb²⁺ não interagem ou competem entre si, e formam uma cobertura quase completa de monocamada na superfície dos nanoadsorventes. Confirmando, então, que a quimiossorção é o principal mecanismo nesse processo de adsorção¹⁰⁵.

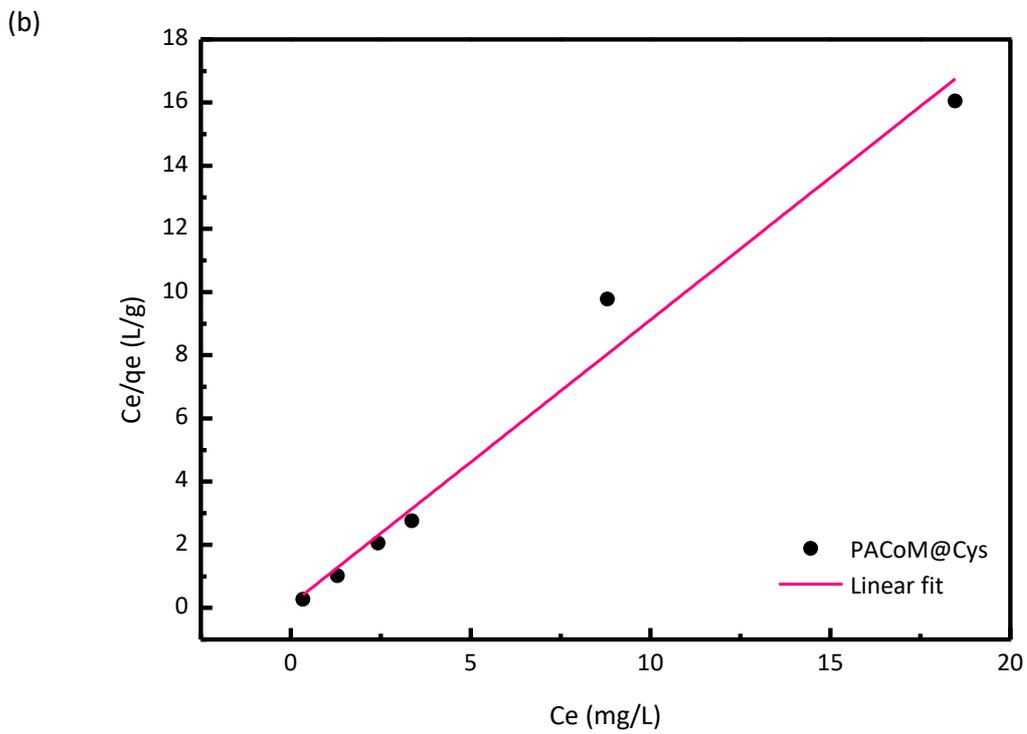
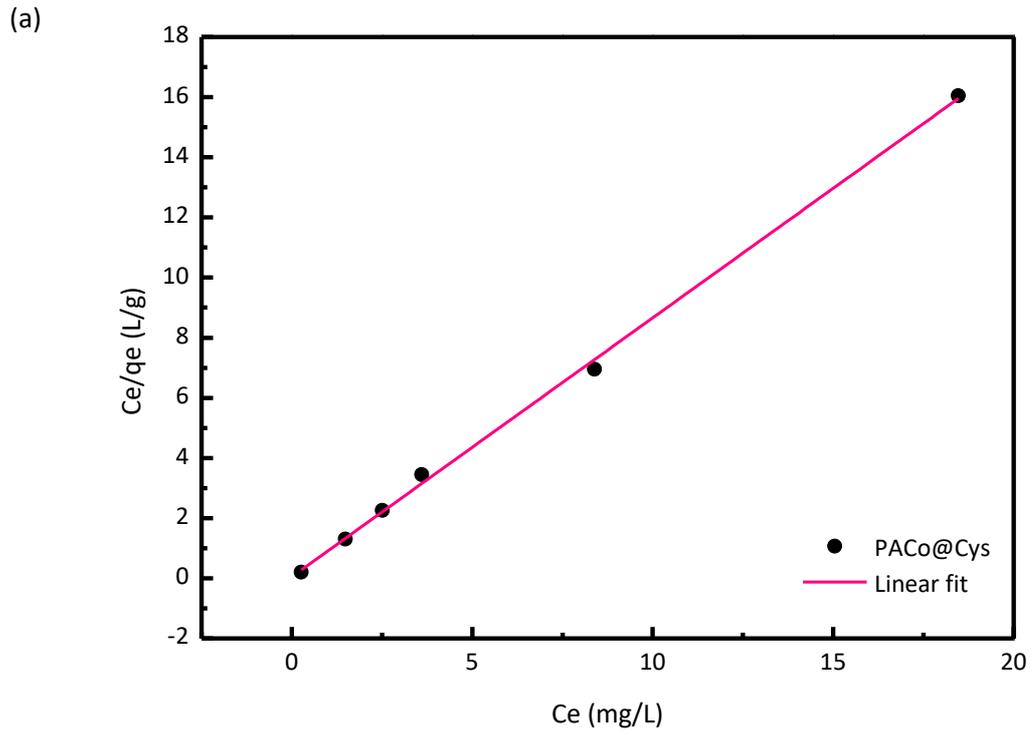
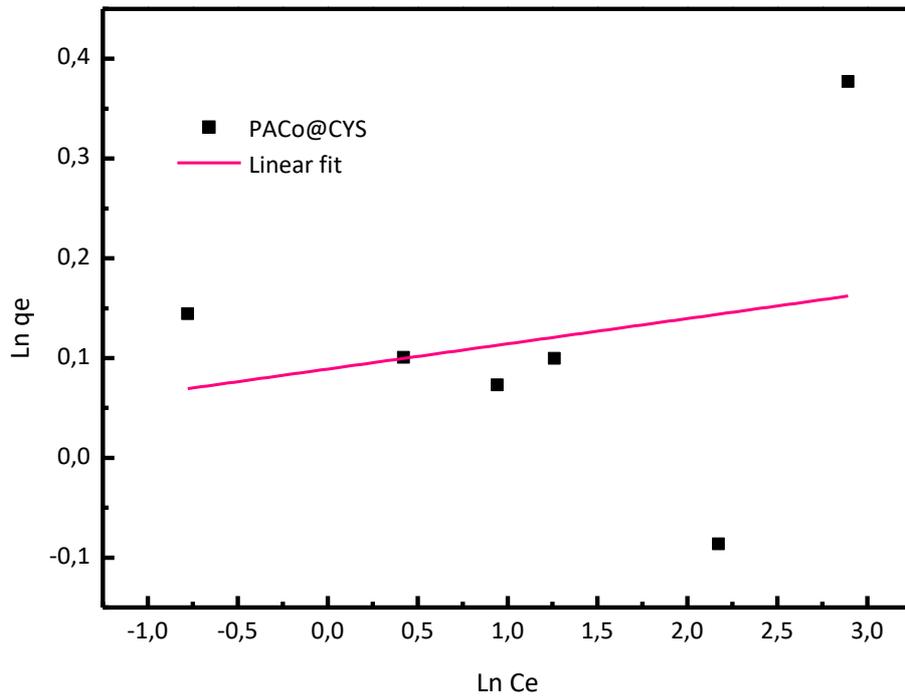


Figura 26. Isoterma de *Langmuir* com ajuste linear. (a) PACo@Cys e (b) PACoM@Cys.

(a)



(b)

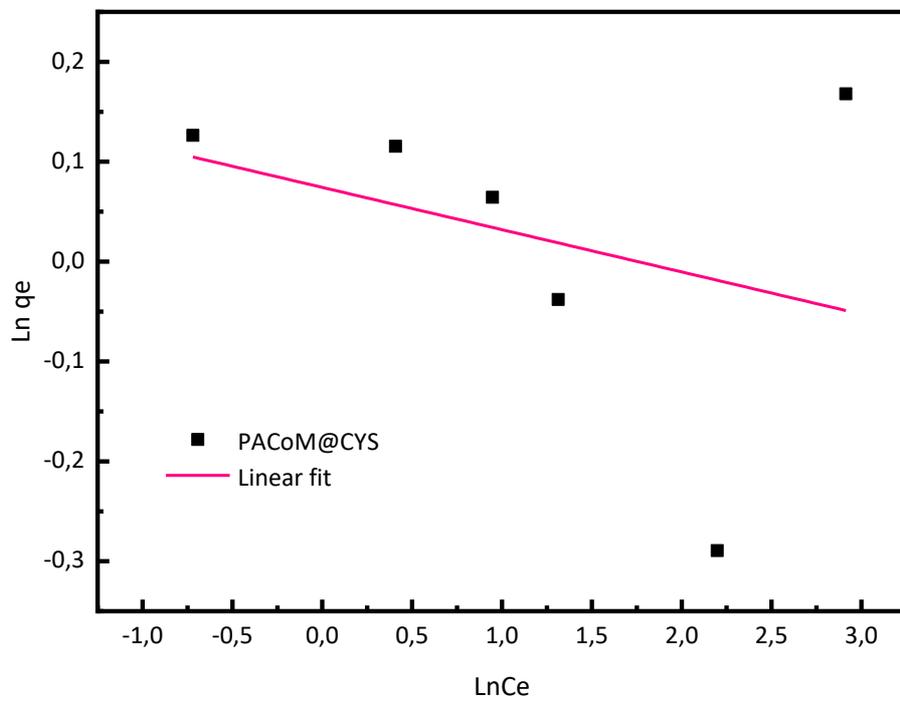


Figura 27. Isoterma de *Freundlich* com ajuste linear. (a) PACo@Cys e (b) PACoM@Cys.

Tabela 7. Parâmetros obtidos pelas isotermas de *Langmuir* e *Freundlich* com T = 25 °C e pH = 5.

Amostra	Langmuir			EPAM (%)	Freundlich		
	K_L (L/mg)	$q_{máx}$ (mg/g)	R^2		K_F (mg/g)	n	R^2
PACo@Cys	24,0	1,16	0,999	6,80	1,1	39,52	0,047
PACoM@Cys	10,6	1,11	0,980	16,20	1,1	-23,64	0,104

Infere-se dos resultados obtidos, que as partículas maiores apresentaram melhor capacidade de adsorção que as partículas menores. Além de K_L e $q_{máx}$ razoavelmente mais baixos, PACoM@Cys apresentou um erro percentual médio absoluto muito grande comparado ao da PACo@Cys. Esse resultado diverge do comportamento esperado, já que as partículas menores apresentam maior área superficial para um mesmo volume, logo deveriam apresentar maior capacidade adsortiva⁶⁶. Uma hipótese para justificar esse resultado pode ser a agregação das nanopartículas da amostra PACoM@Cys, fenômeno que reduz a área superficial disponível para a adsorção. Essa hipótese é corroborada pelas imagens de TEM para essas amostras, que revelam um sistema de nanopartículas bem agregadas. Ensaios futuros com uso de sonicação e agitação vigorosa podem ser úteis para investigar essa questão.

Os valores de $q_{máx}$ obtidos estão representados na tabela 8 que compara esse parâmetro com o encontrado na literatura para outros nanomateriais magnéticos, quando aplicados na adsorção de Pb.

Tabela 8. Relação comparativa entre $q_{\text{máx}}$ de nanoadsorventes magnéticos aplicados a remoção de chumbo.

Nanodisorvente magnético utilizado	$q_{\text{máx}}$ (mg/g)	Isoterma mais bem ajustada	Referência
PACo@Cys	1,16	<i>Langmuir</i>	Presente estudo
PACoM@Cys	1,11	<i>Langmuir</i>	Presente estudo
Ferrita de cobalto com óxido de grafeno reduzido	299,4	<i>Langmuir</i>	Zhang Y. et al., 2014 ¹⁰³
Maghemita funcionalizada com EDTA	100,2	<i>Freundlich</i>	Huang Y. et al., 2015 ¹¹⁰
Ferrita de cobalto	9,34	<i>Langmuir</i>	Vazquez-Olmos A. R. et al., 2016 ⁶⁷
Ferrita de zinco	20,58	<i>Langmuir</i>	Vazquez-Olmos A. R. et al., 2016 ⁶⁷
Ferrita de níquel	17,16	<i>Langmuir</i>	Vazquez-Olmos A. R. et al., 2016 ⁶⁷
Magnetita	36	<i>Freundlich</i>	Nassar N.N. et al, 2010 ²⁰
Ferrita de manganês e óxido de grafeno	673	<i>Langmuir</i>	Kumar S. et al, 2014 ¹¹¹

5.3 – RECUPERAÇÃO E REUTILIZAÇÃO DOS NANOADSORVENTES

A partir dos resultados obtidos nos testes com os nanoadsorventes recuperados, esquematizados na figura 28, pôde-se observar que PACoM@Cys proporcionou melhor capacidade adsorptiva após a recuperação (51,9%) quando comparado ao PACo@Cys (44,7%) .

Foi possível calcular a capacidade de recuperação (C_R) dos nanoadsorventes por meio da equação:

$$C_R = \frac{q_{lav}}{q_{m\acute{a}x}} 100\% \quad \text{Eq. 17}$$

em que q_{lav} é a capacidade de adsorção do adsorvente após a lavagem (mg/g) e $q_{m\acute{a}x}$ é a capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg/g). Os valores obtidos foram 72,2% para P_{ACo}@Cys e 88,8% para P_{ACoM}@Cys, evidenciando, assim, que os nanoadsorventes podem ser reutilizados.

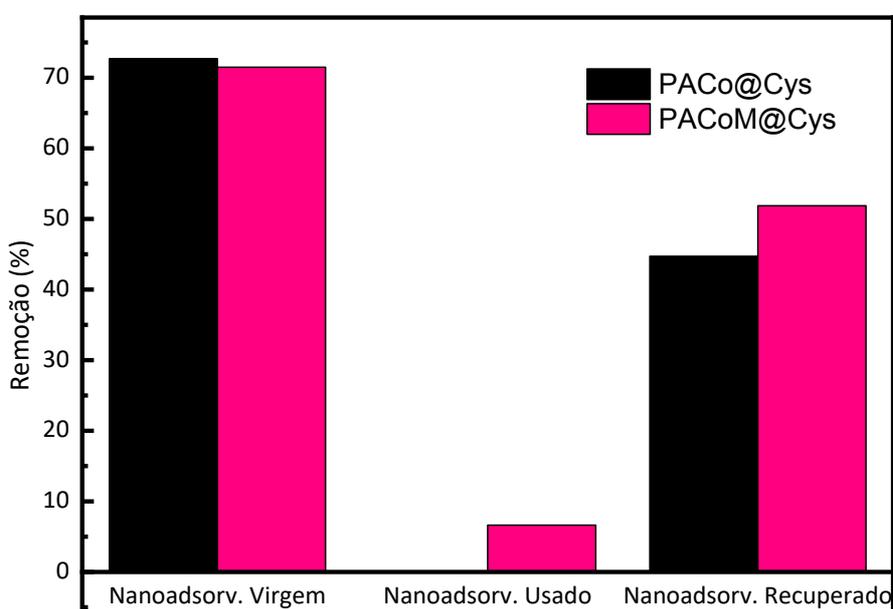


Figura 28. Gráfico comparativo da capacidade de adsorção das partículas virgens e após recuperação.

6 – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A síntese das nanopartículas precursoras do tipo *core-shell* constituídas por ferrita de cobalto recobertas por maguemita foi realizada com sucesso. As nanopartículas foram funcionalizadas e conforme análises de FTIR e RAMAN, a cisteína se coordenou de diversas maneiras à maguemita, inclusive na forma de cistina. Os nanoadsorventes obtidos são compostos por uma mistura dessas possibilidades e apresentaram diâmetros médios iguais a 6,9 nm para PACoM@Cys e 13,8 nm PACo@Cys e polidispersores de 0,37 e 0,35 respectivamente. As análises de magnetização revelaram que os nanoadsorventes são fortemente magnéticos, respondendo com eficiência a separação magneticamente assistida.

Os testes de adsorção revelaram que as melhores condições para adsorção de chumbo de soluções aquosas são: pH = 5, concentração inicial de Pb = 2,5 mg/L e tempo de contato igual a 120min para PACo@Cys e 240min para PACoM@Cys. Ambas as partículas foram mais bem ajustadas ao modelo de cinética de adsorção de pseudo-segunda ordem. Já a isoterma de adsorção melhor ajustada foi a de *Langmuir*, sugerindo que o processo ocorreu por quimiossorção em monocamada, com capacidade máxima de adsorção igual 1,16 mg/g para PACo@Cys e 1,11 mg/g para PACoM@Cys. Por fim, os nanoadsorventes utilizados foram recuperados por dessorção e a capacidade de recuperação obtida é 72,2% para PACo@Cys e 88,8% para PACoM@Cys, mostrando que os nanoadsorventes magnéticos elaborados mostram resultados promissores no ramo das nanotecnologias ambientais quando aplicados a soluções aquosas e utilizando separação química magneticamente assistida.

Futuramente, pode-se testar a funcionalização das nanopartículas precursoras com outros métodos visando um aumento da capacidade adsortiva. Testes de avaliação da interferência de outros íons competitivos podem ser realizados, bem como avaliação de parâmetros termodinâmicos de adsorção. A capacidade adsortiva pode ser verificada em efluentes simulados e reais.

Os nanomateriais elaborados apresentam um potencial para serem utilizados como adsorventes para remoção de chumbo da água.

7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BENETTI, A.; BIDONE, F. Hidrologia - ciência e aplicação (Tucci, C. E. M.) 849– 875 (UFRGS Editora, 2007).
2. DABROWKI, A. Adsorption — from theory to practice. Adv. **Colloid Interface Sci.** 93, 135–224 (2001).
3. GRANADOS-CORREA, F.; SERRANO-GOMEZ, J. Removal of chromium hexavalent ions from aqueous solution by retention onto Iron phosphate. **J. Chil. Chem. Soc.** 55, 312–316 (2010).
4. NAIYA, T. K.; BHATTACHARYA, A. K.; DAS, K. S. Adsorption of Cd(II) and Pb(II) from aqueous solutions on activated alumina. **Journal of Colloid and Interface Science** 333, 14–26 (2009).
5. NRIAGU, J.O.; PACYNA, J.M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. **Nature** 333, 134–139 (1988).
6. KARAMI, H. Heavy Metal Removal from water by magnetite nanorods. **Chemical Engineering Journal** 219, 209–216 (2013).
7. ELOUEARA, Z. et al. Heavy metal removal from aqueous solutions by activated phosphate rock. **Journal of Hazardous Materials** 156, 412–420, (2008).
8. WANG, X. S.; ZHU, L.; LU, H. J. Surface Chemical Properties and Adsorption of Cu (II) on Nanoscale Magnetite in Aqueous Solutions. **Desalination** 276, 154–160 (2011).
9. MOREIRA, F. R.; MOREIRA, J. C. A Importância da análise de especiação do chumbo em plasma para a avaliação dos riscos à saúde. **Quim. Nova** 27, 251-260, (2004).
10. AHMED, M. A. et al. Magnetite-hematite nanoparticles prepared by green methods for heavy metal ions removal from water. **Materials Science & Engineering B** 178, 744-751 (2013).
11. GÜNAY, A.; ARSLANKAYA, E.; TOSUN, I. Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: adsorption equilibrium and kinetics. **Journal of Hazardous Materials** 146, 362-371 (2007)

12. BÉE, A. et al. Magnetic alginate beads for Pb(II) ions removal from wastewater. **Journal of Colloid And Interface Science** 362, 486-492 (2011)
13. Constituição Federal de 1988.
at<http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/constituicao/constituicaocompilado.htm>
14. República, P. da, Civil, C. & Jurídicos, S. para A. LEI Nº 9.605, DE 12 DE FEVEREIRO DE 1998. (1998).
at <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/LEIS/L9605.htm>
15. República, P. da, Civil, C. & Jurídicos, S. para A. LEI Nº 9.433, DE 8 DE JANEIRO DE 1997. (1997).
16. Resolução nº 430, DE 13 de maio de 2011. (2011).
at<<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/res43011.pdf>>
17. TAN, Y.; CHEN, M.; HAO, Y. High efficient removal of Pb(II) by amino-funcionalized Fe₃O₄ magnetic nano-particles. **Chemical Engineering Journal** 191, 104-111 (2012).
18. AWWARD, A. M.; FARHAN, A. M. Equilibrium, kinetic and thermodynamics of biosorption of lead(II) copper(II) and cadmium (II) ions from aqueous solutions onto olive leaves powder. **American Journal of Chemistry** 2(4), 238-244 (2012).
19. MANAWI, Y. et al. Enhancing lead removal from water by complex-assisted filtration with acacia gum. **Chemical Engineering Journal** 352, 828–836 (2018).
20. NASSAR, N. N. Rapid removal and recovery of Pb(II) from wastewater by magnetic nanoadsorbents. **Journal of Hazardous Materials** 184, 538–546 (2010).
21. CAMPOS, A. F. C. et al. Core-Shell Bimagnetic Nanoadsorbents for Hexavalent Chromium Removal from Aqueous Solutions. **Journal of Hazardous Materials** 362, 82–91 (2019).
22. YANG, J.; YIN, X. CoFe₂O₄@MIL-100(Fe) hybrid magnetic nanoparticles exhibit fast and selective adsorption of arsenic with high adsorption capacity. **Scientific Reports** 7, 40955 (2017).
23. REBODOS, R. L.; VIKESLAND, P. J. Effects of oxidation on the magnetization of nanoparticulate magnetite. **Langmuir** 26(22), 16745–16753 (2010).

24. CAMPOS, A. F. C. et al. Removal of direct yellow 12 from water using CTAB-coated core-shell bimagnetic nanoadsorbents. **Journal of Environmental Chemical Engineering** 7, 10303(2019).
25. SANGEETHA, J.; PHILIP, J. Synthesis, characterization and antimicrobial property of Fe₃O₄-Cys-HNQ nanocomplex, with l-cysteine molecule as a linker. **RSC Advances** 3, 8047–8057 (2013).
26. GILES, N. M. ET AL. Metal and redox modulation of cysteine protein function. **Chemistry & Biology** 10, 677–693 (2003).
27. SHRIVER, D. F.; ATKINS, P.W. Química inorgânica. 2 ed. (Bookman, 2003).
28. LEE, J. D. Química inorgânica não tão concisa. Tradução da 5. ed. (Blucher, 2003).
29. VOGEL, A. I. Química analítica qualitativa. Tradução da 5. ed. (Mestre Jou, 1981).
30. SILVA, B. C. E.; TEIXEIRA, J. A. A. B. **Chumbo**. DNPM (2017). Disponível em: <www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/o-ultras-publicacoes-1/4-2-chumbo/view>. Acesso em 24 jan. 2020.
31. DELILE, H. et. al. Lead in ancient rome's city waters. **PNAS Early Edition** (2014).
32. SHARMA, P. R. et. al. Lead removal from water using carboxycellulose nanofibers prepared by nitro-oxidation method. **Cellulose** 25, 1961–1973 (2018).
33. GERÇEL, O.; GERÇEL, H. F. Adsorption of Lead(II) ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from biomass plant material of euphorbia rigida. **Chemical Engineering Journal** 133, 289 – 287 (2007).
34. TUNALI, S. et al. Equilibrium and kinetics of biosorption of Lead(II) from aqueous. **Separation and Purification Technology** 47, 105–112 (2006).
35. OMS. **Lead Poisoning and Health**. (2019). Disponível em: <<https://www.who.int/en/news-room/fact-sheets/detail/lead-poisoning-and-health>>. Acesso em 24 jan. 2020.
36. MEHDIPOUR, S.; VATANPOUR, V.; KARIMINIA, H. Influence of ion interaction on lead removal by a polyamide nanofiltration membrane. **Desalination** 362, 84–92 (2015).
37. WEN, X. et al. Novel biosorbent prepared by immobilized bacillus licheniformis for lead removal from wastewater. **Chemosphere** 200, 173 – 179 (2018).

38. HUANG, D. et al. Degradation of Lead-Contaminated Lignocellulosic Waste by Phanerochaete Chrysosporium and the Reduction of Lead Toxicity. *Environ. Sci. Technol.* 42, 4946 – 4951 (2008).
39. Institute for Health Metrics and Evaluation - IHME. **GBD Compare**. Seattle, WA: IHME, University of Washington (2017). Disponível em: <<https://vizhub.healthdata.org/gbd-compare/>> . Acesso em 24 jan. 2020.
40. JIA, K. et al. Impregnating titanium phosphate nanoparticles onto a porous cation exchanger for enhanced lead removal from waters. *Journal of Colloid and Interface Science* 331, 453–457 (2009).
41. RAHIMI, S. et al. Iron oxide/hydroxide (α,γ -FeOOH) nanoparticles as high potential adsorbents for lead removal from polluted aquatic media. *Journal of industrial and Engineering Chemistry* 23, 33–43 (2015).
42. RAHIMI, S. et al. Optimization of lead removal from aqueous solution using goethite/chitosan nanocomposite by response surface methodology. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 484, 216–225 (2015).
43. ZHANG, P. et al. Ultrahigh removal performance of lead from wastewater by tricalcium aluminate via precipitation combining flocculation with amorphous aluminum. *Journal of Cleaner Production* 246, 118728 (2020).
44. LALMI, A. et al. Removal of lead from polluted waters using ion exchange resin with $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ for elution. *Hydrometallurgy*. 178, 287–293 (2018).
45. BAKALÁR, T.; BÚGEL, M.; GAJDOŠOVÁ, L. Heavy metal removal using reverse osmosis. *Ročník*. 14, 250-253 (2009).
46. AMRANE, C.; BOUHIDEL, K. E. Integrated diffusion dialysis precipitation – Cementation for selective recovery of leaching chemicals and metal values from electroplating sludge. *Hydrometallurgy* 177, 34-40 (2018).
47. AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Quím. Nova* 25 (2002).
48. AMBASHTA, R. D.; SILLANPÄÄ, A. Water purification using magnetic assistance: A review. *J. Hazard. Mater* 180, 38–49 (2010).
49. PALIULIS, D. Adsorptive removal of Pb^{2+} ions from aqueous solutions by peat. *Pol. J. Environ. Stud* 24, 1213-1218 (2015).

50. SHENGXIA, D. et al, Effective removal of Pb(II) using magnetic $\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$ micro-particles as the adsorbent: Synthesis and study on the kinetic and thermodynamic behaviors for its adsorption. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects** 469, 211-223 (2015).
51. BOAMAH, P. O. et al. Lead removal onto cross-linked low molecular weight chitosanpyruvic acid derivatives. **Carbohydrate Polymers** 110, 518–527 (2014).
52. RAY, P. Z.; SHIPLEY, H. J. Inorganic nano-adsorbents for the removal of heavy metals and arsenic: a review. **RSC Adv.** 5, 29885–29907 2015.
53. YU, Y. et al. Yttrium-doped iron oxide magnetic adsorbent for enhancement in arsenic removal and ease in separation after applications. **Journal of Colloid and Interface Science** 521, 252–260 (2018).
54. MITTAL, H.; MISHR, S.B. Gum ghatti and Fe_3O_4 magnetic nanoparticles based nanocomposites for the effective adsorption of rhodamine B. **Carbohydrate Polymers** 101, 1255– 1264 (2014).
55. ZHOU, Y. T. et al. Removal of Cu^{2+} from aqueous solution by chitosan-coated magnetic nanoparticles modified with α -ketoglutaric acid. **Journal of Colloid and Interface Science** 330, 29–37 (2009).
56. RAJPUT, S.; PITTMAN, C.U.; MOHAN, D. Magnetic magnetite (Fe_3O_4) nanoparticle synthesis and applications for lead (Pb^{2+}) and chromium (Cr^{6+}) removal from water. **J. Colloid Interface Sci** 468, 334–346M (2016).
57. TAN, K.B. et al Adsorption of dyes by nanomaterials: recent developments and adsorption mechanisms. **Sep. Purif. Technol.** 150, 229–242 (2015).
58. UL-ISLAM, M. et al. Current advancements of magnetic nanoparticles in adsorption and degradation of organic pollutants. **Environ Sci Pollut Res** 24, 12713–12722 (2017).
59. FAN, F. L. et al. Rapid removal of uranium from aqueous solutions using magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ composite particles. **J Environ Radioactiv** 106, 40–46 (2012).
60. SAIZ, J.; BRINGAS, E.; ORTIZ, I. Functionalized magnetic nanoparticles as new adsorption materials for arsenic removal from polluted Waters. **J Chem Technol Biotechnol** 89, 909–918 (2014).

61. WU, Z. Y. et al. Double-perovskite magnetic $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ nanoparticles for adsorption of bovine sérum albumin applications. **Nanoscale Research Letters** 8, 207 (2013).
62. CHENGTAO, J. et al. $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles and their magnetic properties and adsorption of bovine serum albumin. **Powder Technology** 211, 90–94 (2011).
63. ZHANG Y. et al. Composition and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles prepared by the co-precipitation method. **J. Magn. Magn. Mater.** 322, 3470–3475 (2010).
64. WANG, L. K.; HUNG, Y.-T.; SHAMMAS, N.K. **Handbook of Advanced Industrial and Hazardous Wastes Treatment**, Boca Raton, New York, (CRC Press, Taylor & Fancis Group, 2010).
65. MATTILA, P. et al. Scalable synthesis and functionalization of cobalt nanoparticles for versatile magnetic separation and metal adsorption. **J Nanopart Res** 16, 2606 (2014).
66. ALOMAR, M. K. et al. Lead removal from water by choline chloride based deep eutectic solvents functionalized carbon nanotubes. **Journal of Molecular Liquids** 222, 883–894 (2016).
67. VAZQUEZ-OLMOS, A. R. et al. Mechano-synthesis of MFe_2O_4 (M = Co, Ni, and Zn) Magnetic Nanoparticles for Pb Removal from Aqueous Solution. **Journal of Nanomaterials** 2016 (2016).
68. CHENG, Z. et al. Synthesis and Characterization of Iron Oxide Nanoparticles and Applications in the Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewater. **International Journal of Photoenergy** 2012 (2012).
69. CULITA, D.C. Effect of surfactante concentration on textural, morphological and magnetic properties of CoFe_2O_4 . Nanoparticles and evaluation of their adsorptive capacity for Pb (II) ions. **Ceramics International** 41(10), 13553-13560 (2015).
70. BAGBI, Y. et al. Lead and Chromium Adsorption from Water using L-Cysteine Functionalized Magnetite (Fe_3O_4) Nanoparticles **Scientific Reports** 7, 7672 (2017).
71. TOURINHO, F. et al. Synthesis and Magnetic Properties of Manganese and Cobalt Ferrite Ferrofluids. **Progr. Colloid Polym. Sci.** 79, 128– 134 (1989).

72. ZHAO, D. et al. Study on Supercritical Hydrothermal Synthesis of CoFe_2O_4 Nanoparticles. **J. of Supercritical Fluids**. 42, 226–233 (2007).
73. AQUINO, R. et al. Size Control of MnFe_2O_4 Nanoparticles in Electric Double Layered Magnetic Fluid Synthesis. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** 252, 23–25 (2002).
74. SOUZA, M. H. et al. New Electric Double-Layered Magnetic Fluids Based on Copper, Nickel, and Zinc Ferrite Nanostructures. **J. Phys. Chem. B** 105, 1168–1175 (2001).
75. TOURINHO, F. A.; FRANCK, R.; MASSART, R. Aqueous Ferrofluids Based on Manganese and Cobalt Ferrites. **J. Mater. Sci.** 25 (7), 3249–3254 (1990).
76. GOMES, J. A. et al. Synthesis of Core–Shell Ferrite Nanoparticles for Ferrofluids: Chemical and Magnetic Analysis. **J. Phys. Chem. C**, 112, 6220–6227 (2008).
77. CAMPOS, A. F. C. et al. Influence of the Spatial Confinement at Nanoscale on the Structural Surface Charging in Magnetic Nanocolloids. **The European Physical Journal E** 36, 42 (2013).
78. MAITY, D.; AGRAWAL, D. Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles Under Oxidizing Environment and Their Stabilization in Aqueous and Non-Aqueous Media. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** 308, 46–55 (2007).
79. GAWANDE, M.B. et al. facile synthesis of cysteine ferrite magnetic nanoparticles for application in multicomponent reactions – a sustainable protocol. **RSC Adv.** 2, 6144–6169 (2012).
80. HAMMOND, C. *The Basics of Crystallography and Diffraction*, 3rd ed., New York (Oxford University Press, 1997).
81. BHATTACHARJEE, S. DLS and zeta potential – What they are and what they are not? **J. Control. Release** 235, 337 (2016).
82. HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. *Princípios de Análise Instrumental*. [S.l.]: (Bookman, 2009).
83. MARKLAND, R. E.; SWEIGART, J. R. *Quantitative Methods: Applications to Managerial Decision Making*. New York: (John Wiley & Sons, 1987).
84. MALATHI, S.; KRISHNAVENI, N.; SUDHA, R. Adsorptive removal of lead(II) from an aqueous solution by chemically modified cottonseed cake. **Res Chem Intermed** 42, 2285–2302 (2016).c

85. CHOWDHURY, Z. Z.; ZAIN, S. M.; RASHID, A. K. Equilibrium Isotherm Modeling, Kinetics and Thermodynamics Study for Removal of Lead from Waste Water. **E-Journal of Chemistry** 8(1), 333-339 (2011).
86. IBRAHIM, H. S. et al. Application of Isotherm and Kinetic Models for the Removal of Lead Ions from Aqueous Solutions. **Journal of Environmental Engineering** 139(3), 349-357 (2013).
87. ASHOUR, R. M. et al. Preparation and characterization of magnetic iron oxide nanoparticles functionalized by L-cysteine: Adsorption and desorption behavior for rare earth metal ions. **Journal of Environmental Chemical Engineering** 4 3114–3121 (2016).
88. COPPOLA, P. et al. Hydrothermal synthesis of mixed zinc–cobalt ferrite nanoparticles: structural and magnetic properties. **J Nanopart Res** 18, 138 (2016).
89. BRONSTEIN, L. M. Influence of Iron Oleate Complex Structure on Iron Oxide Nanoparticle Formation. **Chem. Mater** 19, 3624-3632 (2007).
90. SILVERSTEIN, R.M et al. Identificação espectrométrica de Compostos Orgânicos, 5ª ed., Guanabara Koogan (Faculdade Federal de Alfenas, Minas Gerais, Brasil, 2006).
91. PAVIA, D. L. et al. Introdução a espectroscopia. Trad. 5ª ed. Americana (Cengage do Brasil).
92. MARICKAR, Y. M. F. Problem in analyzing cystine stones using FTIR spectroscopy. **Urol Res** 37, 263–269 (2009).
93. SCHWAMINGER, S. P. et al. Nature of Interactions of Amino Acids with Bare Magnetite Nanoparticles. **Phys. Chem. C** 119, 23032–23041 (2015).
94. Campos, A.F.C. et al. Nanoparticles superficial density of charge in electric double-layered magnetic fluid: A conductimetric and potentiometric approach, **Eur. Phys. J. E.** 6 (2001).
95. Campos, A.F.C. et al. Surface Charge Density Determination in Water Based Magnetic Colloids, **Mater. Res.** 20 (2017).
96. Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **J. Am. Chem. Soc.** 60, 2, 309-319 (1938).

97. LU, H. M.; ZHENG, W. T.; JIANG, Q. Saturation magnetization of ferromagnetic and ferrimagnetic nanocrystals at room temperature. **J. Phys. D: Appl. Phys.** 40, 320–325 (2007).
98. PRABHAKARAN, T. et al. The effect of calcination temperature on the structural and magnetic properties of co-precipitated CoFe_2O_4 nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds** 716, 171e183 (2017).
99. SANGENENI, N. et al. Magnetic properties of superparamagnetic, nanocrystalline cobalt ferrite thin films deposited at low temperature. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** 465, 590–597 (2018).
100. CALLISTER, W. D. *Ciência e engenharia de materiais uma introdução*. 7 ed. (LTC, 1940)
101. RAJENDRAN, M. et al. Magnetic properties of nanocrystalline CoFe_2O_4 powders prepared at room temperature: Variation with crystallite size. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** 232 (1–2), 71–83 (2001).
102. TORRES, T. E. et al. Validity of the Néel-Arrhenius model for highly anisotropic $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ nanoparticles. **Journal of Applied Physics** 118, 183902 (2015).
103. ZHANG, Y. et al. Adsorption of Pb(II) and Hg(II) from aqueous solution using magnetic CoFe_2O_4 -reduced graphene oxide. **Journal of Molecular Liquids** 191, 177–182 (2014).
104. NAIYA, T.K.; BHATTACHARYA, A.K.; DAS, S.K. Adsorption of Pb(II) by Sawdust and Neem Bark from Aqueous Solutions. **Environmental Progress** 27, 3 (2008).
105. YANG, S. Impact of environmental conditions on the sorption behavior of Pb(II) in Na-bentonite suspensions. **Journal of Hazardous Materials** 183, 632–640 (2010).
106. SAEID, A. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *Journal of Colloid and Interface Science* 276 (1, 1), 47-52 (2004).
107. OLU-OWOLABI, B.I.; DIAGBOYA, P. N.; ADEBOWALE, K. O. Evaluation of pyrene sorption-desorption on tropical soils. **Journal of Environmental Management** 137, 1 - 9 (2014).
108. NETHAJI, S.; SIVASAMY, A.; MANDAL, A. B. Adsorption isotherms, kinetics and mechanism for the adsorption of cationic and anionic dyes onto carbonaceous

- particles prepared from *Juglans regia* shell biomass. **Int. J. Environ. Sci. Technol.** 10, 231–242 (2013).
109. FADZIL, F.; IBRAHIM, S.; HANAFIAH, M. A. K. M. Adsorption of lead(II) onto organic acid modified rubber leaf powder: Batch and column studies. **Process Safety and Environmental Protection** 100, 1 – 8 (2016).
110. HUANG, Y.; KELLER, A. A. EDTA functionalized magnetic nanoparticle sorbents for cadmium and lead contaminated water treatment. **Water Research** 80, 159 – 168 (2015).
111. KUMAR, S. et al. Graphene Oxide–MnFe₂O₄ Magnetic Nanohybrids for Efficient Removal of Lead and Arsenic from Water. **ACS applied materials & interfaces** 6(20), 17426 – 36 (2014).