

CARLOS HENRIQUE FERREIRA DE SOUZA

**PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO ÓXIDO DE
FERRO/NANOTUBOS DE CARBONO-ÁCIDO HÚMICO/DIÓXIDO DE
MANGANÊS E AVALIAÇÃO NA REMOÇÃO DE METAIS PESADOS DE
ÁGUAS**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa,
como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em
Agroquímica, para obtenção do título
de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2018

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

S729p
2018

Souza, Carlos Henrique Ferreira de, 1993-

Preparo e caracterização do compósito óxido de ferro/
nanotubos de carbono-ácido húmico/dióxido de manganês e
avaliação na remoção de metais pesados de águas / Carlos
Henrique Ferreira de Souza. – Viçosa, MG, 2018.

xii, 66f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Carlos Roberto Bellato.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 55-66.

1. Materiais nanoestruturados. 2. Nanocompósito. 3. Metais
pesados - Remoção. 4. Água residuais - Purificação. 5. Efluentes.
I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Química.
Programa de Pós-graduação em Agroquímica. II. Título.

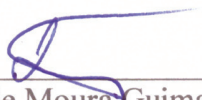
CDD 22. ed. 543

CARLOS HENRIQUE FERREIRA DE SOUZA

**PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO ÓXIDO DE
FERRO/NANOTUBOS DE CARBONO-ÁCIDO HÚMICO/DIÓXIDO DE
MANGANÊS E AVALIAÇÃO NA REMOÇÃO DE METAIS PESADOS DE
ÁGUAS**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa,
como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em
Agroquímica, para obtenção do título
de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 23 de fevereiro de 2018.



Luciano de Moura Guimarães



Antônio Augusto Neves



César Reis



Efraim Lázaro Reis



Carlos Roberto Bellato
(Orientador)

Dedico este trabalho à minha família, em especial aos meus pais Amado dos Santos de Souza e Aurea Maria Alves Ferreira de Souza que nunca mediram esforços para que esta conquista se concretizasse.

“O êxito da vida não se mede pelo caminho que você conquistou, mas sim pelas dificuldades que superou no caminho.”

Abraham Lincoln

AGRADECIMENTOS

A Deus, por todas as bênçãos, proteção e por sempre ser o guia em minha vida.

Aos meus pais pelo amor, carinho, educação e constantes ensinamentos.

Ao meu irmão Allysson pelo companheirismo e amizade.

À minha família, em especial ao meu avô Antônio Alves Ferreira (*in memoriam*), pelos seus ensinamentos, sabedoria e por ser o exemplo de vida para toda nossa família. Sua humildade, alegria e honestidade sempre serão lembradas em nossos corações.

À minha namorada Nathália, pelo amor, companheirismo e por sempre estar ao meu lado me apoiando e ajudando a superar cada obstáculo, caminhando juntos sempre em busca dos nossos sonhos.

Ao professor Carlos Roberto Bellato, pela amizade e orientação deste trabalho.

A todos os professores que fizeram parte desta trajetória e contribuíram para a minha formação acadêmica e profissional.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Química, por proporcionar todas as condições necessárias para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de pesquisa.

Aos amigos(as) de São João Nepomuceno e Viçosa, pela amizade sincera, apoio e incentivo durante todos esses anos de minha vida e trajetória acadêmica.

Aos amigos(as) e colegas do Laboratório de Instrumentação e Química Ambiental (LIQUAM), José Neto, Danilo, Jaderson, Thaís, Gabriel, Daliane, Adriel e Igor, pelo companheirismo no trabalho, amizade, boas conversas e por toda contribuição prestada para a realização deste trabalho. À Alexsandra e ao Rogério pela dedicação e ajuda na realização experimental do projeto.

Enfim, agradeço a todos familiares e amigos, por se alegrarem com essa minha conquista.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	vii
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS.....	x
RESUMO	xi
ABSTRACT	xii
CAPÍTULO 1.....	1
1. INTRODUÇÃO GERAL	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. METAIS E TOXICIDADE	4
2.2. TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS	5
2.3. NANOTUBOS DE CARBONO	6
2.4. ÓXIDO DE FERRO	8
2.5. ÁCIDOS HÚMICOS	9
2.6. DIÓXIDO DE MANGANÊS	10
2.7. ADSORÇÃO	12
2.7.1. <i>Isoterma de Langmuir</i>	13
2.7.2. <i>Isoterma de Freundlich</i>	14
CAPÍTULO 2.....	16
1. INTRODUÇÃO	16
2. MATERIAIS E MÉTODOS	19
2.1. MATERIAIS	19
2.2. MÉTODOS.....	19
2.2.1. <i>Preparo do óxido de ferro</i>	19
2.2.2. <i>Preparo dos nanotubos de carbono magnéticos (Fe/NTC)</i>	19
2.2.3. <i>Síntese do nanocompósito Fe/NTC-AH</i>	19
2.2.4. <i>Formação do compósito Fe/NTC-AH/MnO₂</i>	20
2.2.5. <i>Caracterização</i>	20
2.2.6. <i>Experimentos de adsorção em batelada</i>	21
2.2.7. <i>Dessorção e reutilização</i>	23
2.2.8. <i>Aplicação em efluentes industriais</i>	23
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	25
3.1. CARACTERIZAÇÃO	25
3.1.1. <i>Difração de raios X</i>	25
3.1.2. <i>Espectroscopia de absorção no Infravermelho</i>	26

3.1.3.	<i>Espectroscopia Raman</i>	28
3.1.4.	<i>Análise microscópica, elementar e textural</i>	30
3.2.	OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DO Fe/NTC-AH/MnO ₂	32
3.2.1.	<i>Variação da porcentagem de óxido de ferro</i>	34
3.2.2.	<i>Proporção de Ácido Húmico</i>	35
3.2.3.	<i>Otimização da concentração de KMnO₄</i>	36
3.3.	APLICAÇÃO DO Fe/NTC-AH/MnO ₂ NA ADSORÇÃO DE Cu ²⁺ , Zn ²⁺ E Ni ²⁺ EM SOLUÇÕES AQUOSAS.....	37
3.3.1.	<i>Efeito do pH</i>	37
3.3.2.	<i>Efeito da dose do adsorvente</i>	38
3.3.3.	<i>Efeito do tempo de contato</i>	39
3.3.4.	<i>Cinética de adsorção</i>	40
3.3.5.	<i>Isoterma de adsorção e equilíbrio termodinâmico</i>	43
3.3.6.	<i>Competição de cátions</i>	48
3.3.7.	<i>Dessorção e reutilização</i>	49
3.4.	APLICAÇÃO DO COMPÓSITO Fe/NTC-AH/MnO ₂ NA REMOÇÃO DE METAIS DE EFLUENTES INDUSTRIAIS	52
4.	CONCLUSÕES.....	54
5.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	55

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AF – Ácido fúlvico

AH – Ácido húmico

BET - Brunauer-Emmett-Teller

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

DRX - Difração de raios X

EAA - Espectrometria de absorção atômica com chama

EDS - Do inglês Energy Dispersive Spectroscopy - “Espectroscopia de energia dispersiva”

Fe/NTC - Nanotubos de carbono magnéticos

Fe/NTC-AH - Nanotubos de carbono magnéticos incorporados com ácido húmico

Fe/NTC-AH/MnO₂ - Nanotubos de carbono magnéticos incorporados com ácido húmico e dióxido de manganês formado “in situ”

HN - Humina

IV - Espectroscopia de infravermelho

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

NTC – Nanotubos de carbono de paredes múltiplas

S_{BET} - Área superficial

SH - Substância húmica

UV-Vis - Radiação ultravioleta-visível

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representações de estrutura dos nanotubos de carbono (a) NTC de parede simples, (b) NTC de paredes múltiplas (Ihsanullah et al., 2016).....	8
Figura 2. Modelo de estrutura molecular do ácido húmico (de Melo et al., 2016)...	10
Figura 3. Difrátogramas de raios X das amostras (a) NTC, (b) Fe/NTC, (c) Fe/NTC-AH, (d) Fe/NTC-AH/MnO ₂ , (e) Óxido de ferro, (f) MnO ₂ e (g) AH.	25
Figura 4. Espectros de infravermelho das amostras (a) NTC, (b) Fe/NTC, (c) Fe/NTC-AH, (d) Fe/NTC-AH/MnO ₂ , (e) MnO ₂ e (f) AH.	27
Figura 5. Espectros Raman das amostras (a) NTC, (b) Fe/NTC, (c) Fe/NTC-AH, (d) Fe/NTC-AH/MnO ₂ e (e) AH.....	29
Figura 6. Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras: (A) NTC, (B) Fe/NTC, (C) Fe/NTC-AH e (D) Fe/NTC-AH/MnO ₂ . Espectro EDS da amostra (E) Fe/NTC-AH/MnO ₂	31
Figura 7. Comparação da remoção de Cu ²⁺ pelos diferentes materiais em estudo. Condições experimentais: Concentração inicial de Cu ²⁺ 1,0 mmol L ⁻¹ ; pH 5,0; dose 1,0 g L ⁻¹ ; tempo de contato 20 horas.....	33
Figura 8. Efeito do teor de óxido de ferro na adsorção de Cu, Zn e Ni pelo compósito Fe/NTC-AH/MnO ₂ . Condições experimentais: Concentração inicial dos metais 1,0 mmol L ⁻¹ ; pH 5,0; dose 1,0 g L ⁻¹ ; tempo de contato 20 horas.	34
Figura 9. Efeito da variação da proporção de ácido húmico na adsorção de Cu ²⁺ , Zn ²⁺ e Ni ²⁺ pelo compósito Fe/NTC-AH/MnO ₂ . Condições experimentais: Concentração inicial dos metais 1,0 mmol L ⁻¹ ; pH 5,0; dose 1,0 g L ⁻¹ ; tempo de contato 20 horas.	35
Figura 10. Efeito da concentração de KMnO ₄ na adsorção de Cu ²⁺ , Zn ²⁺ e Ni ²⁺ . Condições experimentais: Concentração inicial dos metais 1,0 mmol L ⁻¹ ; pH 5,0; dose 1,0 g L ⁻¹ ; tempo de contato 20 horas.....	36
Figura 11. (a) Efeito do pH na adsorção de Cu, Zn e Ni pelo compósito Fe/NTC-AH/MnO ₂ . Condições experimentais: Concentração inicial dos metais 1,0 mmol L ⁻¹ ; dose 1,0 g L ⁻¹ ; tempo de contato 20 horas. (b) Medidas de Potencial Zeta.	38
Figura 12. Efeito da dose do adsorvente na adsorção de Cu, Zn e Ni pelo compósito Fe/NTC-AH/MnO ₂ . Condições experimentais: Concentração inicial dos metais 1,0 mmol L ⁻¹ ; pH 5,0; tempo de contato 20 horas.	39

Figura 13. Efeito do tempo de contato na adsorção de Cu, Zn e Ni pelo compósito Fe/NTC-AH/MnO ₂ . Condições experimentais: Concentração inicial dos metais 1,0 mmol L ⁻¹ ; pH 5,0; dose 1,0 g L ⁻¹	40
Figura 14. Cinética de adsorção dos metais Cu ²⁺ , Zn ²⁺ e Ni ²⁺ pelo Fe/NTC-AH/MnO ₂ . (a) Modelo pseudo-primeira ordem; (b) Modelo pseudo-segunda ordem; (c), (d) e (e) Modelo de difusão intrapartícula.	43
Figura 15. Regressão linear dos modelos de isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich para os íons Cu ²⁺ , Zn ²⁺ e Ni ²⁺ nas temperaturas de 25, 30, 35 e 40 °C. (a) Langmuir Cu ²⁺ ; (b) Freundlich Cu ²⁺ ; (c) Langmuir Zn ²⁺ ; (d) Freundlich Zn ²⁺ ; (e) Langmuir Ni ²⁺ e (f) Freundlich Ni ²⁺	45
Figura 16. Avaliação da competição dos íons Cu, Zn e Ni pelos sítios de adsorção do compósito Fe/NTC-AH/MnO ₂ . Condições experimentais: Concentração inicial dos metais 1,0 mmol L ⁻¹ ; pH 5,0; dose 1,0 g L ⁻¹ ; tempo de contato 300 minutos.....	49
Figura 17. Avaliação da dessorção dos cátions Cu ²⁺ , Zn ²⁺ e Ni ²⁺ do Fe/NTC-AH/MnO ₂ utilizando diferentes soluções dessorvedoras. Condições experimentais: Concentração dos eluentes 0,1 mol L ⁻¹ ; volume de 2,5 mL das soluções dessorvedoras em contato com o compósito Fe/NTC-AH/MnO ₂ saturado com os metais; tempo de contato 300 minutos.	51
Figura 18. Eficiência de adsorção dos cátions Cu ²⁺ , Zn ²⁺ e Ni ²⁺ pelo Fe/NTC-AH/MnO ₂ por cinco ciclos consecutivos de adsorção/dessorção. Condições experimentais: Concentração inicial dos metais 1,0 mmol L ⁻¹ ; pH 5,0; dose 1,0 g L ⁻¹ ; tempo de contato em cada ciclo 300 minutos.	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Análise textural e composição química dos diferentes materiais.....	32
Tabela 2. Parâmetros cinéticos para adsorção de Cu, Zn e Ni pelo compósito Fe/NTC-AH/MnO ₂	42
Tabela 3. Parâmetros das isotermas de adsorção obtidos pelos modelos de Langmuir e Freundlich para adsorção de Cu ²⁺ , Zn ²⁺ e Ni ²⁺ pelo compósito Fe/NTC-AH/MnO ₂	46
Tabela 4. Adsorção de metais Cu ²⁺ , Zn ²⁺ e Ni ²⁺ por diversos adsorventes.	47
Tabela 5. Parâmetros termodinâmicos de adsorção de Cu ²⁺ , Zn ²⁺ e Ni ²⁺ pelo compósito Fe/NTC-AH/MnO ₂	48
Tabela 6. Concentração dos metais nas amostras de efluente de galvanoplastia e cloroalcalina antes e após o tratamento com Fe/NTC-AH/MnO ₂	53

RESUMO

SOUZA, Carlos Henrique Ferreira de, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2018. **Preparo e caracterização do compósito óxido de ferro/nanotubos de carbono-ácido húmico/dióxido de manganês e avaliação na remoção de metais pesados de águas.** Orientador: Carlos Roberto Bellato.

O compósito magnético Fe/NTC-AH/MnO₂ foi preparado utilizando nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTC), óxido de ferro (Fe), ácido húmico (AH) e dióxido de manganês (MnO₂) formado “in situ” a partir do KMnO₄. O compósito foi avaliado na adsorção dos metais Cu²⁺, Zn²⁺ e Ni²⁺ de soluções aquosas e na adsorção multicomponente de efluente real de indústria de galvanoplastia e efluente sintético de indústria cloroalcalina. O adsorvente foi caracterizado por Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia no Infravermelho (IV), Espectroscopia Raman, adsorção/dessorção de N₂, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS). A remoção dos metais de soluções aquosas foi avaliada através de experimentos de adsorção em batelada. O pH considerado ideal para adsorção foi o pH 5,0, em que o compósito apresentou a maior porcentagem de remoção dos cátions sem o efeito de precipitação dos metais. Observou-se que em 120 minutos foi atingido o equilíbrio de adsorção para o Cu²⁺ e Zn²⁺ e 300 minutos para o Ni²⁺. A cinética de adsorção dos metais seguiu o modelo de pseudo-segunda ordem. Ajustaram-se isotermas de adsorção aplicando os modelos de Langmuir e Freundlich aos resultados de equilíbrio. A capacidade máxima de adsorção, obtida a partir do modelo de Langmuir, foram de 116,2, 101,0 e 72,3 mg g⁻¹ para Cu, Zn e Ni, respectivamente, na temperatura de 25 °C, dose de 1,0 g L⁻¹ e pH 5,0. A reutilização do adsorvente foi avaliada através da dessorção com soluções de citrato de sódio a 0,1 mol L⁻¹ em sucessivos ciclos de adsorção/dessorção. A eficiência de reutilização do compósito pôde ser comprovada por até cinco ciclos consecutivos de adsorção/dessorção. A aplicação do compósito magnético Fe/NTC-AH/MnO₂ em efluente real de galvanoplastia e efluente sintético de indústria cloroalcalina comprovou a grande aplicabilidade do adsorvente para ser utilizado em tratamento de águas contaminadas por metais pesados.

ABSTRACT

SOUZA, Carlos Henrique Ferreira de, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2018. **Preparation and characterization of iron oxide/carbon nanotubes-humic acid/manganese dioxide composite and evaluation of heavy metals removal from water.** Advisor: Carlos Roberto Bellato.

Fe/MWCNT-HA/MnO₂ magnetic composite was prepared using multi-walled carbon nanotubes (MWCNT), iron oxide (Fe), humic acid (HA) and manganese dioxide (MnO₂) that was formed in situ from KMnO₄. The composite was evaluated in the adsorption of Cu²⁺, Zn²⁺ e Ni²⁺ metals from aqueous solution and in the multicomponent adsorption of real effluent from electroplating industry and synthetic chlor-alkali industry effluent. The adsorbent was characterized by X-ray diffraction (XRD), Infrared Spectroscopy (IR), Raman Spectroscopy, N₂ adsorption/desorption, Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive Spectroscopy (EDS). The metals removal from aqueous solutions were evaluated through batch adsorption experiments. The ideal pH for adsorption was pH 5.0, wherein the composite showed the highest percentage of cations removal without the effect of metals precipitation. It was observed that in 120 minutes the adsorption equilibrium for Cu²⁺ and Zn²⁺ was reached and in 300 minutes the equilibrium was reached for Ni²⁺. The adsorption kinetics of metals followed pseudo-second order model. Adsorptions isotherms were adjusted by applying the Langmuir and Freundlich models to the equilibrium results. The maximum capacity of adsorption, obtained from the Langmuir model, was 116.2, 101.0, and 72.3 mg g⁻¹ for Cu, Zn, and Ni, respectively, in the temperature of 25 °C, a dose of 1,0 g L⁻¹ e pH 5,0. The reuse of the adsorbent was evaluated through the desorption with 0.1 mol L⁻¹ sodium citrate solutions in successive adsorption/desorption cycles. The reuse efficiency of the composite was proved by up to five consecutive cycles of adsorption/desorption. The application of the magnetic composite Fe/MWCNT-HA/MnO₂ in real effluent from electroplating industry and synthetic chlor-alkali industry effluent proved the great applicability of the adsorbent to be used in the treatment of water contaminated by heavy metals.

CAPÍTULO 1

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1. INTRODUÇÃO GERAL

Desde a revolução industrial, a poluição ambiental tornou-se um problema mundial em relação aos países industrializados e países em desenvolvimento (Lu and Astruc, 2018). No processo de desenvolvimento histórico da sociedade humana, a água é um dos recursos mais importantes para a sobrevivência e o desenvolvimento dos seres humanos. No entanto, a contaminação da água tornou-se um grave problema ambiental e tem causado preocupação mundial nos últimos anos, especialmente para vários poluentes como metais pesados, corantes, fármacos e pesticidas que estão entrando em sistemas aquáticos como resultado do rápido crescimento da população mundial, a industrialização, a urbanização não planejada, atividades agrícolas, bem como o uso excessivo de produtos químicos (Zhang et al., 2016).

A rápida industrialização gera grandes volumes de água contaminada por metais pesados o qual ameaça à saúde humana e outros organismos vivos devido à alta toxicidade desses metais mesmo em baixa concentração e bioacumulação por toda cadeia alimentar (Sherlala et al., 2018; Zhang et al., 2016). Os metais pesados, como Cu, Ni, Zn, Cr(VI), Hg, Pb e Cd, são normalmente associados com a toxicidade. Uma maior conscientização dos efeitos de bioacumulação dos metais através da cadeia alimentar levaram a uma demanda para a descontaminação de metais pesados em águas superficiais/subterrâneas e de efluentes industriais (Sankararamakrishnan et al., 2006).

De acordo com o Conselho Nacional do Meio Ambiente - (CONAMA, 2011), órgão vinculado ao Ministério do Meio Ambiente, os níveis máximos permissíveis de Cu^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} e Hg^{2+} , em águas residuárias são de 1,0; 1,0; 2,0; 5,0; 0,2; 0,5 e 0,01 mg L^{-1} , respectivamente.

O rigor das exigências impostas por órgãos de gerenciamento e controle da poluição dos recursos hídricos tem sido crescente, devido à escassez de água prontamente utilizável. A atividade industrial tem contribuído muito para um aumento significativo nas concentrações de íons metálicos em água, representando uma importante fonte de contaminação nos corpos aquáticos, principalmente quando

consideramos que tais íons podem ser disseminados via cadeia alimentar (Fagundes, 2007).

As indústrias de galvanoplastia e cloroalcalina são algumas responsáveis pelo lançamento de metais pesados nos cursos d'água. Para cumprir as exigências ambientais e preservação da qualidade da água é essencial o tratamento das águas contaminadas por estes metais antes de seu descarte. Desse modo surge a necessidade de estudar novos processos para a retirada de metais pesados de águas residuárias (Gautam et al., 2015; Sherlala et al., 2018).

São reportados na literatura uma série de tratamentos que são utilizados para a remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos, tais como a precipitação química, troca iônica, adsorção, filtração por membrana, separação eletroquímica, dentre outros. Porém a adsorção se destaca como um potencial método de tratamento de efluentes contaminados devido a sua alta eficiência, ao seu baixo custo, facilidade de operação e possibilidade de reutilização do adsorvente (Huang et al., 2015; Toledo et al., 2011).

Os nanotubos de carbono (NTC) são uma nova classe de materiais de carbono descoberta por Iijima, 1991 e vem sendo largamente estudado em diversas aplicações como na fabricação de supercondutores, dispositivos ópticos, sensores, dispositivos de armazenamento de energia, células de combustível e catalisadores (Jung et al., 2013). Além destas várias aplicações, os nanotubos de carbono vêm sendo utilizados como substrato no preparo de materiais adsorventes para a remoção de metais pesados (Jung et al., 2013). Os nanotubos de carbono vêm ganhando crescente reconhecimento por suas elevadas capacidades de adsorção, isto é devido principalmente ao seu tamanho extremamente pequeno, distribuição de poros uniforme e grande área de superfície específica (Pillay et al., 2009).

Os ácidos húmicos (AH) são biomacromoléculas de ocorrência natural com uma complexa estrutura macromolecular formado a partir da decomposição de organismos biológicos. O AH exibe um caráter multifuncional que permite a interação com diferentes tipos de espécies químicas. A capacidade de interação dos AHs é principalmente atribuída a grupos funcionais ácidos, sendo os principais deles, os grupos carboxílicos e fenólicos que podem se ligar a íons metálicos através de mecanismos de troca iônica e de formação de complexos (Şenlik et al., 2017). Devido

a estas propriedades, os adsorventes derivados de AH vêm sendo estudados na adsorção de íons metálicos (Anirudhan and Suchithra, 2010; Lin et al., 2011).

A interação entre os nanotubos de carbono com o ácido húmico pode levar a um aumento na taxa de adsorção dos metais pesados, devido ao acréscimo de grupos funcionais no material. No entanto, devido ao tamanho extremamente pequeno dos nanotubos de carbono, após o processo de adsorção torna-se difícil a remoção destes adsorventes do meio aquoso até mesmo com o auxílio de alguns métodos tradicionais de separação, tais como filtração e sedimentação (Hu et al., 2011). Desta forma, a tecnologia magnética é uma solução promissora. Materiais inorgânicos tais como os óxidos de ferro têm sido utilizados como suporte para obtenção de adsorventes magnéticos, que são facilmente removidos da solução aquosa através da aplicação de um campo magnético, o que diminui, naturalmente, o custo e o tempo gastos na recuperação do material adsorvedor (Denkbas et al., 2002; Huang et al., 2015).

Os óxidos metálicos de transição são importantes para o desenvolvimento de novos materiais com funcionalidade e eficiência (Ahmed, 2016). Em particular, o dióxido de manganês (MnO_2) é um dos materiais inorgânicos mais utilizados devido suas propriedades físicas e químicas e ampla área de aplicações como em catálise, troca iônica, biossensores de adsorção molecular e armazenamento de energia (Štengl et al., 2012). O MnO_2 é um dos principais complexantes de metais traços no ambiente, e tem sido extensivamente estudado como um adsorvente eficaz para remover metais pesados da água (Hu et al., 2015).

Neste trabalho foi sintetizado um novo adsorvente formado pelos nanotubos de carbono magnéticos incorporados com ácido húmico e dióxido de manganês formado “in situ” (Fe/NTC-AH/MnO_2). O desempenho do compósito (Fe/NTC-AH/MnO_2) na adsorção dos metais Cu^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+} foi avaliado através de variáveis como efeito do pH, dosagem do adsorvente, tempo de contato e estudo cinético, isothermas de adsorção e equilíbrio termodinâmico, competição de cátions, dessorção e reutilização. O adsorvente desenvolvido também foi aplicado na adsorção multicomponente de efluente real de indústria de galvanoplastia e efluente sintético de indústria cloroalcalina.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Metais e toxicidade

Os metais pesados diferem amplamente em suas propriedades químicas e são largamente utilizados em eletrônica, máquinas e artefatos da vida cotidiana, bem como em aplicações de alta tecnologia. Como resultado, eles são capazes de entrar nos sistemas aquáticos e cadeias alimentares de seres humanos e animais por uma variedade de fontes antropogênicas, bem como da meteorização geoquímica natural do solo e rochas. As principais fontes de contaminação incluem resíduos de mineração, aterro sanitário, águas residuais municipais, escoamento urbano e águas residuais industriais, particularmente das indústrias de galvanoplastia, eletrônicas e de acabamento de metais (Gautam et al., 2015). Os metais pesados tóxicos que geram uma preocupação particular no tratamento das águas residuais industriais, incluem o chumbo, cromo, cádmio, mercúrio, arsênio, níquel, cobre e zinco (Ihsanullah et al., 2016).

O cobre é um elemento essencial necessário para os seres humanos e desempenha um papel vital na síntese enzimática, desenvolvimento ósseo e nos tecidos (Ding et al., 2014). As diferentes formas de cobre são Cu^0 (metal), Cu^+ (íon cuproso) e Cu^{2+} (íon cúprico) em que o íon cúprico é mais tóxico e aparente no ambiente (Awual et al., 2014). Este íon é considerado altamente prejudicial em concentrações mais elevadas, podendo causar efeitos nocivos à saúde humana. Alguns dos efeitos principais causados nos seres humanos por este íon são a perda de cabelo, anemia, danos nos rins e dor de cabeça. A acumulação de cobre pode ocorrer no fígado, cérebro e pâncreas em que esta ocorrência pode levar até à morte do indivíduo (Tang et al., 2014; Zhou et al., 2009).

O cobre também é tóxico para uma variedade de organismos aquáticos, mesmo em concentrações muito baixas. As principais fontes de exposição ao cobre no meio ambiente são as indústrias de mineração, metalurgia, fabricação de produtos químicos, indústrias siderúrgicas, circuitos de impressão, indústrias de galvanoplastia, tintas, fertilizantes, dentre outras (Gao et al., 2013; Mehta et al., 2015).

O zinco desempenha um papel vital na regulação de muitos processos bioquímicos e funções fisiológicas do tecido vivo. No entanto, a presença de zinco em

excesso causa problemas de saúde eminentes, como dor no estômago, inflamação da pele, febre, vômitos e anemia (Fu and Wang, 2011). O zinco é liberado para o ambiente através da remobilização ou arrastamento de sedimentos, atividade agrícola e industrial, intrusão de águas subterrâneas ou de uma combinação dessas fontes (Deliyanni et al., 2007). O zinco é aplicado em atividades industriais como processamento de aço, mineração e combustão de carvão, sendo as principais fontes industriais responsáveis pelo descarte do metal as indústrias de galvanoplastia, indústrias de papel e celulose e indústrias de fabricação de aço e latão (Carolin et al., 2017).

O níquel é um íon tóxico não biodegradável presente em águas residuais. Ele entra naturalmente nos corpos d'água por intemperismo de rochas e solos e através da lixiviação dos minerais. Os sais solúveis de níquel são os principais problemas de contaminação em sistemas aquáticos. As principais fontes industriais de poluição de níquel na água derivam de uma série de processos, tais como fabricação de baterias, produção de ligas, fundição de base de zinco, formulação de tintas e esmalte, indústrias de impressão, refinarias de prata e galvanoplastia, e outras. O grande número de aplicações deste metal leva a diversos problemas ambientais e aos seres humanos. Os efeitos tóxicos do níquel incluem tosse seca, problemas respiratórios, cianose, dor torácica, náuseas e câncer de pulmão (Gautam et al., 2015; Mobasherpour et al., 2012; Yang et al., 2009).

2.2. Tratamento de efluentes industriais

As indústrias que mais utilizam de metais pesados em seus processos são indústrias como a de galvanoplastia, eletrônicas, pilhas e baterias, tintas e pigmentos, cloroalcalina e outras. A galvanoplastia consiste no processo de recobrimento metálico em peças tendo como finalidade aumentar a durabilidade, proteger contra corrosão, aumentar o brilho, melhorar as propriedades superficiais quanto à resistência, etc. O processo de eletrólise utilizando célula de mercúrio na indústria cloroalcalina resume na fabricação de Cl_2 , H_2 e NaOH como produtos principais. O cloro e o hidróxido de sódio são importantes commodities usados em uma ampla gama de aplicações (Garcia-Herrero et al., 2017; Hissler and Probst, 2006; Scarazzato et al., 2017; Zhao et al., 2017). Sabe-se que tais indústrias geram grande volume de efluentes contendo metais

como Cu, Zn, Ni, Cr, Hg, Pb, Cd, Fe, Mn, além de outras substâncias químicas prejudiciais ao ambiente e seres humanos.

Os tratamentos convencionais de águas residuais como a de galvanoplastia são a floculação, precipitação e filtração. No entanto, alguns fatores têm contribuído para o desenvolvimento de novas tecnologias para o tratamento desses efluentes. Esses fatores incluem o crescente rigor das leis ambientais, as questões econômicas relacionadas ao desperdício de matérias-primas e a necessidade de reutilização da água devido a ameaças globais de escassez de água potável (Scarazzato et al., 2017).

O desenvolvimento de processos para remoção de metais de águas engloba a troca iônica, filtração por membrana, osmose reversa, técnicas de tratamento eletroquímico, processos oxidativos avançados e outras. Na maioria dos casos, dois ou mais métodos sempre funcionam de forma sinérgica para a remoção dos metais (Lu and Astruc, 2018). No entanto, esses métodos apresentam algumas desvantagens como remoção incompleta, gasto de energia, produção de lodo tóxico, baixa eficiência, condições de operações sensíveis e alto custo. Para superar essas desvantagens, foram propostos muitas abordagens visando desenvolver métodos mais baratos e mais eficientes para melhorar a qualidade dos efluentes tratados. A maioria deles está baseada no uso de processos de adsorção, visto que a adsorção é uma técnica simples, econômica, fácil de operar, não produz lodo tóxico e apresenta a possibilidade de reutilização da matéria-prima aplicada no processo (Burakov et al., 2018; Wang et al., 2017).

O aumento da utilização de processos que envolvem a adsorção no tratamento de efluentes industriais se dá pelo crescente desenvolvimento de materiais adsorventes com propriedades cada vez mais vantajosas para remoção de metais pesados de águas contaminadas. Alguns compostos como carvão ativado (Bouhamed et al., 2016), quitosana modificada (Salam et al., 2011; Toledo et al., 2014), nanotubos de carbono modificados (Liang et al., 2015; Luo et al., 2013b; Yu et al., 2015), hidróxido duplo lamelar (Toledo et al., 2013), óxido de manganês amorfo (Della Puppa et al., 2013) e muitos outros, apresentaram ser promissores no tratamento de efluentes contaminados por metais pesados.

2.3. Nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono (NTC) foram descobertos e produzidos primeiramente por Sumio Iijima em 1991. A síntese desse material foi realizada através da pirólise do grafite em plasma sob atmosfera de hélio (Iijima, 1991). Desde então os nanotubos de carbono têm atraído enorme atenção à investigação em várias comunidades científicas. Devido às suas características físicas, químicas, elétricas e propriedades estruturais (nanopartículas e grande área específica), o NTC pode inspirar tecnologias inovadoras para lidar com problemas de poluição e a escassez de água (Liu et al., 2013).

O NTC é essencialmente uma folha de grafite que foi enrolado em uma forma tubular. Podem distinguir-se dois tipos de nanotubos dependendo do número de camadas externas sobre a estrutura tubular. Existem os nanotubos de carbono de paredes simples e os de paredes múltiplas (Figura 1). O primeiro é de difícil purificação e são caros, já o segundo são facilmente sintetizados com boa pureza e rendimento além de ser muito mais barato (Pillay et al., 2009).

Devido às suas excelentes propriedades, os nanotubos de carbono têm sido amplamente aplicados em vários domínios, tais como a síntese de materiais compósitos, fabricação de supercondutores, dispositivos de armazenamento de energia, suporte de catalisadores, dispositivos ópticos, sensores e células de combustível (Jung et al., 2013; Schönherr et al., 2017; Steimecke et al., 2015). No que diz respeito ao tratamento de águas, os nanotubos de carbono, também têm sido utilizados como adsorventes para a remoção de metais pesados, matéria orgânica natural, fármacos e produtos para cuidados pessoais, e desreguladores endócrinos. O tamanho de suas partículas (escala nano) fornece uma área de superfície elevada, conduzindo assim a uma maior capacidade de adsorção e propriedades elétricas únicas. Estas características permitiram que os nanotubos de carbono se tornassem atraente como adsorvente (Jung et al., 2013).

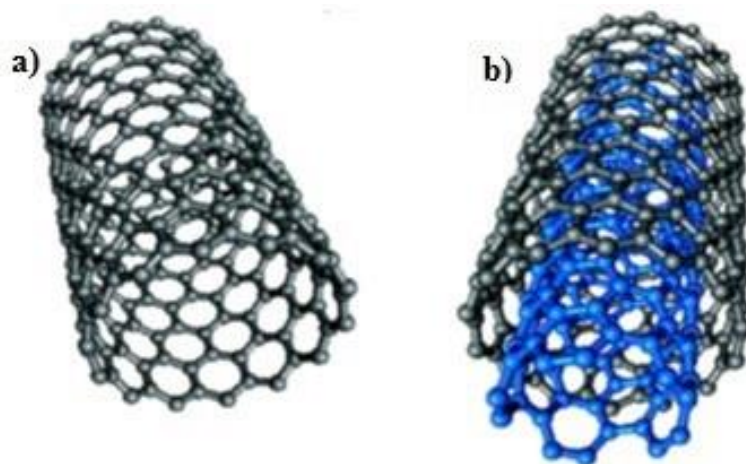


Figura 1. Representações de estrutura dos nanotubos de carbono (a) NTC de parede simples, (b) NTC de paredes múltiplas (Ihsanullah et al., 2016).

A funcionalização dos nanotubos de carbono vem trazendo a possibilidade de síntese de novos materiais com características diversas, como por exemplo, a produção de compósitos e suas aplicações como adsorventes. O procedimento de funcionalização pode ser por meio de ligações covalentes e não covalentes, em que podemos citar a adsorção de metais como Ti, Ni, Pd, Au, Al e Fe nas paredes dos nanotubos (Herbst et al., 2004), nanotubos de carbono modificados com 8-hidroxiquinolina (Kosa et al., 2012), NTC ligado a óxido ferro e hidroxipropil quitosana (Wang et al., 2015), NTC revestido com óxidos de metais (Budimirović et al., 2017; Gupta and Saleh, 2011; Luo et al., 2013a) e outros. A aplicação de nanotubos de carbono para adsorção de metais pesados depende de algumas propriedades como grupos funcionais de superfície, área superficial, densidade de sítios e porosidade (Ihsanullah et al., 2016). Estas características dos nanotubos somadas às condições de pH do sistema, permitem que sejam empregados para adsorção de espécies orgânicas e inorgânicas (Tian et al., 2012).

2.4. Óxido de ferro

Os materiais que utilizam óxido de ferro em sua composição são considerados candidatos valiosos para o desenvolvimento da próxima geração de adsorventes com grande potencial para o tratamento eficiente de águas residuais e efluentes industriais. O óxido de ferro apresenta estabilidade química, baixa toxicidade e excelente capacidade de reutilização; são eficazes em termos de custos; possuem um enorme

potencial para melhorar a capacidade de adsorção pela sua modificação da superfície com grupos funcionais adequados e possuem características magnéticas que podem ser aproveitadas para um processo de separação (Ianoş et al., 2014).

Segundo a literatura, existem diversos materiais adsorventes que empregam o óxido de ferro em sua composição, tais como, filmes de quitosana ligado a nanomagnetita para adsorção de Cu, Pb, Cd, Ni e Cr(VI) (Lasheen et al., 2016), a deposição de óxido de ferro em nanomateriais a base de carbono como, em folhas de grafeno e em nanotubos de carbono, onde o óxido de ferro age em conjunto com as propriedades estruturais dos nanomateriais elevando a capacidade de adsorção e remoção de metais pesados, dentre outras aplicações (Mehta et al., 2015; Sharma et al., 2015; Tan et al., 2015).

2.5. Ácidos húmicos

As substâncias húmicas (SH) representam a principal parte da matéria orgânica natural presente em solos, águas naturais e sedimentos, sendo resultante da decomposição de resíduos vegetais e animais e do metabolismo microbiano (Canellas et al., 2015; de Melo et al., 2016). Devido a natureza heterogênea e complexa das SHs pouco se sabe sobre sua estrutura química e apresentam-se como moléculas polidifusas com elevada massa molar (Rosa et al., 2000). As SHs são classificadas de acordo com a sua solubilidade e são divididos em três grupos. Por um lado, o ácido húmico (AH) não é solúvel em condições ácidas ($\text{pH} < 2$), mas é solúvel em valores de pH mais elevados, sendo muitas vezes, referido como a fração de maior massa molar. Por outro lado, o ácido fúlvico (AF) é solúvel em água em qualquer condição de pH e por último a fração não solúvel em água a qualquer pH é conhecida como Humina (HN) (Raposo et al., 2016).

O ácido húmico (AH) é uma biomacromolécula de ocorrência natural que possui uma complexa estrutura macromolecular composta de grupos hidrofílicos (por exemplo, carboxila, carbonila, hidroxilas fenólicas, amina, amida, etc.) covalentemente ligados a uma rede hidrofóbica composto de unidades aromáticas, alifáticas e heterocíclicas. Assim, AH exibe um caráter multifuncional que permite que o AH interaja com diferentes tipos de espécies químicas. A capacidade de interação dos AH é principalmente atribuída a grupos funcionais ácidos (isto é, COOH e OH fenólico) que podem se ligar a íons metálicos através de mecanismos de troca iônica e

de formação de complexos (Şenlik et al., 2017). Devido a estas propriedades, os adsorventes derivados de AH foram estudados na adsorção de íons metálicos (Anirudhan and Suchithra, 2010; Lin et al., 2011). A Figura 2 apresenta uma das propostas de estrutura molecular para o ácido húmico.

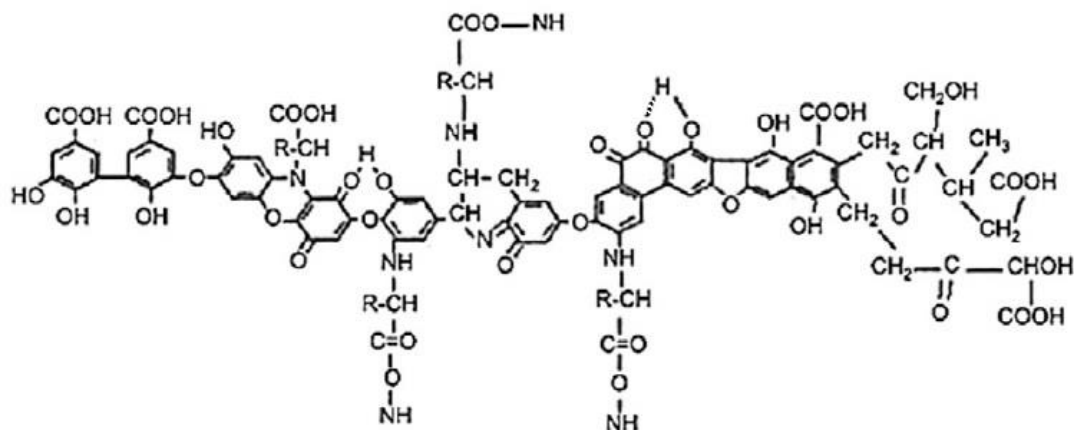


Figura 2. Modelo de estrutura molecular do ácido húmico (de Melo et al., 2016).

Os pesquisadores que lidam com adsorventes derivados de AH geralmente indicam um problema decorrente da solubilidade do AH na água e, portanto, enfatizam uma faixa de aplicação muito limitada para o uso direto do AH sólido como adsorvente. Para superar e minimizar o risco de solubilidade do AH na água e transformá-lo em uma forma menos solúvel, alguns processos como imobilização em substratos foram propostos na literatura (Şenlik et al., 2017). É visto na literatura que a imobilização de AH em diferentes materiais de suporte, como em zeólitas modificada com surfactante (Lin et al., 2011), nanotubos de carbono (Lin et al., 2012; Tian et al., 2012) e nanopartículas de Fe_3O_4 (Liu et al., 2008) foi realizada com sucesso e aumentou significativamente a remoção de metais pesados em águas.

2.6. Dióxido de manganês

Os óxidos metálicos de transição são importantes para o desenvolvimento de novos materiais com funcionalidade e eficiência. Em particular, devido às suas propriedades únicas, os nanomateriais de óxido de metal de transição e seus compósitos têm sido amplamente utilizados em várias pesquisas e aplicações tecnológicas diversificadas. É desejável que a preparação de óxidos metálicos prospere através de técnica simples, eficaz e barata. Os procedimentos de preparação de óxido metálico, no entanto, apresentaram resultados diversos. Usar um método de redução é

uma das rotas comuns para criar nanocristais de óxido de metal. Desde sua descoberta em 1659, o permanganato de potássio tem uma longa história de aplicação em diferentes campos, como catálise, eletroquímica e mecânica. O uso de permanganato de potássio na área de síntese foi conseguido para a preparação de muitas nanoestruturas de óxido de manganês (Ahmed, 2016).

O óxido de manganês (IV) ou dióxido de manganês é um dos materiais inorgânicos mais utilizados devido suas propriedades físicas e químicas e ampla aplicações em catálise, troca iônica, biossensores de adsorção molecular, e armazenamento de energia. O dióxido de manganês é polimórfico, com várias estruturas cristalinas diferentes, como α -MnO₂ (holandita), β -MnO₂ (pirolusita), δ -MnO₂ (birnessita), ϵ -MnO₂ (akhtenskita), γ -MnO₂ (nsutita) e MnO₂ amorfo (Štengl et al., 2012).

Os nanomateriais MnO₂ atraíram um interesse crescente devido à sua importância na pesquisa científica básica e suas potenciais aplicações tecnológicas como catalisadores heterogêneos para a decomposição de ozônio, oxidação de poluentes orgânicos, redução de monóxido de carbono, degradação de corantes e adsorção de metais pesados. Com base no KMnO₄ como precursor de matérias-primas, foram utilizadas muitas tentativas experimentais para sintetizar nanoestruturas MnO₂ com diferentes formas cristalográficas (Ahmed, 2016).

O dióxido de manganês (MnO₂) é um dos principais complexantes de metais traços no ambiente, e tem sido extensivamente estudado como um adsorvente eficaz para remover metais pesados da água (Hu et al., 2015). No entanto não é viável utilizar as nanopartículas de óxidos metálicos diretamente em processos de tratamento de água, pois a sua separação em meio aquoso é dificultada devido ao pequeno tamanho destas partículas (Delavar et al., 2017).

Portanto, os pesquisadores investigaram a impregnação de nanopartículas de dióxido de manganês em uma matriz sólida utilizando o KMnO₄ como precursor para superar essas desvantagens e desenvolver sua aplicação na remoção de metais pesados (Delavar et al., 2017). Foi relatado que o MnO₂ formado “in situ” tem uma alta área superficial e um potencial de adsorção relativamente elevado para as espécies presentes na água do que o MnO₂ pré-formado (Qin et al., 2011). Os nanotubos de carbono são os materiais mais amplamente utilizados para impregnação de MnO₂ a partir do KMnO₄ para adsorção de metais pesados os quais apresentam alta eficiência

de adsorção (Budimirović et al., 2017; Luo et al., 2013b; Salam, 2013; Wang et al., 2007; Yang et al., 2011). Sun et al. (2013) observaram também que a influência do AH sobre a oxidação de fenóis pelo permanganato de potássio foi atribuído principalmente às propriedades redutoras do AH, que melhorou a geração “in situ” do MnO_2 , e foi mais reativo em relação a fenóis a $\text{pH} \leq 7,0$.

2.7. Adsorção

A adsorção é uma operação de transferência de massa, a qual estuda a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos. Uma vez que os componentes adsorvidos, concentram-se sobre a superfície externa, quanto maior for esta superfície externa por unidade de massa sólida, tanto mais favorável será a adsorção. Por isso, geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas. A espécie que se acumula na interface do material é normalmente denominada de adsorvato ou adsorbato; e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula, de adsorvente ou adsorbente (Nascimento et al., 2014).

O mecanismo de adsorção pode ser classificado como físico ou químico, de acordo com a intensidade da interação adsorvente-adsorvato. A maior parte dos processos de separação por adsorção ocorre por adsorção física, a qual envolve forças intermoleculares fracas, que incluem as forças de van der Waals. Já na adsorção química, ou quimiossorção, há a formação de ligações químicas entre o adsorvato e um determinado componente da superfície sólida do adsorvente (Oliveira, 2013).

Basicamente, o mecanismo de adsorção pode ser descrito por três etapas consecutivas: 1) transferência de massa externa (ou filme) de moléculas do soluto, do corpo da solução para a superfície da partícula do adsorvente (o transporte do adsorvato para a superfície externa do adsorvente); 2) difusão para o interior da estrutura da partícula para os sítios de adsorção, e 3) etapa imensuravelmente rápida, onde ocorre a adsorção propriamente dita (adsorção do adsorvato na superfície interna do adsorvente). A terceira etapa não oferece nenhuma resistência ao processo, sendo a transferência de massa e a difusão intrapartícula as etapas determinantes na velocidade de adsorção (Marques Neto, 2010).

Deste modo, em um sistema adsorvato-adsorvente, o conhecimento das propriedades de equilíbrio e de cinética é importante para a determinação das

condições do processo (concentração, temperatura e pressão), do melhor adsorvente e do tempo para saturação e regeneração do adsorvente para cada sistema (Toledo, 2014).

Os fenômenos de adsorção são resultados de uma combinação entre os tipos de forças envolvidas na adsorção física e química. Desta forma, são vários os fatores que influenciam o processo de adsorção como as propriedades do adsorvente e do adsorvato, as condições operacionais, a temperatura do sistema, natureza do solvente e o pH do meio. As características do adsorvente incluem: área superficial, tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material. Por outro lado, a natureza do adsorvato depende da polaridade, do tamanho da molécula, da solubilidade e da acidez ou basicidade. As condições operacionais incluem, principalmente, a temperatura, pH e natureza do solvente (Nascimento et al., 2014).

Dentro do quadro da teoria da adsorção, o equilíbrio de adsorção e sua descrição matemática é de grande relevância. O conhecimento dos dados de equilíbrio de adsorção fornece a base para avaliar os processos de adsorção. Informações sobre o equilíbrio em um sistema adsorvente/adsorvato é necessário, por exemplo, para selecionar um adsorvente apropriado e projetar a aplicação deste adsorvente em escala industrial, seja por fluxo contínuo ou em batelada. A condição de equilíbrio em um sistema depende das forças de interações entre o adsorvente e o adsorvato e é significativamente afetado pelas propriedades do adsorvente e do adsorvato, mas também pelas propriedades da solução aquosa (Worch, 2012).

Os equilíbrios são baseados em isotermas de adsorção. Cada estado de equilíbrio de adsorção é definido unicamente pelas variáveis concentração do adsorvato, quantidade adsorvida e temperatura. A dependência da quantidade adsorvida na concentração de equilíbrio é determinado experimentalmente a temperatura constante, e os dados medidos são posteriormente descritos por uma equação de isoterma apropriada (Worch, 2012).

2.7.1. Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é o modelo mais amplamente utilizado para descrever o processo de adsorção. Foi desenvolvido para o caso de um adsorvato que pode adsorver e dessorver a partir de um local de superfície disponível. O modelo de

Langmuir assume que a superfície tem um número fixo de sítios de adsorção que são energeticamente equivalentes. É assumido que a adsorção ocorre em monocamada na superfície do adsorvente e que as espécies a serem adsorvidas se ligam reversivelmente aos sítios ativos da superfície do adsorvente (Epstein et al., 2015).

A equação de Langmuir pode ser expressa como:

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

Ou em sua forma linearizada como (Han et al., 2017):

$$\frac{q_e}{C_e} = \frac{1}{K_L q_{\max}} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (2)$$

Onde q_e é a quantidade adsorvida no estado de equilíbrio (mmol g^{-1}), C_e é a concentração no equilíbrio (mmol L^{-1}), $q_{\max}$ é a capacidade máxima de adsorção e b é a constante de Langmuir relacionada para a energia de adsorção; $q_{\max}$ e K_L pode ser calculado através da regressão não linear da equação 2, plotando-se C_e versus q_e .

A influência da forma isotérmica de adsorção pode ser discutida para examinar se a adsorção é favorável em termos de uma constante adimensional (R_L), referido como fator de separação ou parâmetro de equilíbrio. A definição de R_L é dada pela seguinte relação:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (3)$$

Onde C_0 é a concentração inicial (mmol L^{-1}) e K_L é a constante de Langmuir. Os valores de R_L indica uma adsorção favorável ($0 < R_L < 1$), desfavorável ($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$), ou irreversível ($R_L = 0$) (Dehghani et al., 2015). Além disso, o menor valor de R_L indica maior afinidade entre o adsorvato e o adsorvente (Wang et al., 2017).

2.7.2. Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich é aplicado para um processo em multicamada (superfícies heterogêneas) em que a quantidade de soluto adsorvida por unidade de massa do adsorvente aumenta gradualmente. A isoterma de Freundlich está representada na equação a seguir (Chung et al., 2015):

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

Ou em sua forma linearizada como (Han et al., 2017):

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

Onde K_F é a constante de Freundlich, referente à capacidade da adsorção; n é a constante relacionada à intensidade de adsorção (adimensional). As constantes K_F e n são características de cada sistema. A adsorção é favorável quando $1 < n < 10$, ou seja, o valor de $1/n$ menor que 1 (Oliveira, 2013).

CAPÍTULO 2

PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO ÓXIDO DE FERRO/NANOTUBOS DE CARBONO-ÁCIDO HÚMICO/DIÓXIDO DE MANGANÊS E AVALIAÇÃO NA REMOÇÃO DE METAIS PESADOS DE ÁGUAS

1. INTRODUÇÃO

Os níveis crescentes de metais pesados no meio ambiente representam uma séria ameaça para a saúde humana, recursos vivos e sistemas ecológicos. As espécies móveis e solúveis de metais pesados não são biodegradáveis e tendem a se acumular em organismos vivos, causando várias doenças e distúrbios (Bouhamed et al., 2016).

As atividades industriais, como galvanoplastia, mineração, refinaria, dentre outras, contribuem com descarte significativo de íons de metais pesados para o ambiente. Hoje em dia, os regulamentos que limitam a concentração de metais tóxicos em efluentes industriais está se tornando cada vez mais rigorosos, fazendo com que se desenvolvam tratamentos eficazes para controlar as concentrações de metais tóxicos abaixo dos níveis máximos permitidos pela legislação (Sherlala et al., 2018; Wang et al., 2017).

Várias estratégias foram propostas para a remoção de íons de metais pesados de águas residuais, incluindo precipitação química, troca iônica, adsorção, osmose reversa, eletroquímica e outras. Entre esses métodos, a adsorção foi reconhecida como um método efetivo e econômico para tratar águas residuais contendo metais tóxicos devido à sua simplicidade, eficácia, facilidade de operação e reutilização (Wang et al., 2017; Xiang et al., 2017).

Os nanotubos de carbono (NTC), atraíram atenção significativa na remoção de contaminante de solução aquosa visando a proteção ambiental. Ao contrário de muitos adsorventes, os NTC possuem diferentes propriedades que contribuem para a excelente capacidade de remoção de metais, como a forma fibrosa com alto volume de poros, grande área superficial, densidade de massa leve e superfícies facilmente modificadas. No entanto, as interações intermoleculares fortes entre os tubos podem

levar a formação de agregados, diminuindo a sua área de superfície acessível e dificultando a aplicação dos NTC (Chen et al., 2012; Liang et al., 2015).

Além desta limitação o seu tamanho de partícula extremamente pequeno dificulta à sua separação em meio aquoso (Huang et al., 2015). Visando resolver este problema, a tecnologia de separação magnética tem sido gradualmente atraída pelos olhos de muitos cientistas como uma tecnologia rápida e eficaz para a separação de materiais magnéticos (Gong et al., 2009). Dentro deste contexto um dos materiais mais utilizados no preparo de adsorventes magnéticos são os óxidos de ferro, dentre os quais mais comumente empregados em aplicações em adsorção, é a magnetita, maghemita e a hematita (Mehta et al., 2015).

Os ácidos húmicos (AH) são polímeros naturais formados pela decomposição de organismos biológicos, que tem como principal característica a complexação com cátions metálicos promovendo a sua retenção. Vários sítios ionizáveis são encontrados nessas substâncias, sendo os principais deles, os grupos carboxilato, hidroxil e fenolato os quais permitem que estas substâncias interagem com contaminantes como os íons de metais pesados (Colombo et al., 2007; Tian et al., 2012).

O dióxido de manganês (MnO_2) apresenta alta interação com metais traços em águas, solo, sedimentos e rochas por causa de seu comportamento adsorativo aparentemente dominante. Em comparação com os óxidos de ferro ou alumínio, o MnO_2 possui afinidades mais elevadas e proporciona uma remoção eficiente para muitos metais pesados (Luo et al., 2013a; Yang et al., 2011). Embora as nanopartículas de MnO_2 sejam conhecidas como materiais fortes para a adsorção de íons de metais pesados, não é possível usá-los diretamente em processos de tratamento de água. Isso está relacionado ao pequeno tamanho dos óxidos metálicos que resultam na exigência de um processo adicional pós-tratamento para a separação destas partículas muito pequenas da água (Delavar et al., 2017). Contudo, o revestimento de MnO_2 em superfícies de substratos, como areia e NTCs, usando métodos simples, pode fornecer superfícies efetivas, tornando-se assim materiais comerciais promissores para a remoção de metais de águas residuais (Luo et al., 2013a; Yang et al., 2011).

A introdução de propriedades magnéticas aos nanotubos de carbono de parede múltipla, por meio do óxido de ferro, incorporação da macromolécula de ácido húmico e formação de dióxido de manganês “in situ”, através da oxidação/redução com o NTC e AH, proporciona a formação de um compósito com alta capacidade de adsorção.

Portanto, neste trabalho foi sintetizado um novo adsorvente formado pelos nanotubos de carbono magnéticos incorporados com ácido húmico e dióxido de manganês formado “in situ” (Fe/NTC-AH/MnO₂). O desempenho do compósito (Fe/NTC-AH/MnO₂) na adsorção dos metais Cu²⁺, Zn²⁺ e Ni²⁺ foi avaliado através de variáveis como efeito do pH, dosagem do adsorvente, tempo de contato e estudo cinético, isothermas de adsorção e equilíbrio termodinâmico, competição de cátions, dessorção e reutilização. O adsorvente desenvolvido também foi aplicado na adsorção multicomponente de efluente real de indústria de galvanoplastia e efluente sintético de indústria cloroalcalina.

2. MATERIAIS e MÉTODOS

2.1. Materiais

Os nanotubos de carbono de paredes múltiplas foram obtidos do laboratório de Nanoscopia do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil. Os nanotubos apresentam pureza maior que 93%, diâmetro externo entre 10 e 50 nm e comprimento estimado entre 5 e 30 μm . Os sais $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, KMnO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, HgCl_2 , cádmio metálico e o NaOH foram obtidos da Vetec (Rio de Janeiro - Brasil). O humato de sódio foi obtido da Sigma-Aldrich. Todas as soluções aquosas foram preparadas com os reagentes de grau analítico P.A. com água deionizada produzida pelo sistema Milli-Q[®] (Millipore, Bedford, MA, USA).

2.2. Métodos

2.2.1. Preparo do óxido de ferro

O preparo do óxido de ferro foi realizado conforme descrito por Toledo et al. (2013). Uma solução contendo 1,6 litros de água, 2,0 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 4,8 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ foi aquecida a 70 °C. Em seguida, foi adicionado 120 mL de uma solução de NaOH 5 mol L⁻¹ para ocorrer a precipitação do óxido de ferro. Foram realizados vários ciclos de filtração e lavagem do sólido com água deionizada até pH igual a 7,0 e, em seguida, o material foi seco em estufa a 70 °C por 18 horas.

2.2.2. Preparo dos nanotubos de carbono magnéticos (Fe/NTC)

Inicialmente 250 mg de nanotubos de carbono de paredes múltiplas foram dispersos em 250 mL de água e agitados por 30 minutos. Em seguida foi adicionado o óxido de ferro nas proporções de 1,0; 2,5; 5,0; 10,0 e 15,0% (m/m) em relação à massa dos nanotubos de carbono. Os compósitos obtidos (Fe/NTC) foram mantidos sob agitação por 1 hora, filtrado e seco em estufa à 60 °C.

2.2.3. Síntese do nanocompósito Fe/NTC-AH

Primeiramente 200 mg do ácido húmico foi solubilizada em solução de hidróxido de sódio a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, em seguida o pH da solução foi ajustado para 2,5. Nesta solução foi adicionado os nanotubos de carbono magnéticos (Fe/NTC), previamente preparados, que permaneceu sob agitação constante por 48 h. Após este tempo a mistura foi filtrada e lavada com água Milli-Q e o sólido obtido (Fe/NTC-AH) foi seco em estufa à 60°C . Foram preparadas diferentes proporções entre o Fe/NTC e o AH, sendo as razões mássicas de 1:0,1; 1:0,5; 1:1; 1:2; 1:3; 1:5 e 1:7 entre Fe/NTC:AH.

2.2.4. Formação do compósito Fe/NTC-AH/MnO₂

O compósito Fe/NTC-AH foi funcionalizado com KMnO_4 para se obter o adsorvente Fe/NTC-AH/MnO₂. Adicionou-se 100 mg de Fe/NTC-AH em 5 mL de KMnO_4 mantendo em agitação por 3h na temperatura de 50°C . Após esse tempo o sólido obtido (Fe/NTC-AH/MnO₂) foi filtrado, lavado com água deionizada e seco em estufa à 60°C . As concentrações de KMnO_4 avaliadas na síntese do compósito foram de 0,01; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

2.2.5. Caracterização

As análises de difração de raios X (DRX) foram realizadas em difratômetro de raios X modelo D8 DISCOVER (BRUKER) utilizando radiação $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) e variação angular (2θ) de $5\text{-}70^\circ$.

A Espectroscopia no Infravermelho (IV) foi realizada utilizando o espectrofotômetro infravermelho VARIAN 660-IR com acessório de refletância atenuada PIKE GladiATR. Os espectros foram obtidos, a temperatura ambiente, na região de $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$. As análises foram realizadas em pastilhas de KBr preparadas a partir da mistura das amostras com o KBr previamente seco em estufa. Após homogeneização, a mistura foi prensada em prensa hidráulica para se obter as pastilhas de 0,200 mm de espessura. A proporção das amostras em relação ao KBr foi controlada para cerca de 0,2-0,3% (m/m), uma vez que os nanotubos de carbono podem absorver fortemente a luz na região do infravermelho (Chen et al., 2012).

Os espectros de espalhamento Raman foram obtidos, utilizando o espectrômetro micro Raman InVia da Renishaw, laser de argônio (514,5 nm) e objetiva de 50x. Para

evitar efeitos de aquecimento, as potências utilizadas nos espalhamentos Raman não ultrapassaram 1 mW.

A morfologia dos compósitos foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um microscópio eletrônico da marca JEOL, modelo JSM-6010LA, com filamento de tungstênio, que opera com tensão de aceleração de até 20 kV. O MEV é equipado com um sistema de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) para a análise da composição elementar da amostra.

A área superficial (S_{BET}) e o volume dos poros foram analisados de acordo com as isotermas de adsorção-dessorção com N_2 obtidas pelo analisador NOVA 2200E (Quantachrome Instruments, Boynton Beach, FL, EUA). A área superficial foi estimada pelo método BET (Brunauer, Emmett e Teller) e o tamanho e volume dos poros pelo método NLDFT (modelo baseado na teoria funcional da densidade não local). O potencial zeta dos adsorventes foi medido usando um instrumento Zetasizer Nano ZS nos valores de pH entre 1 e 10.

A determinação da concentração de Fe e Mn no compósito foi feita por digestão em forno de microondas industrial (Milestone, ETHOS). Em frascos de teflon foram adicionados 0,100 g de amostra, 3 mL HNO_3 (65%), 4 mL H_2SO_4 (96%), 4 mL HCl (37%) e 1 mL HF (40%). Posteriormente, as amostras foram submetidas à digestão em duas etapas de aquecimento, sendo a primeira com uma rampa de aquecimento de 15 min até 260 °C e na segunda etapa, manteve-se esta temperatura constante durante 20 min. Em ambas etapas, a potência do forno foi fixada em 1.200 watts. As amostras digeridas foram diluídas e a concentração de ferro e manganês foi determinada por Espectrometria de Absorção Atômica com chama (EAA), modelo 240FS AA, marca Agilent Technologies.

2.2.6. Experimentos de adsorção em batelada

Os experimentos de adsorção dos metais Cu^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+} pelo compósito Fe/NTC-AH/ MnO_2 foi realizado pelo método em batelada. Os estudos visando avaliar o comportamento do material frente à adsorção dos metais englobam diversos parâmetros como o efeito do pH, dosagem do adsorvente, tempo de contato, cinética, isotermas de adsorção, competição iônica, dessorção e reutilização do adsorvente.

Os ensaios foram realizados em banho termostaticado utilizando-se tubos fechados. Todos os experimentos foram realizados em duplicatas e as alíquotas

retiradas foram devidamente diluídas em balões volumétricos. As concentrações dos cátions Cu^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+} foram determinadas por EAA e os valores da capacidade de adsorção q_e (mmol g^{-1}) e da porcentagem de remoção (% R) calculados pelas equações 6 e 7.

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad (6)$$

$$\% R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (7)$$

Onde q_e é capacidade de adsorção (mmol g^{-1}), C_0 (mmol L^{-1}) é a concentração inicial, C_e (mmol L^{-1}) é a concentração no equilíbrio, m é massa do adsorvente (g), V é o volume da solução (L).

O efeito do pH foi estudado utilizando a dosagem de 1 g L^{-1} do compósito, com a concentração inicial das soluções dos cátions Cu^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+} em 1 mmol L^{-1} . As soluções dos metais tiveram o pH ajustado na faixa de 1 a 7 com soluções diluídas de HNO_3 e NaOH . O sistema permaneceu sob agitação constante à 25°C , por um período de 20 horas.

O efeito da dosagem do adsorvente (Fe/NTC-AH/MnO_2) foi avaliado para os valores 0,3; 0,5; 1,0; 1,5 e $2,0 \text{ g L}^{-1}$. A massa do compósito correspondente a cada dose foi mantida sob agitação com 10 mL das soluções dos metais Cu^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+} nas concentrações de 1 mmol L^{-1} , por 20 horas e pH previamente otimizado.

Avaliou-se também o tempo de contato e cinética de adsorção dos cátions Cu^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+} pelo adsorvente Fe/NTC-AH/MnO_2 nas condições de pH e dosagem otimizados. Foram retiradas alíquotas do sobrenadante em diferentes intervalos de tempo (2-480 minutos), sendo determinada a concentração dos cátions metálicos em cada intervalo. Assim, os resultados das concentrações dos metais em função do tempo permitiram avaliar as características cinéticas do processo de adsorção.

Os estudos de isotermas de adsorção foram conduzidos variando-se a temperatura em 25°C , 30°C , 35°C e 40°C . Para cada temperatura avaliada, o adsorvente Fe/NTC-AH/MnO_2 permaneceu sob agitação constante por 20 h com as soluções dos cátions Cu^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+} em diferentes concentrações ($0,5\text{-}10 \text{ mmol L}^{-1}$), mantendo as condições de pH e dosagem ótimos.

A competição dos cátions pelos sítios de adsorção do compósito foi avaliada por meio de soluções binárias e ternária dos metais na concentração de 1 mmol L^{-1} , pH 5

e dose de 1 g L⁻¹. O adsorvente permaneceu em contato com as soluções sob agitação por 20 h na temperatura de 25 °C.

2.2.7. Dessorção e reutilização

A dessorção dos metais Cu²⁺, Zn²⁺ e Ni²⁺ foram avaliadas com soluções dessorvedoras de ácido cítrico, citrato de sódio, NaCl, NaOH e combinação de NaCl com NaOH nas concentrações de 0,1 mol L⁻¹. Os experimentos de dessorção foram realizados com o volume dos eluentes quatro vezes menor que o volume das soluções dos metais empregado na adsorção. Após a escolha do melhor eluente o processo de reutilização do adsorvente Fe/NTC-AH/MnO₂ para adsorção dos cátions metálicos foi estudado por cinco ciclos consecutivos de adsorção/dessorção. O processo de adsorção foi realizado com 10 mg do compósito Fe/NTC-AH/MnO₂ em contato com 10 mL das soluções dos metais a 1 mmol L⁻¹, pH 5 e 4 h de agitação em banho termostatizado. O adsorvente foi separado por magnetização e nele foi adicionado 2,5 mL de citrato de sódio 0,1 mol L⁻¹, permanecendo em agitação por 4h. Os cátions adsorvidos e dessorvidos em cada ciclo foi quantificado por EAA.

2.2.8. Aplicação em efluentes industriais

A eficiência do adsorvente na remoção de metais foi avaliada em amostras de efluente real de indústria de galvanoplastia e efluente sintético de indústria cloroalcalina. As amostras de efluentes de galvanoplastia foram coletadas de indústrias de galvanoplastia na cidade de Ubá e Tocantins – MG. A composição das amostras do efluente sintético de indústria cloroalcalina foi simulado de acordo com Cunha et al. (2016).

A amostra de galvanoplastia foi diluída cerca de 210 vezes para se obter uma concentração final de Cu²⁺ próxima de 1 mmol L⁻¹ (63,5 mg L⁻¹) que foi utilizada nos estudos. Assim, os experimentos de adsorção dos metais em amostras de efluente industrial foi realizado nas condições previamente otimizadas como pH das amostras ajustado para 5, dose 1 g L⁻¹ do compósito Fe/NTC-AH/MnO₂ e agitação por 20 h em banho termostatizado a 25 °C.

A concentração dos metais antes e após o tratamento com o adsorvente foram quantificadas por EAA. A especiação do cromo, foi realizada através de medidas por EAA (Cr total) e espectrofotometria UV-Vis (Cr(VI)) (instrumento marca Agilent,

modelo 8453), empregando a difenilcarbazida como reagente colorimétrico (Marczenko, 1986). O Cr(III) foi determinado pela diferença entre o cromo total e Cr(VI).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização

3.1.1. Difração de raios X

Os difratogramas das amostras em cada etapa da síntese e dos constituintes isolados são mostrados na Figura 3. Os nanotubos de carbono (Figura 3a) apresentaram picos de difração a 2θ em $26,1^\circ$ e $43,9^\circ$ atribuídos à reflexão (0 0 2) e (1 0 0) da estrutura hexagonal de grafite (Gatabi et al., 2016). No difratograma do Fe/NTC (Figura 3b) foi possível observar dois picos em $35,6^\circ$ (3 1 1) e $42,6^\circ$ (4 0 0) referentes ao óxido de ferro adicionado aos nanotubos de carbono como pode ser visto pela Figura 3e. Este óxido de ferro apresenta picos característicos das fases maghemita e magnetita (Gatabi et al., 2016; Huang et al., 2015; Quiñones et al., 2014).

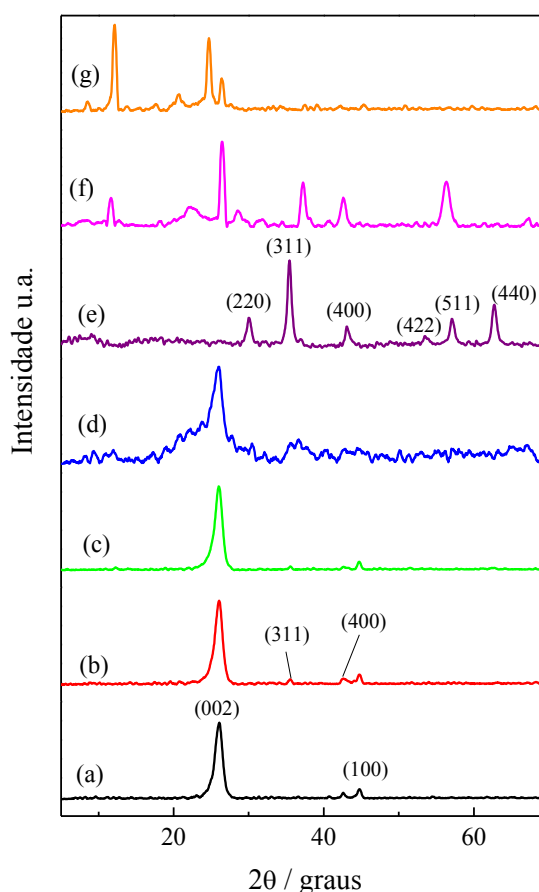


Figura 3. Difratogramas de raios X das amostras (a) NTC, (b) Fe/NTC, (c) Fe/NTC-AH, (d) Fe/NTC-AH/MnO₂, (e) Óxido de ferro, (f) MnO₂ e (g) AH.

O difratograma (c) representa o Fe/NTC-AH, em que não foi observado mudança significativa, pela técnica de difração de raios X, na estrutura dos nanotubos de carbono magnéticos quando se incorpora o ácido húmico. A oxidação do Fe/NTC-AH com KMnO_4 (difratograma (d)) proporcionou a perda da cristalinidade dos NTCs apresentando características amorfas ao compósito como alargamento de pico e deslocamento de linha de base. Este fato se deve a sobreposição de picos originado pela deposição do dióxido de manganês na superfície do compósito, podendo ser observado pelo padrão de difração obtido para o MnO_2 (f).

3.1.2. Espectroscopia de absorção no Infravermelho

Os espectros de absorção no infravermelho na faixa de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} são apresentados na Figura 4. Os espectros (a) NTC e (b) Fe/NTC mostram bandas representadas por um asterisco (*) em torno de 1400 , 1630 e 3440 cm^{-1} devido à vibração da ligação O-H em água absorvida pelo KBr durante o preparo das amostras (Chen et al., 2012). Nestes dois espectros as bandas características dos nanotubos de carbono aparecem em 1180 cm^{-1} e 1580 cm^{-1} atribuído as vibrações das ligações C-C e C=C (Liang et al., 2015). No espectro (b) além das bandas citadas anteriormente há também a absorção em torno de 567 cm^{-1} da ligação Fe-O, indicando que o óxido de ferro se ligou aos nanotubos de carbono (Wang et al., 2015).

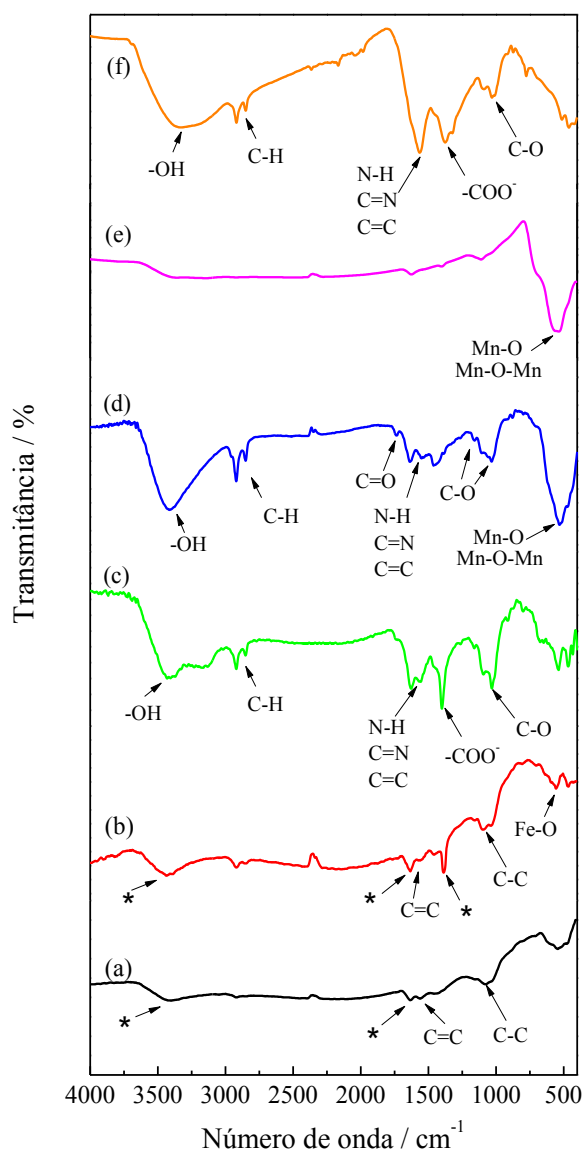


Figura 4. Espectros de infravermelho das amostras (a) NTC, (b) Fe/NTC, (c) Fe/NTC-AH, (d) Fe/NTC-AH/MnO₂, (e) MnO₂ e (f) AH.

No espectro de IV do Fe/NTC-AH (c) observa-se o acréscimo das bandas características do ácido húmico (e) comprovando que houve a interação entre Fe/NTC e AH. O estiramento da ligação OH em $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ é referente a álcoois, fenóis e ácidos carboxílicos, em 1562 cm^{-1} refere-se ao estiramento C=C de anel aromático, deformação N-H de aminoácidos e estiramento C=N, em aproximadamente 2928 cm^{-1} estiramento assimétrico de C-H de alifáticos ($-\text{CH}_2$), em 1390 cm^{-1} deformação O-H, C-H ($-\text{CH}_2$; $-\text{CH}_3$) e estiramento simétrico de $-\text{COO}^-$ e por fim a banda em torno de 1035 cm^{-1} é devido ao estiramento da ligação C-O de álcoois, fenóis e carboidratos (Anirudhan and Suchithra, 2010; Rosa et al., 2000; Wang et al., 2016).

O espectro do compósito final Fe/NTC-AH/MnO₂ (Figura 4d) apresenta além das bandas citadas anteriormente, o aparecimento da banda em 1745 cm⁻¹ referente ao estiramento C=O de ácidos carboxílicos e/ou carbonilas (Li et al., 2017). Adicionalmente uma banda larga foi observada na região de baixa frequência (cerca de 545 cm⁻¹), que é atribuído as vibrações da ligação Mn-O e Mn-O-Mn, com as mesmas características de absorção no infravermelho do MnO₂ puro (Figura 4e) (Yang et al., 2011).

Essas evidências indicam que a oxidação do compósito com KMnO₄, além de aumentar os grupos funcionais do adsorvente há a deposição de MnO₂ gerado no processo de oxirredução.

3.1.3. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman pode fornecer informações úteis sobre defeitos e qualidade estrutural de NTCs durante modificações químicas de superfície como processos de oxidação química ou a introdução de espécies inorgânicas na superfície dos NTCs (Gatabi et al., 2016).

O espectro Raman dos NTCs (Figura 5a) mostraram dois picos característicos em 1344 cm⁻¹ (banda D) e 1573 cm⁻¹ (banda G). O alongamento tangencial no plano das ligações carbono-carbono em folhas de grafeno dá origem à banda G, enquanto que a banda D surge devido a defeitos nas estruturas sp² dos NTCs ou à presença de carbono amorfo (Gupta et al., 2014). As bandas que aparecem em número de onda acima de 2500 cm⁻¹ são referentes aos modos de segunda ordem da banda D (Schönherr et al., 2017).

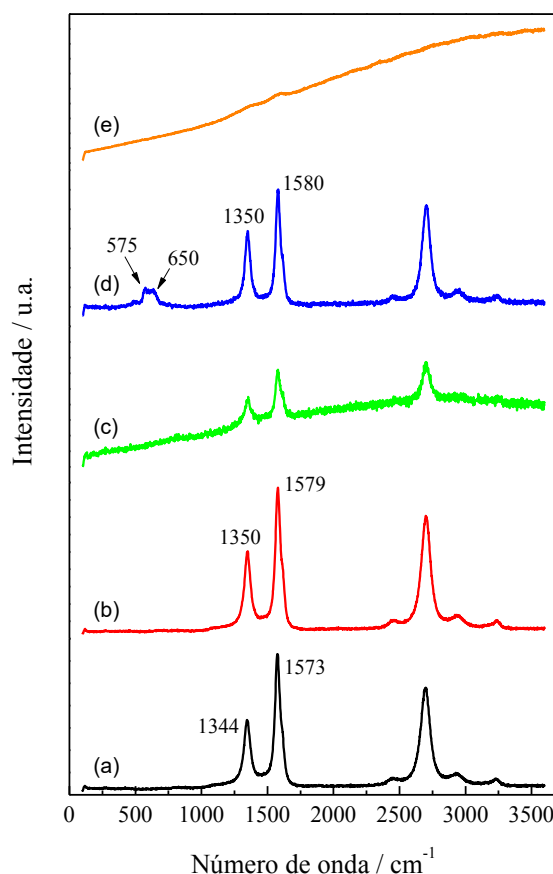


Figura 5. Espectros Raman das amostras (a) NTC, (b) Fe/NTC, (c) Fe/NTC-AH, (d) Fe/NTC-AH/MnO₂ e (e) AH.

A Figura 5b mostra o espectro dos nanotubos de carbono impregnados com óxido de ferro. Neste espectro houve deslocamento das bandas D e G dos nanotubos de carbono para 1350 cm⁻¹ e 1579 cm⁻¹, respectivamente. O deslocamento das bandas D e G, indica que ocorreu transferência de cargas do óxido de ferro para os carbonos dos NTC por meio de ligações químicas (Zhang et al., 2014).

A incorporação do ácido húmico nos nanotubos de carbono magnéticos pode ser observada pela semelhança no perfil do espectro do Fe/NTC-AH (Figura 5c) com o espectro do ácido húmico puro (Figura 5e). O deslocamento da linha de base e a diminuição na intensidade das bandas dos NTCs indicam que o ácido húmico foi impregnado nos nanotubos de carbono.

A oxidação com o KMnO₄ resultou na deposição de MnO₂ no compósito, que foi confirmado pelas duas bandas em torno de 575 e 650 cm⁻¹ no espectro do Fe/NTC-AH/MnO₂ (Figura 5d) (AlOmar et al., 2017).

O grau de funcionalização do compósito pode ser avaliado comparando a razão de intensidade da banda D (I_D) para a banda G (I_G). A relação I_D/I_G foi de 0,53, 0,58, 0,86 e 0,70 para NTC, Fe/NTC, Fe/NTC-AH e Fe/NTC-AH/MnO₂, respectivamente.

O aumento da razão D/G dos NTCs para o Fe/NTC ocorre devido às fortes interações entre os elétrons transferidos da banda de condução do óxido de ferro e os orbitais 2p dos NTCs, diminuindo assim os domínios das ligações sp^2 , podendo causar distorções nas estruturas dos nanotubos (Zhao et al., 2016).

O aumento acentuado da razão D/G do Fe/NTC para o Fe/NTC-AH ocorre, principalmente, pelo aumento da quantidade de carbono amorfo na estrutura dos nanotubos ocasionada devido a impregnação do ácido húmico (Gatabi et al., 2016; Gupta et al., 2014).

Após a funcionalização com KMnO₄ ocorreu uma diminuição na I_D/I_G em relação ao Fe/NTC-AH, esse fato indica que houve uma degradação parcial do AH. No entanto a razão D/G do Fe/NTC-AH/MnO₂ > Fe/NTC demonstra o alto nível de funcionalização covalente na superfície do Fe/NTC-AH/MnO₂ através da adição de grupos funcionais carboxílicos e outros grupos como o dióxido de manganês (AlOmar et al., 2017; Schönherr et al., 2017).

3.1.4. Análise microscópica, elementar e textural

A morfologia da superfície e composição elementar dos NTC, Fe/NTC, Fe/NTC-AH e Fe/NTC-AH/MnO₂ foi estudada através da microscopia eletrônica de varredura equipada com EDS (Figura 6). Observa-se na imagem microscópica dos NTCs (A) os pequenos filamentos da estrutura tubular dos nanotubos de carbono. A presença do óxido de ferro (B) em sua estrutura ocasiona alteração na superfície podendo ser observada pela diminuição na área superficial específica e volume de poro (Tabela 1).

A Figura 6C mostra o recobrimento dos nanotubos de carbono pelo ácido húmico, apresentando uma superfície menos porosa e com menor área superficial como pode ser confirmado pela análise BET (Tabela 1). A funcionalização dos Fe/NTC-AH com KMnO₄ aumentou a área superficial e volume de poro (Tabela 1), assim como é observado a deposição nítida de dióxido de manganês em sua superfície (Figura 6D). Esse aumento na área superficial e volume de poro se dá pela fragmentação da molécula de ácido húmico e pela geração de novos grupos funcionais.

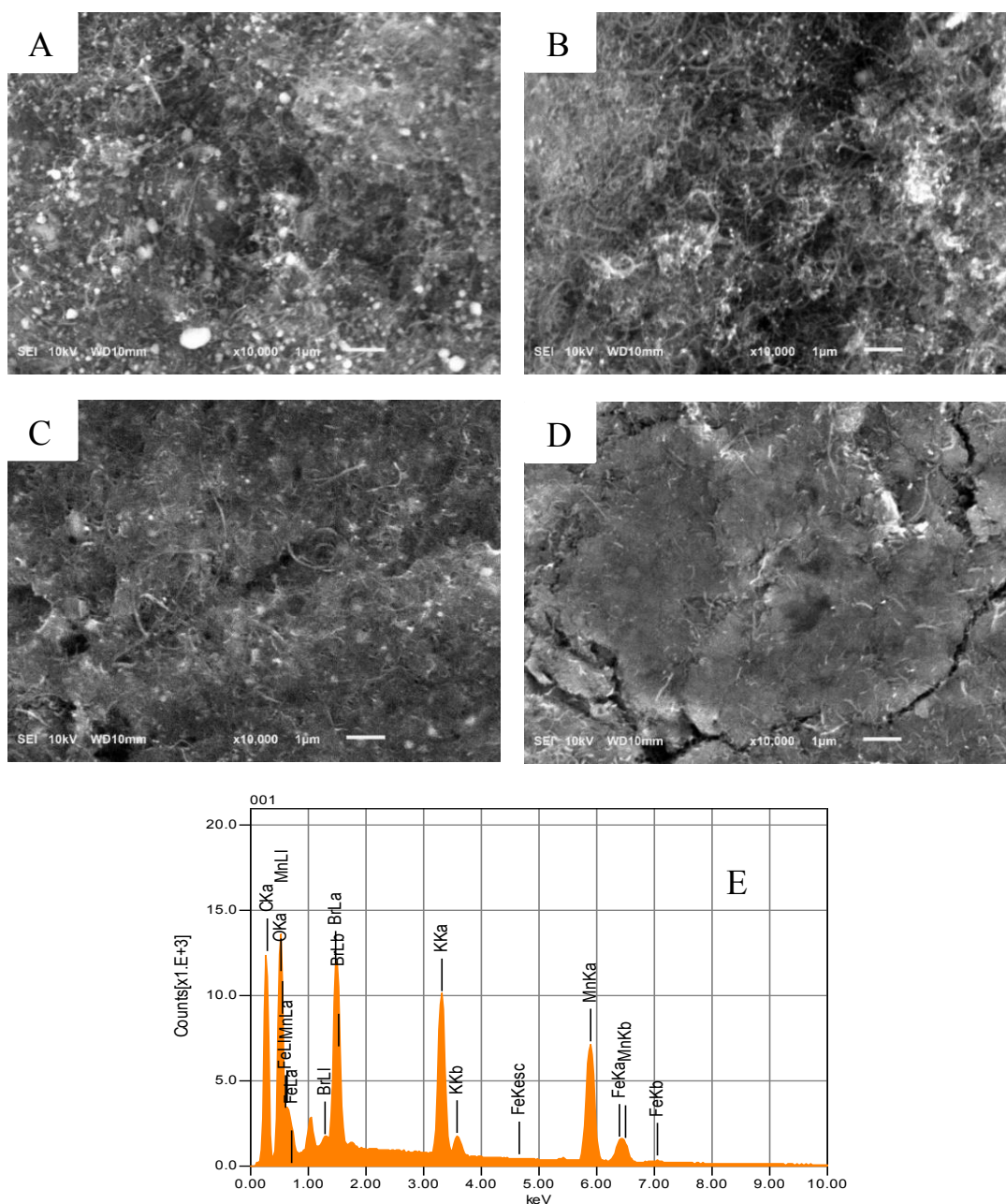


Figura 6. Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras: (A) NTC, (B) Fe/NTC, (C) Fe/NTC-AH e (D) Fe/NTC-AH/MnO₂. Espectro EDS da amostra (E) Fe/NTC-AH/MnO₂.

A composição elementar do Fe/NTC-AH/MnO₂ é mostrada pelo espectro EDS (Figura 6E). Para se realizar a análise por EDS foi necessário o preparo do material em pastilha de KBr para evitar danos ao instrumento, devido às características magnéticas do compósito. Assim os picos referentes a K e Br foram desconsiderados desta análise. A presença de Fe e Mn na estrutura final do compósito pôde ser confirmada pela

análise EDS e quantificada por EAA. Destaca-se o alto teor de oxigênio e de manganês devido à oxidação do material e deposição de MnO_2 .

Tabela 1. Análise textural e composição química dos diferentes materiais.

Materiais	Composição química (% m/m)		Análise Textural	
	Óxido de ferro	MnO_2	$^a\text{S}_{\text{BET}}$ ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volume de poro ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
NTC	---	---	177,8	0,08766
Fe/NTC	4,95	---	135,3	0,06693
Fe/NTC-AH	4,61	---	107,7	0,05271
Fe/NTC-AH/ MnO_2	4,59	33,59	116,7	0,05722

$^a\text{S}_{\text{BET}}$: área superficial específica

3.2. Otimização da síntese do Fe/NTC-AH/ MnO_2

A comparação dos diversos componentes da síntese do Fe/NTC-AH/ MnO_2 foi avaliada afim de se obter a importância de cada material na adsorção de cátions. A Figura 7 mostra a remoção de cobre pelos diferentes materiais nas condições previamente otimizadas. Observa-se que em comparação entre o Fe/NTC e o Fe/NTC-AH a remoção de cobre teve um aumento de 32% devido o acréscimo de grupos funcionais vindo do ácido húmico.

Os nanotubos de carbono magnéticos oxidados com KMnO_4 (Fe/NTC/ MnO_2) apresentaram uma remoção de cobre de 57,13% e quando se realizou a oxidação do compósito na presença do ácido húmico (Fe/NTC-AH/ MnO_2) a remoção de cobre foi de 94,56%. Podemos inferir que o processo de oxirredução na presença do ácido húmico foi mais eficiente, gerando mais grupos funcionais e dióxido de manganês, os quais fizeram com que a remoção do cátion fosse muito maior.

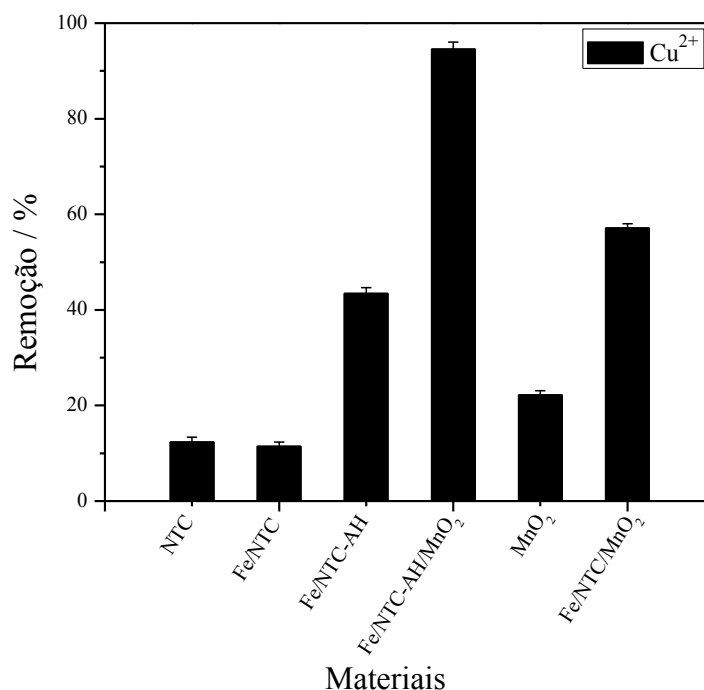
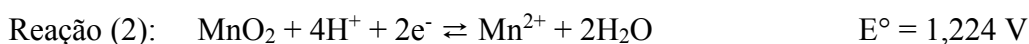


Figura 7. Comparação da remoção de Cu^{2+} pelos diferentes materiais em estudo. Condições experimentais: Concentração inicial de Cu^{2+} $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$; pH 5,0; dose $1,0 \text{ g L}^{-1}$; tempo de contato 20 horas.

A formação do MnO_2 ocorre durante o processo de funcionalização do compósito, em que o KMnO_4 é reduzido a MnO_2 o qual deposita na superfície dos Fe/NTC-AH formando o compósito Fe/NTC-AH/ MnO_2 com alto potencial para adsorção de metais pesados.

Durante o processo de síntese do compósito, o ácido húmico e os nanotubos de carbono atuam como agentes redutores, ou seja, eles reduzem o KMnO_4 e se oxidam formando grupos funcionais hidroxila e carboxila em suas estruturas.

As semi-reações que regem este processo de oxirredução são representadas por:



Quando o KMnO_4 está em excesso a oxirredução tende a ocorrer somente pela reação 1, em que o ácido húmico e os nanotubos de carbono doam os elétrons, reduzindo o MnO_4^- a MnO_2 o qual é depositado no próprio material, como visto pelos espectros Raman e Infravermelho do compósito.

Quando o ácido húmico está em excesso, ele irá reduzir todo o MnO_4^- a MnO_2 (Reação 1), porém como o ácido húmico ainda tem elétrons disponíveis, ele pode

continuar o processo de oxirredução, reduzindo o MnO_2 a Mn^{2+} (Reação 2). A reação 2 não é favorável para a formação do compósito, visto que a medida que o Mn^{2+} é formado ele pode ser adsorvido pelo compósito ocupando assim possíveis sítios de adsorção.

3.2.1. Variação da porcentagem de óxido de ferro

A avaliação da proporção de óxido de ferro nos nanotubos de carbono foi estudada na faixa de 1 a 15 % (m/m), mantendo fixo a proporção de Fe/NTC:AH de 1:1 e oxidação com KMnO_4 0,1 mol L^{-1} . Os resultados obtidos são mostrados na Figura 8, sendo o eixo da ordenada representado como a concentração adsorvida dos metais Cu^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+} e a concentração liberada de Mn^{2+} .

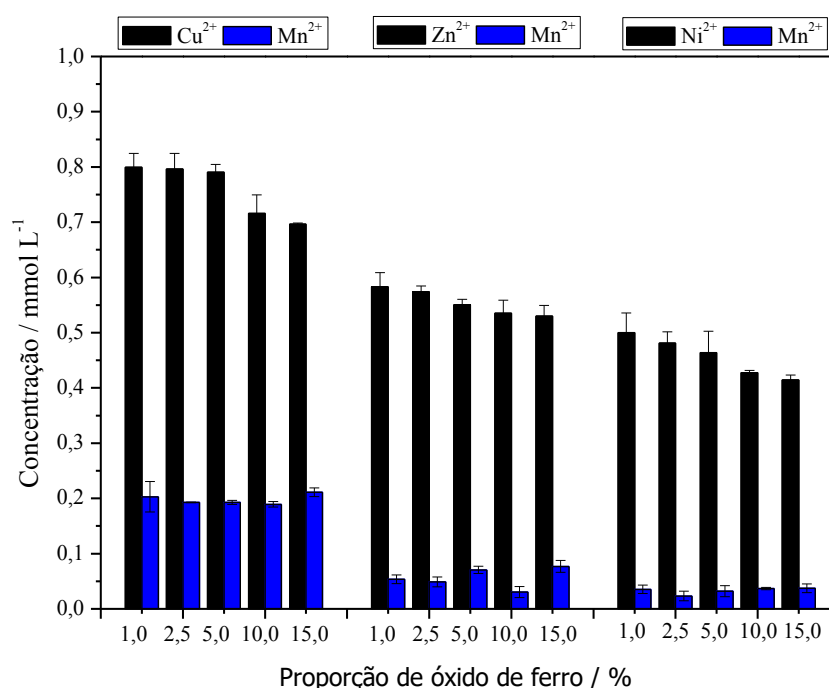


Figura 8. Efeito do teor de óxido de ferro na adsorção de Cu, Zn e Ni pelo compósito Fe/NTC-AH/ MnO_2 . Condições experimentais: Concentração inicial dos metais 1,0 mmol L^{-1} ; pH 5,0; dose 1,0 g L^{-1} ; tempo de contato 20 horas.

Observa-se pela Figura 8 que o aumento na proporção de óxido de ferro ocasiona uma diminuição na adsorção dos metais. Budiman et al. (2016), relataram que o pH_{pcz} do óxido de ferro ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - maghemita) está na faixa de 7,2-9,5. Portanto ao estabelecermos o pH da solução (pH = 5) abaixo do pH_{pcz} do óxido de ferro, a sua superfície estará com predomínio de cargas positivas, fazendo com que haja uma

repulsão dos cátions Cu^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+} em solução e diminuindo assim a adsorção. Com isso a escolha da proporção de óxido de ferro ideal foi a de 5% por ser a quantidade mínima de óxido de ferro a apresentar características magnéticas ao compósito e não interferir significativamente na adsorção.

A liberação do Mn^{2+} em solução advém do processo de síntese do compósito, como explicado anteriormente. Neste caso o ácido húmico estava em excesso e com isso, além da Reação 1 a oxirredução continuou pela Reação 2 em que o Mn^{2+} ficou adsorvido no material e durante o processo de adsorção houve a troca iônica entre o Mn^{2+} e os cátions Cu^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+} .

3.2.2. Proporção de Ácido Húmico

A proporção de ácido húmico no compósito foi avaliado desde a razão 1:0,1 até 1:7 de Fe/NTC:AH e novamente o compósito foi oxidado com solução de KMnO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A Figura 9 mostra que o aumento na proporção do ácido húmico aumenta a adsorção dos metais, até se atingir a proporção de 1:1 em que a adsorção se torna praticamente constante.

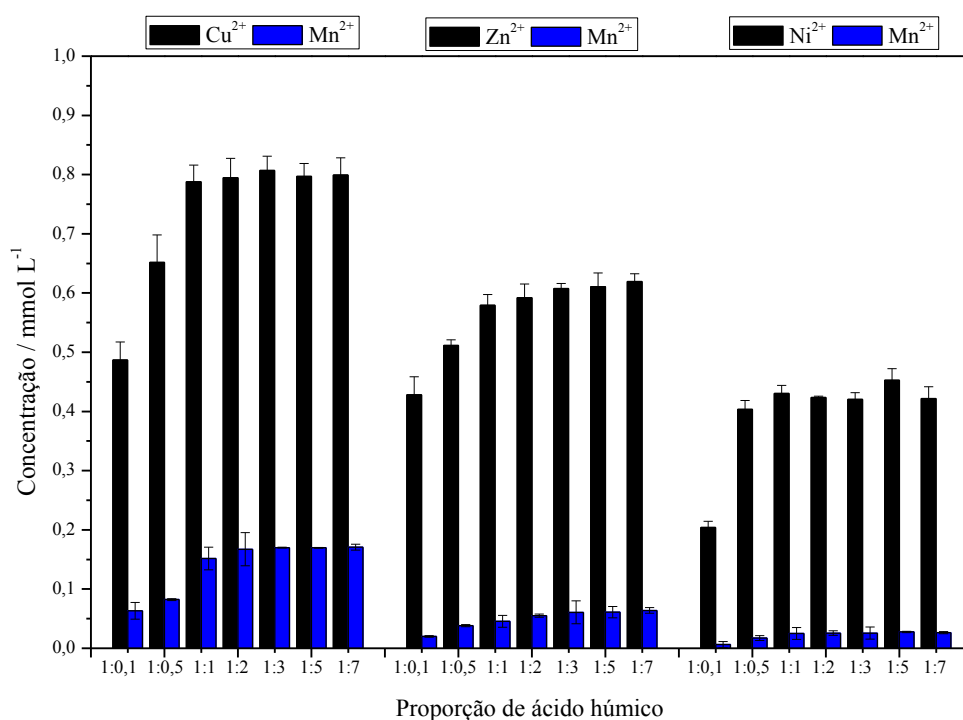


Figura 9. Efeito da variação da proporção de ácido húmico na adsorção de Cu^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+} pelo compósito Fe/NTC-AH/ MnO_2 . Condições experimentais: Concentração inicial dos metais $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$; pH 5,0; dose $1,0 \text{ g L}^{-1}$; tempo de contato 20 horas.

O aumento na adsorção se dá pelo acréscimo de grupos funcionais gerados na oxidação do compósito devido a maior quantidade de ácido húmico impregnado no material. A partir da proporção 1:1 não houve aumento na adsorção, pois atingiu-se o ponto de saturação do Fe/NTC, ou seja, aumentando a quantidade de ácido húmico este não estava sendo mais aderido aos nanotubos de carbono. Portanto a proporção de Fe/NTC:AH de 1:1 foi a escolhida para os próximos estudos.

3.2.3. Otimização da concentração de KMnO_4

O efeito da concentração de KMnO_4 na síntese do compósito Fe/NTC-AH/ MnO_2 foi avaliado variando a concentração de 0,01 a 0,5 mol L^{-1} de KMnO_4 . Observa-se pela Figura 10 que o aumento da concentração de KMnO_4 ocasiona um aumento crescente na adsorção dos metais e uma diminuição gradativa na liberação de Mn^{2+} .

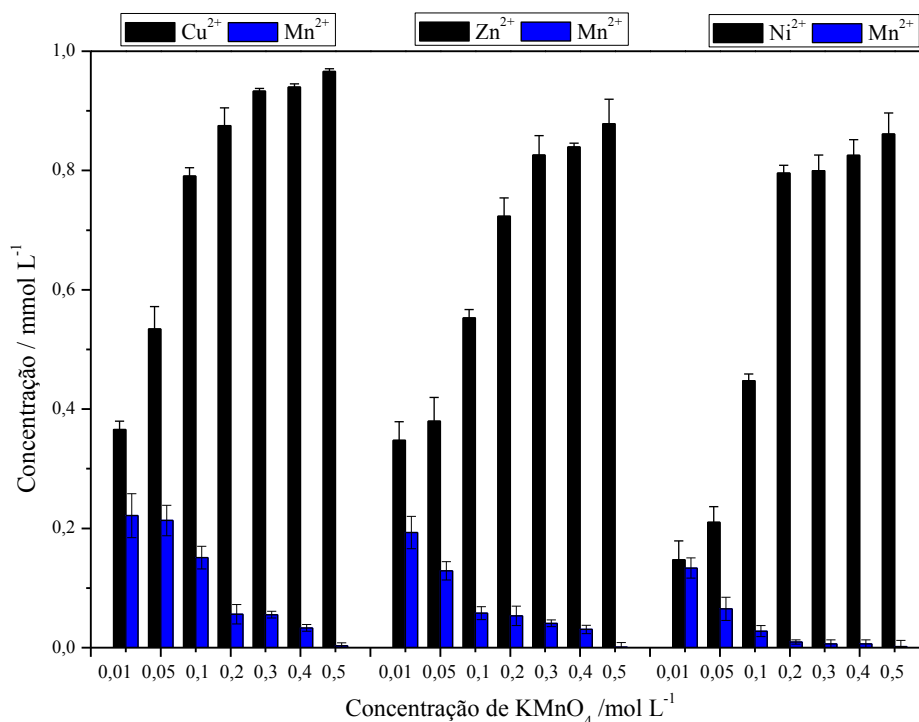


Figura 10. Efeito da concentração de KMnO_4 na adsorção de Cu^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+} . Condições experimentais: Concentração inicial dos metais 1,0 mmol L^{-1} ; pH 5,0; dose 1,0 g L^{-1} ; tempo de contato 20 horas.

O aumento na adsorção dos metais com o acréscimo da concentração de KMnO_4 se dá pelo aumento da oxidação dos NTC e AH, gerando assim mais grupos funcionais e depositando uma quantidade maior de MnO_2 os quais são os responsáveis pelo processo de adsorção dos cátions.

A liberação de Mn^{2+} diminuiu com o aumento da concentração do KMnO_4 pelo fato da reação de oxirredução no processo de síntese do compósito, estar sendo regida pela reação 1, onde tem preferencialmente a formação do MnO_2 . Portanto com o aumento da concentração de KMnO_4 há menos Mn^{2+} adsorvido no compósito e consequentemente há menos liberação do Mn^{2+} durante o processo de adsorção. A concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ foi a que apresentou a maior taxa de adsorção dos metais e não houve liberação significativa de Mn^{2+} , sendo esta concentração considerada ideal para a síntese do compósito.

3.3. Aplicação do Fe/NTC-AH/ MnO_2 na adsorção de Cu^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+} em soluções aquosas

3.3.1. Efeito do pH

O efeito do pH é um fator importante que afeta a remoção dos metais pesados como Cu, Zn e Ni. A porcentagem de remoção dos metais depende da forma como o metal está presente em solução e da carga superficial do adsorvente (Chatterjee et al., 2017).

A Figura 11a mostra que a porcentagem de remoção dos metais aumenta com o aumento do pH, atingindo a remoção máxima em pH 7. Os resultados de potencial zeta do compósito estão ilustrados na Figura 11b, onde podemos inferir que o pH em que a soma das cargas na superfície do compósito é zero (pH_{pcz}) é igual a 1,40, ou seja, abaixo deste valor a superfície do compósito encontra-se carregada positivamente e acima deste pH a superfície encontra-se carregada negativamente.

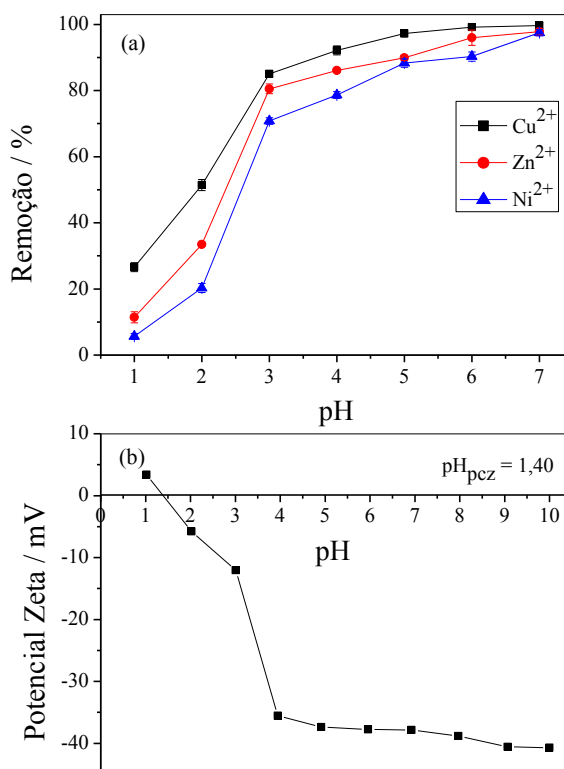


Figura 11. (a) Efeito do pH na adsorção de Cu, Zn e Ni pelo compósito Fe/NTC-AH/MnO₂. Condições experimentais: Concentração inicial dos metais 1,0 mmol L⁻¹; dose 1,0 g L⁻¹; tempo de contato 20 horas. (b) Medidas de Potencial Zeta.

Observa-se pela Figura 11a que a remoção dos metais foi suprimida a um valor de pH mais baixo, possivelmente resultante de uma competição entre os íons H⁺ e os íons metálicos em direção aos sítios de adsorção. Como contraste, a remoção dos cátions metálicos foi melhorada com maior valor de pH, devido a densidade de carga negativa crescente na superfície do Fe/NTC-AH/MnO₂ (vide Figura 11b), levando ao aumento da adsorção dos metais (Gong et al., 2012).

Vale ressaltar que em valores de pH superiores a 6,0 começa haver precipitação dos íons Cu²⁺ na forma de Cu(OH)₂ (Kosa et al., 2012). Devido este fato o pH no qual apresentou a maior capacidade de adsorção sem o efeito de precipitação dos metais foi o pH 5, com remoção de 0,97, 0,90 e 0,88 mmol g⁻¹, para Cu, Zn e Ni, respectivamente, sendo os valores em porcentagem de remoção de 97%, 90% e 88%.

3.3.2. Efeito da dose do adsorvente

O efeito da dosagem adsorvente/adsorvato sobre a porcentagem de adsorção dos metais foi avaliado de 0,3 g L⁻¹ a 2,0 g L⁻¹ e os resultados mostrados na Figura 12.

O aumento na dosagem do adsorvente eleva a remoção dos metais devido ao aumento de sítios disponíveis para adsorver os íons metálicos, porém acima da dose de $1,0 \text{ g L}^{-1}$ não houve uma alteração significativa na remoção dos metais. Portanto a dose de $1,0 \text{ g L}^{-1}$ foi mantida para os próximos estudos.

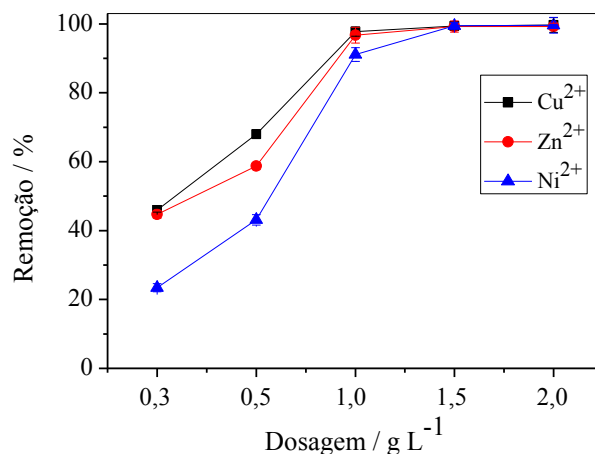


Figura 12. Efeito da dose do adsorvente na adsorção de Cu, Zn e Ni pelo compósito Fe/NTC-AH/MnO₂. Condições experimentais: Concentração inicial dos metais $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$; pH 5,0; tempo de contato 20 horas.

3.3.3. Efeito do tempo de contato

O tempo de contato da adsorção foi avaliado no intervalo de 2 a 480 minutos e os resultados obtidos são mostrados na Figura 13. Observa-se que a cinética de adsorção é extremamente rápida para os metais, os quais atingiram em 10 minutos de estudo, uma remoção de 77,6, 75,5 e 58,9 % para Cu, Zn e Ni, respectivamente. A partir deste tempo a taxa de adsorção desacelerou gradualmente até se atingir o equilíbrio em 120 minutos para o Cu e Zn e em 300 minutos para o Ni. A cinética rápida nos primeiros 10 minutos pode ser explicado pelo alto número de sítios ativos disponíveis no Fe/NTC-AH/MnO₂, os quais foram sendo ocupados ao longo do tempo, tornando assim, a taxa de adsorção mais lenta (Bouhamed et al., 2016). Assim os estudos posteriores foram conduzidos com um tempo de contato de 300 minutos.

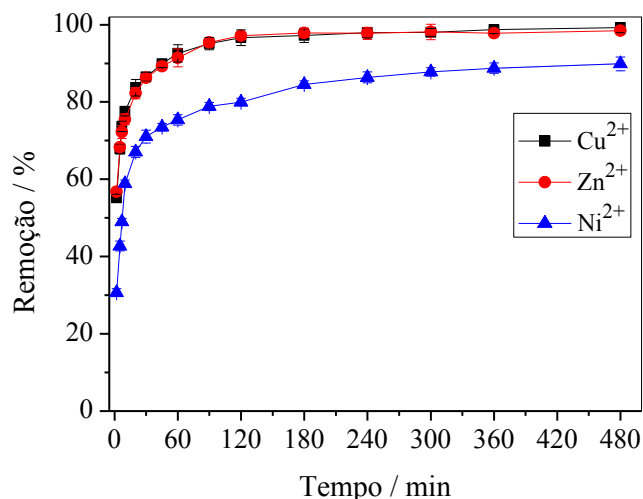


Figura 13. Efeito do tempo de contato na adsorção de Cu, Zn e Ni pelo composto Fe/NTC-AH/MnO₂. Condições experimentais: Concentração inicial dos metais 1,0 mmol L⁻¹; pH 5,0; dose 1,0 g L⁻¹.

3.3.4. Cinética de adsorção

A cinética da adsorção de Cu²⁺, Zn²⁺ e Ni²⁺ no Fe/NTC-AH/MnO₂ foi avaliado usando diferentes modelos, como pseudo-primeira ordem, pseudo-segundo-ordem e difusão intrapartícula, conforme as equações abaixo (An et al., 2017; Arias et al., 2017; Hu et al., 2011):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2,303} t \quad (8)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e} t + \frac{1}{K_2 q_e^2} \quad (9)$$

em que q_t e q_e (mmol g⁻¹) são as quantidades dos metais adsorvidas por unidade de massa do adsorvente no tempo t e no equilíbrio respectivamente, K_1 (min⁻¹) é a constante de velocidade de adsorção de primeira ordem e K_2 é a constante de velocidade de adsorção de segunda ordem (g mmol⁻¹ min⁻¹).

$$q_t = K_i t^{0,5} + C \quad (10)$$

em que K_i é a constante de difusão intrapartícula (mmol g⁻¹ min^{-0,5}) e C é a constante de adsorção.

Os resultados obtidos com a aplicação desses modelos são apresentados na Tabela 2, assim como os gráficos na **Erro! Fonte de referência não encontrada..**

O modelo de pseudo-segunda ordem descreveu melhor os dados experimentais do que o modelo cinético de pseudo-primeira ordem, com valores de coeficiente de determinação (R^2) superiores a 0,9993. A boa correlação também pode ser observada pela capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) estimada pelo modelo, o qual foi muito próximo aos dados obtidos experimentalmente. O ajuste bem sucedido do modelo cinético de pseudo-segunda ordem sugere que a quimiossorção foi fator determinante no controle da velocidade de adsorção (An et al., 2017). A taxa inicial de adsorção h (Tabela 2) segue a ordem de $Zn(II) > Cu(II) > Ni(II)$.

Outro método alternativo para avaliação cinética de um processo de adsorção é o modelo de difusão intrapartícula. De acordo com este modelo, a taxa de transferência de massa pode ser expressa como uma função da raiz quadrada do tempo (t). Sabe-se que o processo de adsorção incluem várias etapas, nomeadamente difusão externa, difusão de poros, difusão na superfície e adsorção na superfície dos poros (Qin et al., 2017). Os gráficos de q_t versus $t^{0.5}$ é mostrado na Figura 14(c,d,e), os quais apresentaram múltipla linearidade, representando os vários estágios de adsorção.

As três etapas lineares representadas em cada gráfico pode ser dividida como: (1) Etapa considerada a mais rápida atribuída à transferência de massa dos metais através da solução para a superfície externa do adsorvente; (2) Descreve o estágio de adsorção gradual, onde a difusão intrapartícula refere-se à difusão nos mesoporos; e (3) A terceira parte foi atribuída ao estágio de equilíbrio final para o qual a difusão intrapartícula começou a diminuir devido à baixa concentração dos íons em solução, podendo ser denominada adsorção nos microporos (Goswami et al., 2012). Portanto a etapa de difusão intrapartícula limitante da velocidade de adsorção refere-se ao estágio 2, visto que a constante K_1 (inclinação) é maior nesta etapa do que na etapa 3. Assim a difusão dos cátions Cu^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+} determinante para a velocidade de adsorção ocorre através dos mesoporos do adsorvente Fe/NTC-AH/MnO₂.

Tabela 2. Parâmetros cinéticos para adsorção de Cu, Zn e Ni pelo compósito Fe/NTC-AH/MnO₂.

Metais	$q_e \text{ exp}$ (mmol g ⁻¹)	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem				Difusão Intrapartícula	
		K_1 (min ⁻¹)	q_e (mmol g ⁻¹)	R^2	K_2 (g mmol ⁻¹ min ⁻¹)	q_e (mmol g ⁻¹)	h (mmol g ⁻¹ min ⁻¹)	R^2	K_i (mmol g ⁻¹ min ^{-0,5})	R^2
Cu ²⁺	0,993	0,01149	0,2105	0,93304	0,2785	0,996	0,27628	0,99994	0,02710	0,99934
Zn ²⁺	0,985	0,01244	0,1834	0,88357	0,30752	0,990	0,3014	0,99994	0,02529	0,97974
Ni ²⁺	0,899	0,01174	0,3977	0,92921	0,12425	0,906	0,10199	0,99934	0,01944	0,95105

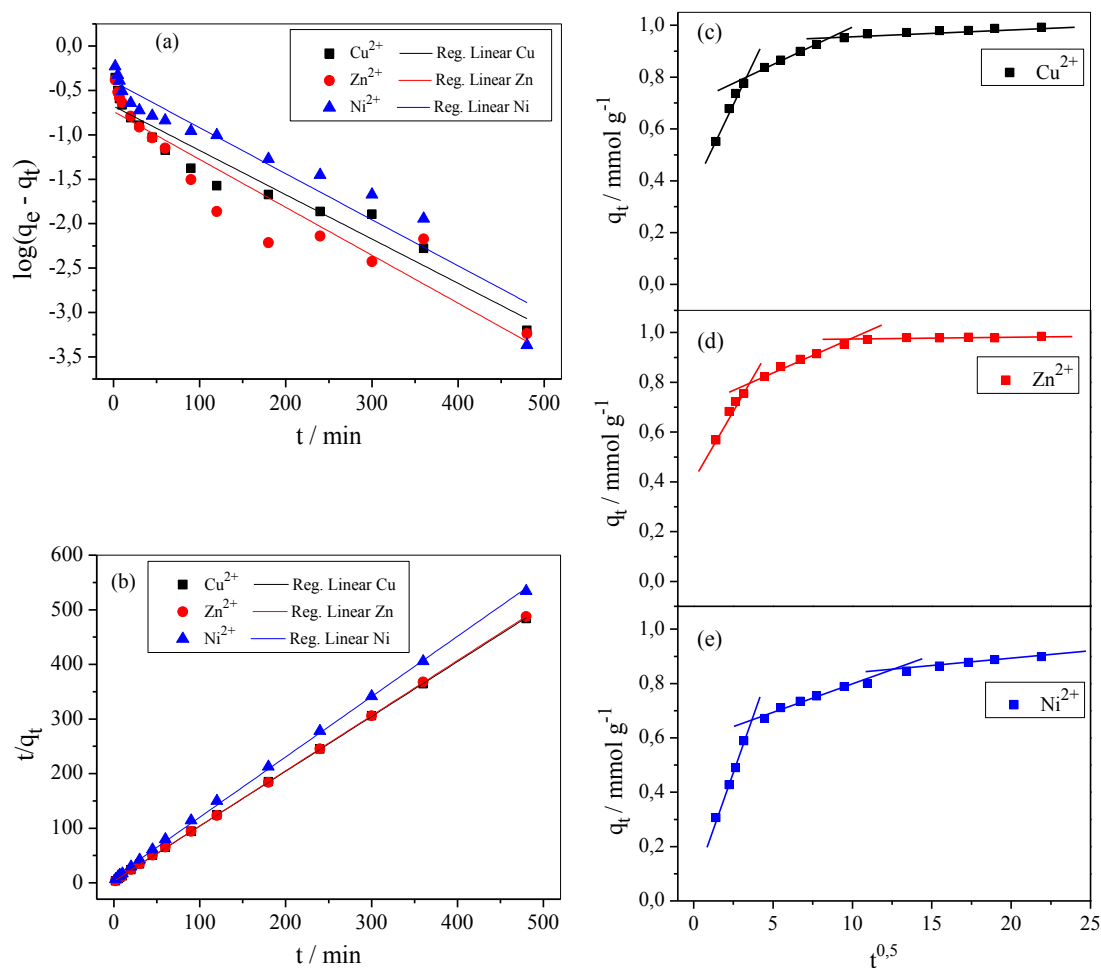


Figura 14. Cinética de adsorção dos metais Cu²⁺, Zn²⁺ e Ni²⁺ pelo Fe/NTC-AH/MnO₂. (a) Modelo pseudo-primeira ordem; (b) Modelo pseudo-segunda ordem; (c), (d) e (e) Modelo de difusão intrapartícula.

3.3.5. Isoterma de adsorção e equilíbrio termodinâmico

Os dados de equilíbrio da adsorção de Cu²⁺, Zn²⁺ e Ni²⁺ foram explorados usando os modelos linearizados de isoterma Langmuir (Equação 2) e Freundlich (Equação 5) para determinar a correlação entre a massa adsorvida na fase sólida e a concentração de equilíbrio na fase aquosa (Han et al., 2017; Toledo et al., 2014).

$$\frac{q_e}{C_e} = \frac{1}{K_L q_{\text{máx}}} + \frac{C_e}{q_{\text{máx}}} \quad (2)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

em que, q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mmol g⁻¹), $q_{\text{máx}}$ é a quantidade máxima de adsorção (mmol g⁻¹), K_L é a constante de equilíbrio de Langmuir e C_e é a

concentração de equilíbrio (mmol L^{-1}). K_F e n são constantes de Freundlich relacionadas à capacidade de adsorção e intensidade de adsorção, respectivamente.

O fator de separação adimensional R_L indica as características da isoterma e viabilidade do processo de adsorção entre um adsorvato e um adsorvente, sendo definido pela equação 3:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (3)$$

Para valores de $0 < R_L < 1$ a adsorção é favorável, $R_L > 1$ adsorção não favorável, $R_L = 0$ adsorção irreversível e $R_L = 1$ adsorção linear. Além disso, o menor valor de R_L indica maior afinidade entre o adsorvato e o adsorvente (Han et al., 2017; Wang et al., 2017).

Os experimentos de adsorção foram realizados em temperaturas de 25, 30, 35 e 40 °C. Os gráficos construídos das isotermas de adsorção para os três metais nas diferentes temperaturas são apresentados na Figura 15 e os resultados são mostrados na Tabela 3. O modelo de isoterma de Langmuir foi o modelo mais adequado para descrever o equilíbrio de adsorção dos metais pelo Fe/NTC-AH/MnO₂ visto pelos valores de coeficiente de determinação $R^2 > 0,9823$. O ajuste deste modelo sugere que há uma tendência na formação de monocamada do adsorvato nas superfícies do adsorvente em questão e que as energias de adsorção são uniformes (Toledo et al., 2011).

Os metais apresentaram comportamentos distintos quanto ao aumento da temperatura no processo de adsorção. O cobre apresentou uma capacidade máxima de adsorção ($q_{\text{máx}}$) de 1,828 mmol g^{-1} a 25 °C e ao aumentar a temperatura a $q_{\text{máx}}$ diminuiu, chegando até o valor de 1,378 mmol g^{-1} a 40 °C. O decréscimo na $q_{\text{máx}}$ com o aumento da temperatura, indica que o processo de adsorção do Cu^{2+} no Fe/NTC-AH/MnO₂ é exotérmico. Já os metais zinco e níquel apresentaram $q_{\text{máx}}$ de 1,545 e 1,231 mmol g^{-1} a 25 °C, respectivamente, e quando a temperatura aumentou até 40 °C a $q_{\text{máx}}$ foi de 2,035 mmol g^{-1} de Zn e 1,756 mmol g^{-1} de Ni. O acréscimo na capacidade máxima de adsorção com o aumento da temperatura, indica que o processo de adsorção de Zn^{2+} e Ni^{2+} no adsorvente é um fenômeno de natureza endotérmica.

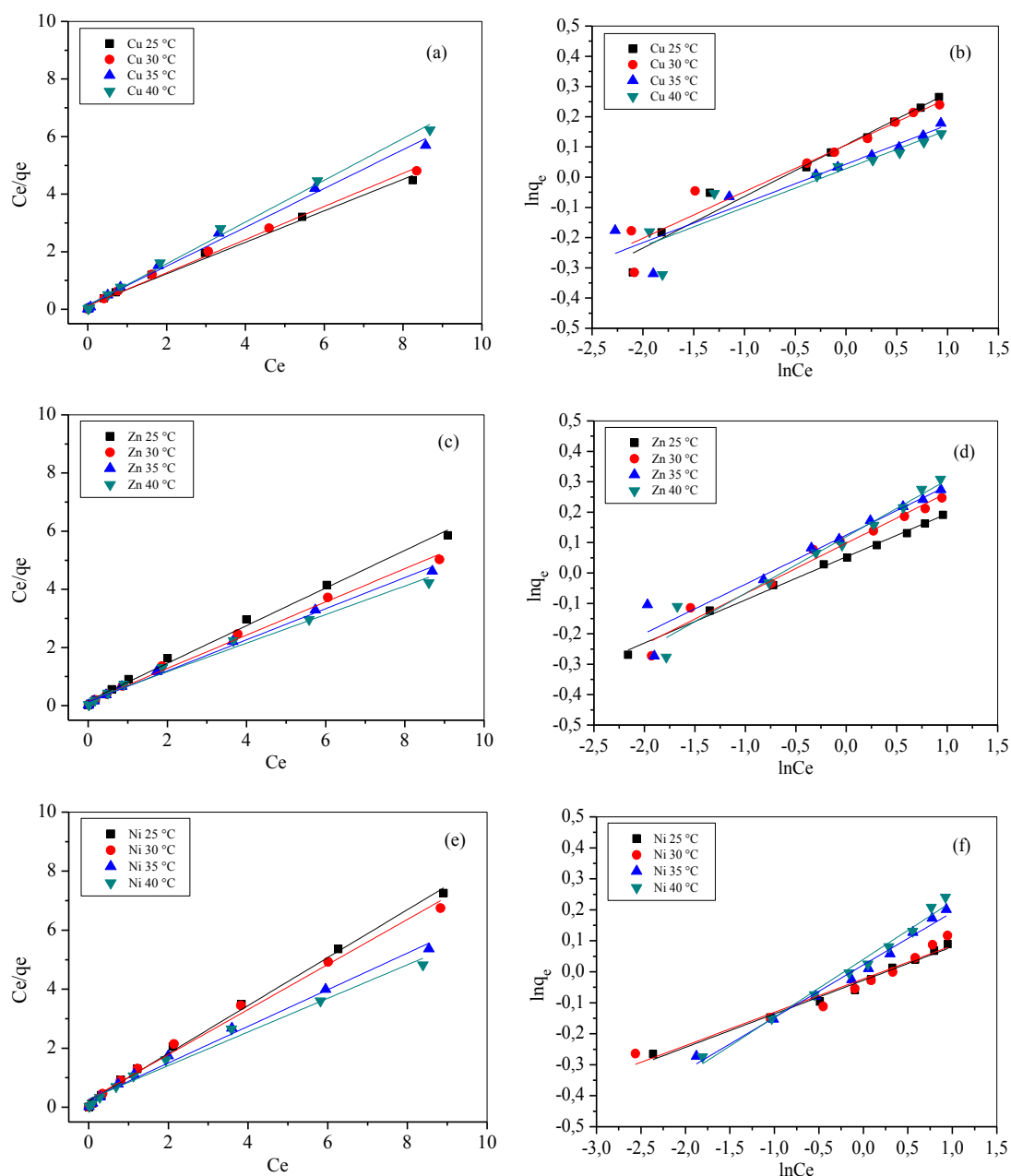


Figura 15. Regressão linear dos modelos de isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich para os íons Cu²⁺, Zn²⁺ e Ni²⁺ nas temperaturas de 25, 30, 35 e 40 °C. (a) Langmuir Cu²⁺; (b) Freundlich Cu²⁺; (c) Langmuir Zn²⁺; (d) Freundlich Zn²⁺; (e) Langmuir Ni²⁺ e (f) Freundlich Ni²⁺.

Tabela 3. Parâmetros das isotermas de adsorção obtidos pelos modelos de Langmuir e Freundlich para adsorção de Cu^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+} pelo compósito Fe/NTC-AH/ MnO_2 .

Metais	Temperatura (°C)	Modelo Langmuir				Modelo Freundlich		
		$q_{\text{máx}}$ (mmol g ⁻¹)	K_L (L mmol ⁻¹)	R_L	R^2	n	K_F	R^2
Cu^{2+}	25	1,828	5,621	0,1601	0,9917	5,855	1,279	0,9635
	30	1,737	4,879	0,1800	0,9948	6,494	1,276	0,9264
	35	1,483	4,492	0,1926	0,9922	7,698	1,104	0,8800
	40	1,378	3,953	0,2132	0,9953	7,800	1,064	0,8523
Zn^{2+}	25	1,545	3,995	0,1851	0,9944	7,053	1,130	0,9954
	30	1,735	4,167	0,1789	0,9943	6,026	1,252	0,9685
	35	1,870	4,247	0,1761	0,9950	6,184	1,332	0,9270
	40	2,035	4,365	0,1721	0,9865	5,368	1,316	0,9524
Ni^{2+}	25	1,231	2,095	0,2979	0,9963	9,246	0,938	0,9841
	30	1,309	2,409	0,2695	0,9915	9,290	0,948	0,9415
	35	1,611	2,996	0,2288	0,9893	5,879	1,052	0,9827
	40	1,756	4,126	0,1772	0,9823	5,359	1,097	0,9838

A Tabela 4 mostra a comparação da capacidade máxima de adsorção em mg g⁻¹ na temperatura de 25 °C de outros materiais com o compósito desenvolvido neste trabalho. Observa-se que o compósito sintetizado neste trabalho, quando comparado com outros materiais relatados na literatura, apresenta um desempenho satisfatório.

Tabela 4. Adsorção de metais Cu^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+} por diversos adsorventes.

Adsorventes	Condições experimentais				Referências
	Espécies	Dose (g L ⁻¹)	pH	q _{max} (mg g ⁻¹)	
Carvão ativado	Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+}	2,5	6,0	31,2; 21,7; 24,4	(Bouhamed et al., 2013, 2012)
Laterita tratada quimicamente ^a	Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+}	--	7,0	2,8; 2,8; 2	(Chatterjee et al., 2017)
β -CD/NTC/TiO ₂	Cu^{2+}	2,0	9,2	25,6	(Triki et al., 2017)
Fe ₂ O ₃ -Espuma de Carbono ^a	Cu^{2+} , Ni^{2+}	--	--	12,0; 9,5	(Lee et al., 2017)
NTC/D2EHPA/TOPO	Zn^{2+} , Ni^{2+}	--	5,0	4,8; 4,8	(Vellaichamy and Palanivelu, 2011)
Sílica gel multi carboxil funcionalizada	Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+}	2,0	6,0-7,0	47,1; 39,9; 30,8	(Li et al., 2014)
Fe ₃ O ₄ -Dodecil sulfato	Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+}	2,6	4,0-6,0	24,3; 59,2; 41,2	(Adeli et al., 2017)
NTC/Quitosana	Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+}	--	7,0	0,13; 0,13; 0,13	(Salam et al., 2011)
Membrana quitosana sulfatada/álcool polivinílico ^a	Cu^{2+} , Ni^{2+}	--	5,5	80,6; 35,5	(Abu-Saied et al., 2017)
Fe/NTC-AH/MnO ₂	Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+}	1,0	5,0	116,2; 101,0; 72,3	Este estudo

^a Fluxo contínuo

Os parâmetros termodinâmicos, tais como entalpia (ΔH^0), entropia (ΔS^0) e energia livre de Gibbs (ΔG^0) para a adsorção dos íons no compósito foram calculados utilizando dados de adsorção de equilíbrio (K_L) obtidos a várias temperaturas (298, 303, 308 e 313 K). As equações utilizadas para estimar esses parâmetros seguem abaixo (Kara et al., 2015):

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R} \times \frac{1}{T} \quad (11)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (12)$$

Em que R é a constante dos gases (8,314 J mol⁻¹K⁻¹) e T a temperatura absoluta (K). A equação de Van't Hoff (Equação 11) permite calcular os valores de ΔH^0 e ΔS^0

pela inclinação e o intercepto, respectivamente, plotando-se o gráfico de $\ln K_L$ versus $1/T$. Substituindo os valores de ΔH^0 e ΔS^0 na equação 12, foram obtidos os valores da energia livre de Gibbs.

Os valores dos parâmetros termodinâmicos calculados são apresentados na Tabela 5. Para os três metais os valores de ΔG^0 foram todos negativos indicando que a adsorção dos íons pelo Fe/NTC-AH/MnO₂ é favorável, espontâneo e que existe uma alta afinidade dos íons metálicos na superfície do adsorvente. O valor negativo de ΔH^0 para o Cu e positivo para o Zn e Ni confirmam que o processo de adsorção do Cu²⁺ apresenta natureza exotérmica e do Zn²⁺ e Ni²⁺ endotérmica, conforme evidenciado anteriormente. O valor positivo de ΔS^0 implica um aumento do grau de liberdade na interface sólido-líquido na adsorção dos íons no adsorvente (An et al., 2017; Cao et al., 2016; Toledo et al., 2014).

Tabela 5. Parâmetros termodinâmicos de adsorção de Cu²⁺, Zn²⁺ e Ni²⁺ pelo compósito Fe/NTC-AH/MnO₂.

Metais	Temperatura (K)	ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS^0 (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
Cu ²⁺	298	-21,38	-17,67	12,45
	303	-21,44		
	308	-21,50		
	313	-21,56		
Zn ²⁺	298	-20,56	4,42	83,83
	303	-20,98		
	308	-21,40		
	313	-21,82		
Ni ²⁺	298	-18,83	34,82	180,04
	303	-19,73		
	308	-20,63		
	313	-21,53		

3.3.6. Competição de cátions

A competição dos cátions pelos sítios de adsorção do compósito Fe/NTC-AH/MnO₂ foram realizadas com soluções binárias e ternária dos metais Cu²⁺, Zn²⁺ e Ni²⁺ e os resultados obtidos são mostrados na Figura 16. Observa-se que a adsorção dos íons Cu²⁺ quase não sofreu efeito na presença dos outros íons, porém a remoção de Zn²⁺ e Ni²⁺ foram afetadas devido a competição dos cátions. Ocorre uma nítida preferência de adsorção dos íons cobre em relação ao zinco e níquel. Essa preferência

na adsorção de $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ seguiu a ordem dos valores de R_L calculados a partir das isothermas a 25 °C (Tabela 3). O menor valor de R_L indica maior afinidade entre o adsorvato e o adsorvente, sendo a ordem dos valores calculados de R_L como $\text{Cu}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Ni}^{2+}$, implicando que a adsorção de Cu^{2+} é mais favorável que os outros íons metálicos (Wang et al., 2017).

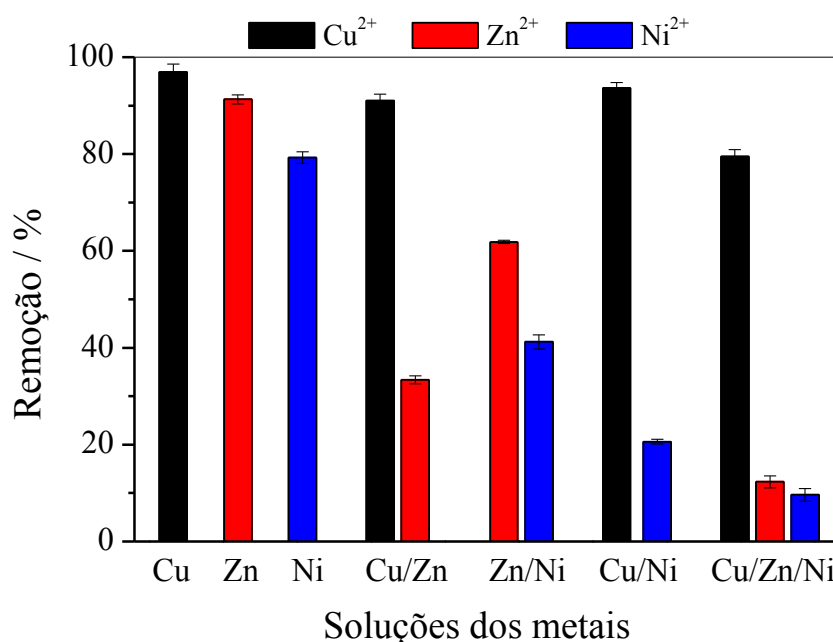


Figura 16. Avaliação da competição dos íons Cu, Zn e Ni pelos sítios de adsorção do composto Fe/NTC-AH/MnO₂. Condições experimentais: Concentração inicial dos metais 1,0 mmol L⁻¹; pH 5,0; dose 1,0 g L⁻¹; tempo de contato 300 minutos.

3.3.7. Dessorção e reutilização

A dessorção de Cu^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+} do adsorvente Fe/NTC-AH/MnO₂ foi avaliada com soluções de ácido cítrico, citrato de sódio, cloreto de sódio, hidróxido de sódio e mistura de hidróxido de sódio e cloreto de sódio, sendo todas as soluções na concentração de 0,1 mol L⁻¹. A Figura 17 mostra os resultados de porcentagem de dessorção dos metais de cada solução dessorvedora.

A dessorção com ácido cítrico foi maior do que a dos outros eluentes utilizados, porém foi observado uma degradação do composto durante o processo de dessorção. Além de dessorver os metais Cu, Zn e Ni o ácido cítrico estava complexando e retirando o ferro do material, fazendo com que o composto perdesse as suas características magnéticas e dificultando assim o processo de separação em meio

aquoso e reutilização do adsorvente. Sendo assim o citrato foi escolhido como melhor eluente por apresentar maior porcentagem de dessorção (65,51% Cu, 48,86% Zn e 38,46% Ni) dos metais sem degradação do adsorvente. Vale ressaltar que o volume da solução dessorvedora foi quatro vezes menor que o volume utilizado da solução dos metais para adsorção, obtendo assim um alto fator de pré-concentração dos cátions, mesmo não atingindo a dessorção de 100% da massa inicialmente adsorvida.

A capacidade de reutilização do adsorvente Fe/NTC-AH/MnO₂ foi estudado em 5 ciclos de adsorção/dessorção. A cada ciclo o compósito foi submetido à dessorção com a solução de citrato de sódio 0,1 mol L⁻¹ e novamente empregado na adsorção de soluções de Cu²⁺, Zn²⁺ e Ni²⁺ à 1,0 mmol L⁻¹.

A Figura 18 mostra os resultados da reutilização do adsorvente. Observa-se que a eficiência de adsorção dos cátions diminui gradativamente do primeiro ao quinto ciclo, obtendo uma eficiência de adsorção de Cu, Zn e Ni no primeiro ciclo de 93,75%, 93,35% e 86,45% e no quinto ciclo de 27,15%, 45,53%, 25,34%, respectivamente. Embora ocorra uma diminuição na porcentagem de remoção dos metais até o quinto ciclo a quantidade removida dos metais da solução continua significativa, sendo obtido uma capacidade de adsorção no quinto ciclo de 17,28, 29,77 e 14,87 mg g⁻¹ de Cu, Zn e Ni, respectivamente. Em comparação com alguns materiais (Tabela 4) reportados na literatura o compósito Fe/NTC-AH/MnO₂ apresenta maior capacidade de adsorção, mesmo no quinto ciclo de reutilização. Portanto o emprego do compósito Fe/NTC-AH/MnO₂ na remoção de metais pesados de efluentes industriais é viável e se mostra promissor, devido à alta eficiência de adsorção e possibilidade de reutilização.

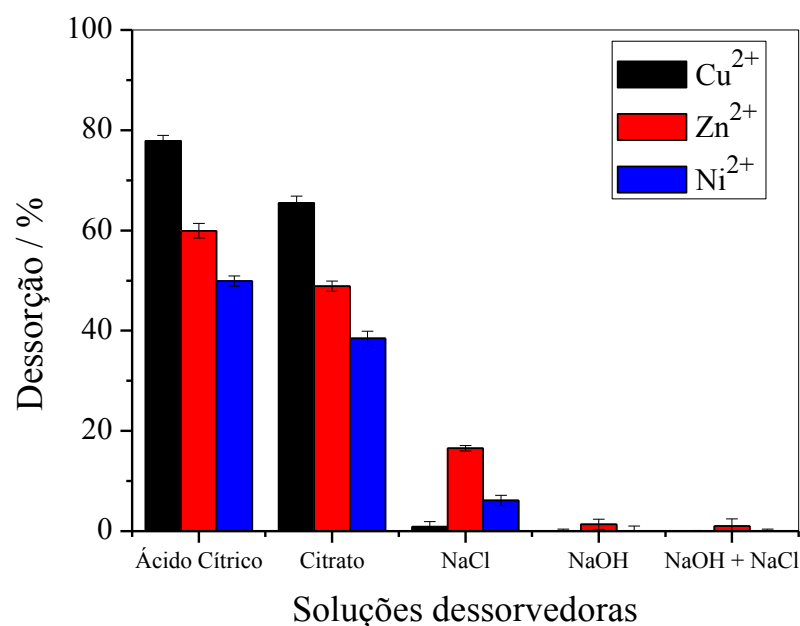


Figura 17. Avaliação da dessorção dos cátions Cu^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+} do Fe/NTC-AH/ MnO_2 utilizando diferentes soluções desorvedoras. Condições experimentais: Concentração dos eluentes $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; volume de $2,5 \text{ mL}$ das soluções desorvedoras em contato com o composto Fe/NTC-AH/ MnO_2 saturado com os metais; tempo de contato 300 minutos.

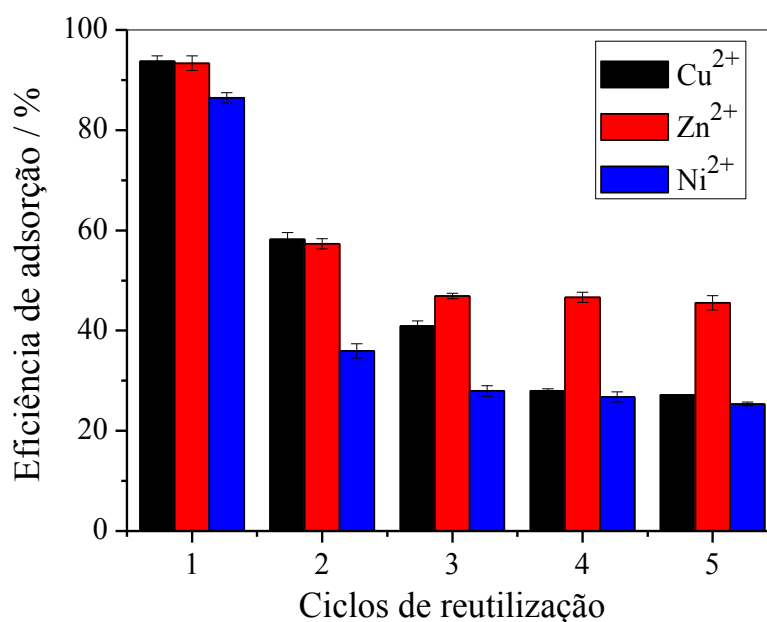


Figura 18. Eficiência de adsorção dos cátions Cu^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+} pelo Fe/NTC-AH/ MnO_2 por cinco ciclos consecutivos de adsorção/dessorção. Condições experimentais: Concentração inicial dos metais $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$; pH 5,0; dose $1,0 \text{ g L}^{-1}$; tempo de contato em cada ciclo 300 minutos.

3.4. Aplicação do compósito Fe/NTC-AH/MnO₂ na remoção de metais de efluentes industriais

O compósito Fe/NTC-AH/MnO₂ teve o seu desempenho avaliado na remoção dos metais em amostras de efluente industrial proveniente da atividade de galvanoplastia da cidade de Ubá-MG e efluente sintético de indústria cloroalcalina. O experimento foi realizado nas condições otimizadas e os resultados são apresentados na Tabela 6.

O adsorvente além de apresentar alta capacidade de remoção de cátions, pode-se observar também que houve a remoção de ânions como o Cr(VI), que em pH 5,0 se apresenta nas espécies HCrO_4^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. A remoção de Cr(VI) pode ser devido ao óxido de ferro presente no material que tem um pH_{pcz} em torno de 7,2-9,5, assim ao estabelecer o pH da solução abaixo do pH_{pcz} do óxido de ferro, este será protonado, tornando assim capaz de atrair os íons negativos de Cr (VI) (Budiman et al., 2016).

Os íons Fe(III) da amostra de indústria cloroalcalina foram precipitados na forma de hidróxido, devido ao ajuste do pH da amostra para 5,0, visto que o ferro precipita em valores de pH próximos de 4,0 ($K_{\text{ps}}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 2,6 \times 10^{-39}$), o que justifica a sua alta remoção da solução.

Os resultados da Tabela 6 mostram que o compósito Fe/NTC-AH/MnO₂ apresenta potencial para aplicação no tratamento de efluentes industriais, devido à alta remoção dos metais mesmo ocorrendo competição pelos sítios de adsorção. Os íons metálicos que mesmo após o tratamento com o adsorvente permaneceram com níveis acima dos valores máximos permitidos pelo CONAMA (2011) para águas residuárias podem ser removidos por mais ciclos de adsorção, sendo este processo facilitado pela separação magnética do compósito Fe/NTC-AH/MnO₂.

Tabela 6. Concentração dos metais nas amostras de efluente de galvanoplastia e cloroalcalina antes e após o tratamento com Fe/NTC-AH/MnO₂.

Metais	Concentração de metais (mg L ⁻¹)					VPLB ^a (mg L ⁻¹)
	Indústria de Galvanoplastia			Indústria Cloroalcalina		
	Efluente bruto sem tratamento	Efluente diluído sem tratamento	Efluente diluído após tratamento	Efluente sintético	Efluente sintético após tratamento	
Cu(II)	13360,2	63,62	0,98	62,05	1,34	1,0
Ni(II)	2053,8	9,78	0,85	11,60	2,03	2,0
Zn(II)	1770,3	8,43	< LD ^b	167,03	0,79	5,0
Hg(II)	---	---	---	495	439	0,01
Pb(II)	---	---	---	18,15	6,50	0,5
Cd(II)	---	---	---	1,35	1,00	0,2
Cr(III)	2979,9	14,19	8,93	9,71	< LD ^b	1,0
Cr(VI)	18834,9	89,69	64,37	---	---	0,1
Fe(III)	---	---	---	4435	1,62	15,0
Mn(II)	---	---	---	130,34	10,77	1,0

^a VPLB: Valores permitidos pela legislação brasileira (CONAMA, 2011)^b LD: Limite de detecção

4. CONCLUSÕES

O novo compósito magnético Fe/NTC-AH/MnO₂ desenvolvido neste trabalho, se apresentou como um adsorvente eficiente para o tratamento de águas contaminadas com os metais Cu²⁺, Zn²⁺ e Ni²⁺. O Fe/NTC-AH/MnO₂ foi caracterizado por Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia no Infravermelho (IV), Espectroscopia Raman, adsorção/dessorção de N₂, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS). Os parâmetros utilizados para avaliar a eficiência do Fe/NTC-AH/MnO₂ na remoção de Cu²⁺, Zn²⁺ e Ni²⁺ de solução aquosa foram o efeito do pH, dosagem do adsorvente, estudo cinético, isotermas e reutilização através de ciclos de adsorção/dessorção. No estudo cinético verificou-se que o equilíbrio de adsorção foi atingido em 120 minutos para o Cu²⁺ e Zn²⁺ e em 300 minutos para o Ni²⁺, mantendo a dose do adsorvente em 1,0 g L⁻¹ e pH 5,0. Assim pôde-se verificar que o Fe/NTC-AH/MnO₂ apresentou um tempo considerado como satisfatório para remoção dos metais de solução aquosa. Os dados experimentais de isotermas de adsorção se ajustaram ao modelo de Langmuir, indicando que há uma tendência na formação de monocamada do adsorvato nas superfícies do adsorvente. O compósito apresentou boa capacidade de adsorção, sendo os valores máximos estimado pelo modelo de Langmuir de 116,2, 101,0 e 72,3 mg g⁻¹ para Cu, Zn e Ni, respectivamente, na temperatura de 25 °C, dose de 1,0 g L⁻¹ e pH 5,0. Os parâmetros termodinâmicos calculados para o processo de adsorção dos metais Cu²⁺, Zn²⁺ e Ni²⁺ pelo compósito indicaram que a adsorção é espontânea e favorável. A reutilização do material compósito por vários processos consecutivos de adsorção/dessorção pôde ser comprovada por até cinco ciclos consecutivos. A aplicação do compósito na adsorção dos metais constituintes de efluente real de indústria de galvanoplastia e de efluente sintético de indústria cloroalcalina, demonstraram a sua alta eficiência no tratamento de efluentes industriais, adequando a maioria dos metais (Cu, Ni, Zn, Cr(III) e Fe(III)) à concentração máxima permitida para descarte nos corpos d'água. O Fe/NTC-AH/MnO₂ por apresentar as propriedades magnéticas do óxido de ferro pode ser facilmente removido de solução aquosa por um simples processo magnético, o que torna economicamente viável em aplicações práticas.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abu-Saied, M.A., Wycisk, R., Abbassy, M.M., El-Naim, G.A., El-Demerdash, F., Youssef, M.E., Bassuony, H., Pintauro, P.N., 2017. Sulfated chitosan/PVA absorbent membrane for removal of copper and nickel ions from aqueous solutions—Fabrication and sorption studies. *Carbohydr. Polym.* 165, 149–158.

Adeli, M., Yamini, Y., Faraji, M., 2017. Removal of copper, nickel and zinc by sodium dodecyl sulphate coated magnetite nanoparticles from water and wastewater samples. *Arab. J. Chem.* 10, S514–S521.

Ahmed, K.A.M., 2016. Exploitation of KMnO_4 material as precursors for the fabrication of manganese oxide nanomaterials. *J. Taibah Univ. Sci.* 10, 412–429.

AlOmar, M.K., Alsaadi, M.A., Jassam, T.M., Akib, S., Ali Hashim, M., 2017. Novel deep eutectic solvent-functionalized carbon nanotubes adsorbent for mercury removal from water. *J. Colloid Interface Sci.* 497, 413–421.

An, F., Wu, R., Li, M., Hu, T., Gao, J., Yuan, Z., 2017. Adsorption of heavy metal ions by iminodiacetic acid functionalized D301 resin: Kinetics, isotherms and thermodynamics. *React. Funct. Polym.* 118, 42–50.

Anirudhan, T.S., Suchithra, P.S., 2010. Heavy metals uptake from aqueous solutions and industrial wastewaters by humic acid-immobilized polymer/bentonite composite: Kinetics and equilibrium modeling. *Chem. Eng. J.* 156, 146–156.

Arias, F.E.A., Beneduci, A., Chidichimo, F., Furia, E., Straface, S., 2017. Study of the adsorption of mercury (II) on lignocellulosic materials under static and dynamic conditions. *Chemosphere* 180, 11–23.

Awual, M.R., Ismael, M., Khaleque, M.A., Yaita, T., 2014. Ultra-trace copper(II) detection and removal from wastewater using novel meso-adsorbent. *J. Ind. Eng. Chem.* 20, 2332–2340.

Bouhamed, F., Elouear, Z., Bouzid, J., 2012. Adsorptive removal of copper(II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from Tunisian date stones: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 43, 741–749.

Bouhamed, F., Elouear, Z., Bouzid, J., Ouddane, B., 2016. Multi-component

adsorption of copper, nickel and zinc from aqueous solutions onto activated carbon prepared from date stones. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 15801–15806.

Bouhamed, F., Elouear, Z., Bouzid, J., Ouddane, B., 2013. Application of activated carbon based on a tunisian date stones for the Ni (II) and Zn (II) adsorption in single and binary systems. *Fresenius Environ. Bull.* 22.

Budiman, F., Bashir, N., Kian, W., Abdul, K., Matsuda, A., Lockman, Z., 2016. Rapid nanosheets and nanowires formation by thermal oxidation of iron in water vapour and their applications as Cr (VI) adsorbent. *Appl. Surf. Sci.* 380, 172–177.

Budimirović, D., Veličković, Z.S., Djokić, V.R., Milosavljević, M., Markovski, J., Lević, S., Marinković, A.D., 2017. Efficient As(V) removal by α -FeOOH and α -FeOOH/ α -MnO₂ embedded PEG-6-arm functionalized multiwall carbon nanotubes. *Chem. Eng. Res. Des.* 119, 75–86.

Burakov, A.E., Galunin, E. V., Burakova, I. V., Kucherova, A.E., Agarwal, S., Tkachev, A.G., Gupta, V.K., 2018. Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 148, 702–712.

Canellas, L.P., Olivares, F.L., Aguiar, N.O., Jones, D.L., Nebbioso, A., Mazzei, P., Piccolo, A., 2015. Humic and fulvic acids as biostimulants in horticulture. *Sci. Hortic.* (Amsterdam). 196, 15–27.

Cao, J.S., Wang, C., Fang, F., Lin, J.X., 2016. Removal of heavy metal Cu(II) in simulated aquaculture wastewater by modified palygorskite. *Environ. Pollut.* 219, 924–931.

Carolin, C.F., Kumar, P.S., Saravanan, A., Joshiba, G.J., Naushad, M., 2017. Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. *J. Environ. Chem. Eng.* 5, 2782–2799.

Chatterjee, S., Sivareddy, I., De, S., 2017. Adsorptive removal of potentially toxic metals (cadmium, copper, nickel and zinc) by chemically treated laterite : Single and multicomponent batch and column study. *J. Environ. Chem. Eng.* 5, 3273–3289.

Chen, J., Chen, Q., Ma, Q., 2012. Influence of surface functionalization via chemical oxidation on the properties of carbon nanotubes. *J. Colloid Interface Sci.* 370, 32–38.

- Chung, H.-K., Kim, W.-H., Park, J., Cho, J., Jeong, T.-Y., Park, P.-K., 2015. Application of Langmuir and Freundlich isotherms to predict adsorbate removal efficiency or required amount of adsorbent. *J. Ind. Eng. Chem.* 28, 241–246.
- Colombo, S.D.M., dos Santos, L.B. de O., Masini, J.C., 2007. Propriedades ácido-base e de complexação de ácidos húmico e fúlvico isolados de vermicomposto 30, 1261–1266.
- CONAMA, 2011. Resolução CONAMA 430/2011. Diário Of. da União 9.
- Cunha, R.C. da, Patrício, P.R., Vargas, S.J.R., da Silva, L.H.M., da Silva, M.C.H., 2016. Green recovery of mercury from domestic and industrial waste. *J. Hazard. Mater.* 304, 417–424.
- de Melo, B.A.G., Motta, F.L., Santana, M.H.A., 2016. Humic acids: Structural properties and multiple functionalities for novel technological developments. *Mater. Sci. Eng. C* 62, 967–974.
- Dehghani, M.H., Taher, M.M., Bajpai, A.K., Heibati, B., Tyagi, I., Asif, M., Agarwal, S., Gupta, V.K., 2015. Removal of noxious Cr (VI) ions using single-walled carbon nanotubes and multi-walled carbon nanotubes. *Chem. Eng. J.* 279, 344–352.
- Delavar, M., Bakeri, G., Hosseini, M., 2017. Fabrication of polycarbonate mixed matrix membranes containing hydrous manganese oxide and alumina nanoparticles for heavy metal decontamination: Characterization and comparative study. *Chem. Eng. Res. Des.* 120, 240–253.
- Deliyanni, E.A., Peleka, E.N., Matis, K.A., 2007. Removal of zinc ion from water by sorption onto iron-based nanoadsorbent. *J. Hazard. Mater.* 141, 176–184.
- Della Puppa, L., Komárek, M., Bordas, F., Bollinger, J.C., Joussein, E., 2013. Adsorption of copper, cadmium, lead and zinc onto a synthetic manganese oxide. *J. Colloid Interface Sci.* 399, 99–106.
- Denkbas, E.B., Kilicay, E., Birliksevenb, C., Ozturk, E., 2002. Magnetic chitosan microspheres: preparation and characterization. *React. Funct. Polym.* 50, 225–232.
- Ding, Y., Shen, S.Z., Sun, H., Sun, K., Liu, F., 2014. Synthesis of l-glutathione-capped-ZnSe quantum dots for the sensitive and selective determination of copper ion in aqueous solutions. *Sensors Actuators, B Chem.* 203, 35–43.

- Epstein, J., Michael, J., Mandona, C., Marques, F., Dias-Cabral, A.C., Thrash, M., 2015. Modeling Langmuir isotherms with the Gillespie stochastic algorithm. *J. Chromatogr. A* 1380, 81–7.
- Fagundes, T., 2007. Estudo da Interação do Polímero Quitosana-Ferro (III)-Reticulado Com Íons Inorgânicos Em Meio Aquoso. Diss. Mestr. - Univ. do Val. do Itajaí.
- Fu, F., Wang, Q., 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *J. Environ. Manage.* 92, 407–418.
- Gao, J., Liu, F., Ling, P., Lei, J., Li, L., Li, C., Li, A., 2013. High efficient removal of Cu(II) by a chelating resin from strong acidic solutions: Complex formation and DFT certification. *Chem. Eng. J.* 222, 240–247.
- Garcia-Herrero, I., Margallo, M., Onandía, R., Aldaco, R., Irabien, A., 2017. Environmental challenges of the chlor-alkali production: Seeking answers from a life cycle approach. *Sci. Total Environ.* 580, 147–157.
- Gatabi, M.P., Moghaddam, H.M., Ghorbani, M., 2016. Point of zero charge of maghemite decorated multiwalled carbon nanotubes fabricated by chemical precipitation method. *J. Mol. Liq.* 216, 117–125.
- Gautam, R.K., Sharma, S.K., Mahiya, S., Chattopadhyaya, M.C., 2015. CHAPTER 1. Contamination of Heavy Metals in Aquatic Media: Transport, Toxicity and Technologies for Remediation. *Heavy Met. Water* 1–24.
- Gong, J., Wang, B., Zeng, G., Yang, C., Niu, C., Niu, Q., 2009. Removal of cationic dyes from aqueous solution using magnetic multi-wall carbon nanotube nanocomposite as adsorbent 164, 1517–1522.
- Gong, J., Wang, X., Zeng, G., Chen, L., Deng, J., 2012. Copper (II) removal by pectin – iron oxide magnetic nanocomposite adsorbent. *Chem. Eng. J.* 185–186, 100–107.
- Goswami, A., Raul, P.K., Purkait, M.K., 2012. Arsenic adsorption using copper (II) oxide nanoparticles. *Chem. Eng. Res. Des.* 90, 1387–1396.
- Gupta, A., Vidyarthi, S.R., Sankararamakrishnan, N., 2014. Enhanced sorption of mercury from compact fluorescent bulbs and contaminated water streams using functionalized multiwalled carbon nanotubes. *J. Hazard. Mater.* 274, 132–144.

- Gupta, V.K., Saleh, T.A., 2011. Synthesis of Carbon Nanotube-Metal Oxides Composites; Adsorption and Photo-degradation, in: Carbon Nanotubes - From Research to Applications.
- Han, S., Liu, K., Hu, L., Teng, F., Yu, P., Zhu, Y., 2017. Superior Adsorption and Regenerable Dye Adsorbent Based on Flower-Like Molybdenum Disulfide Nanostructure. *Sci. Rep.* 7, 1–11.
- Herbst, M.H., Fernandes Macêdo, M.I., Rocco, A.M., 2004. Tecnologia dos nanotubos de carbono: Tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar. *Quim. Nova* 27, 986–992.
- Hissler, C., Probst, J.L., 2006. Chlor-alkali industrial contamination and riverine transport of mercury: Distribution and partitioning of mercury between water, suspended matter, and bottom sediment of the Thur River, France. *Appl. Geochemistry* 21, 1837–1854.
- Hu, C., Liu, F., Lan, H., Liu, H., Qu, J., 2015. Preparation of a manganese dioxide/carbon fiber electrode for electrosorptive removal of copper ions from water. *J. Colloid Interface Sci.* 446, 359–365.
- Hu, X., Wang, J., Liu, Y., Li, X., Zeng, G., Bao, Z., Zeng, X., Chen, A., Long, F., 2011. Adsorption of chromium (VI) by ethylenediamine-modified cross-linked magnetic chitosan resin: Isotherms, kinetics and thermodynamics. *J. Hazard. Mater.* 185, 306–314.
- Huang, Z., Wang, X., Yang, D., 2015. Adsorption of Cr(VI) in wastewater using magnetic multi-wall carbon nanotubes. *Water Sci. Eng.* 8, 226–232.
- Ianoş, R., Păcurariu, C., Mihoc, G., 2014. Magnetite/carbon nanocomposites prepared by an innovative combustion synthesis technique—Excellent adsorbent materials. *Ceram. Int.* 40, 13649–13657.
- Ihsanullah, Abbas, A., Al-Amer, A.M., Laoui, T., Al-Marri, M.J., Nasser, M.S., Khraisheh, M., Atieh, M.A., 2016. Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: Critical review of adsorption applications. *Sep. Purif. Technol.* 157, 141–161.
- Iijima, S., 1991. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* 354, 56–58.

- Jung, C., Heo, J., Han, J., Her, N., Lee, S.J., Oh, J., Ryu, J., Yoon, Y., 2013. Hexavalent chromium removal by various adsorbents: Powdered activated carbon, chitosan, and single/multi-walled carbon nanotubes. *Sep. Purif. Technol.* 106, 63–71.
- Kara, A., Demirbel, E., Tekin, N., Osman, B., Beşirli, N., 2015. Magnetic vinylphenyl boronic acid microparticles for Cr(VI) adsorption: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *J. Hazard. Mater.* 286, 612–623.
- Kosa, S.A., Al-Zhrani, G., Abdel Salam, M., 2012. Removal of heavy metals from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes modified with 8-hydroxyquinoline. *Chem. Eng. J.* 181–182, 159–168.
- Lasheen, M.R., El-Sherif, I.Y., Tawfik, M.E., El-Wakeel, S.T., El-Shahat, M.F., 2016. Preparation and adsorption properties of nano magnetite chitosan films for heavy metal ions from aqueous solution. *Mater. Res. Bull.* 80, 344–350.
- Lee, C.G., Lee, S., Park, J.A., Park, C., Lee, S.J., Kim, S.B., An, B., Yun, S.T., Lee, S.H., Choi, J.W., 2017. Removal of copper, nickel and chromium mixtures from metal plating wastewater by adsorption with modified carbon foam. *Chemosphere* 166, 203–211.
- Li, M., Li, M.Y., Feng, C.G., Zeng, Q.X., 2014. Preparation and characterization of multi-carboxyl-functionalized silica gel for removal of Cu (II), Cd (II), Ni (II) and Zn (II) from aqueous solution. *Appl. Surf. Sci.* 314, 1063–1069.
- Li, S., He, M., Li, Z., Li, D., Pan, Z., 2017. Removal of humic acid from aqueous solution by magnetic multi-walled carbon nanotubes decorated with calcium. *J. Mol. Liq.* 230, 520–528.
- Liang, J., Liu, J., Yuan, X., Dong, H., Zeng, G., Wu, H., Wang, H., Liu, J., Hua, S., Zhang, S., Yu, Z., He, X., He, Y., 2015. Facile synthesis of alumina-decorated multi-walled carbon nanotubes for simultaneous adsorption of cadmium ion and trichloroethylene. *Chem. Eng. J.* 273, 101–110.
- Lin, D., Li, T., Yang, K., Wu, F., 2012. The relationship between humic acid (HA) adsorption on and stabilizing multiwalled carbon nanotubes (MWNTs) in water: Effects of HA, MWNT and solution properties. *J. Hazard. Mater.* 241–242, 404–410.
- Lin, J., Zhan, Y., Zhu, Z., 2011. Adsorption characteristics of copper (II) ions from

aqueous solution onto humic acid-immobilized surfactant-modified zeolite. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 384, 9–16.

Liu, J., Zhao, Z., Jiang, G., 2008. Coating Fe₃O₄ Magnetic Nanoparticles with Humic Acid for High Efficient Removal of Heavy Metals in Water. *Environ. Sci. Technol.* 42, 6949–6954.

Liu, X., Wang, M., Zhang, S., Pan, B., 2013. Application potential of carbon nanotubes in water treatment : A review. *J. Environ. Sci.* 25, 1263–1280.

Lu, F., Astruc, D., 2018. Nanomaterials for removal of toxic elements from water. *Coord. Chem. Rev.* 356, 147–164.

Luo, C., Tian, Z., Yang, B., Zhang, L., Yan, S., 2013a. Manganese dioxide/iron oxide/acid oxidized multi-walled carbon nanotube magnetic nanocomposite for enhanced hexavalent chromium removal. *Chem. Eng. J.* 234, 256–265.

Luo, C., Wei, R., Guo, D., Zhang, S., Yan, S., 2013b. Adsorption behavior of MnO₂ functionalized multi-walled carbon nanotubes for the removal of cadmium from aqueous solutions. *Chem. Eng. J.* 225, 406–415.

Marczenko, Z., 1986. Separation and Spectrophotometric Determination of Elements, Ellis Horwood Series in Analytical Chemistry.

Marques Neto, J. de O., 2010. Remoção de arsênio de águas por adsorção em esferas de quitosana-ferro(III)-reticulada. Diss. Mestr. - Univ. Fed. Viçosa.

Mehta, D., Mazumdar, S., Singh, S.K., 2015. Magnetic adsorbents for the treatment of water/wastewater — A review. *J. Water Process Eng.* 7, 244–265.

Mobasherpour, I., Salahi, E., Ebrahimi, M., 2012. Removal of divalent nickel cations from aqueous solution by multi-walled carbon nano tubes: Equilibrium and kinetic processes. *Res. Chem. Intermed.* 38, 2205–2222.

Nascimento, R.F. do, Lima, A.C.A. de, Vidal, C.B., Melo, D. de Q., Raulino, G.S.C., 2014. Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais.

Oliveira, R.F., 2013. Estudo da adsorção de cromo hexavalente em altas concentrações. Diss. Mestr. - Univ. Fed. do Rio Gd. do Sul.

Pillay, K., Cukrowska, E.M., Coville, N.J., 2009. Multi-walled carbon nanotubes as

adsorbents for the removal of parts per billion levels of hexavalent chromium from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* 166, 1067–1075.

Qin, Q., Wang, Q., Fu, D., Ma, J., 2011. An efficient approach for Pb(II) and Cd(II) removal using manganese dioxide formed in situ. *Chem. Eng. J.* 172, 68–74.

Qin, T., Song, M., Jiang, K., Zhou, J., Zhuang, W., Chen, Y., Liu, D., Chen, X., Ying, H., Wu, J., 2017. Efficient decolorization of citric acid fermentation broth using carbon materials prepared from phosphoric acid activation of hydrothermally treated corncob. *R. Soc. Chem.* 7, 37112–37121.

Quiñones, D.H., Rey, A., Álvarez, P.M., Beltrán, F.J., Plucinski, P.K., 2014. Enhanced activity and reusability of TiO₂ loaded magnetic activated carbon for solar photocatalytic ozonation. *Appl. Catal. B Environ.* 144, 96–106.

Raposo, J.C., Villanueva, U., Olivares, M., Madariaga, J.M., 2016. Determination of humic substances in sediments by focused ultrasound extraction and ultraviolet visible spectroscopy. *Microchem. J.* 128, 26–33.

Rosa, A.H., Rocha, J.C., Furlan, M., 2000. Substâncias húmicas de turfa: estudo dos parâmetros que influenciam no processo de extração alcalina. *Quim. Nova* 23, 472–476.

Salam, M.A., 2013. Coating carbon nanotubes with crystalline manganese dioxide nanoparticles and their application for lead ions removal from model and real water. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 419, 69–79.

Salam, M.A., Makki, M.S.I., Abdelaal, M.Y.A., 2011. Preparation and characterization of multi-walled carbon nanotubes/chitosan nanocomposite and its application for the removal of heavy metals from aqueous solution. *J. Alloys Compd.* 509, 2582–2587.

Sankararamakrishnan, N., Dixit, A., Iyengar, L., Sanghi, R., 2006. Removal of hexavalent chromium using a novel cross linked xanthated chitosan. *Bioresour. Technol.* 97, 2377–2382.

Scarazzato, T., Panossian, Z., Tenório, J.A.S., Pérez-Herranz, V., Espinosa, D.C.R., 2017. A review of cleaner production in electroplating industries using electrodialysis. *J. Clean. Prod.* 168, 1590–1602.

- Schönherr, J., Buchheim, J., Scholz, P., Stelter, M., 2017. Oxidation of carbon nanotubes with ozone and hydroxyl radicals. *Carbon* N. Y. 111, 631–640.
- Şenlik, K., Gezici, O., Guven, I., Pekacar, A.I., 2017. Adsorption of nitroaniline positional isomers on humic acid-incorporated monolithic cryogel discs: Application of ligand-exchange concept. *J. Environ. Chem. Eng.* 5, 2836–2844.
- Sharma, V.K., McDonald, T.J., Kim, H., Garg, V.K., 2015. Magnetic graphene-carbon nanotube iron nanocomposites as adsorbents and antibacterial agents for water purification. *Adv. Colloid Interface Sci.*
- Sherlala, A.I.A., Raman, A.A.A., Bello, M.M., Asghar, A., 2018. A review of the applications of organo-functionalized magnetic graphene oxide nanocomposites for heavy metal adsorption. *Chemosphere* 193, 1004–1017.
- Steimecke, M., Rümmler, S., Bron, M., 2015. The effect of rapid functionalization on the structural and electrochemical properties of high-purity carbon nanotubes. *Electrochim. Acta* 163, 1–8.
- Štengl, V., Králová, D., Opluštil, F., Němec, T., 2012. Mesoporous manganese oxide for warfare agents degradation. *Microporous Mesoporous Mater.* 156, 224–232.
- Sun, B., Zhang, J., Du, J., Qiao, J., Guan, X., 2013. Reinvestigation of the role of humic acid in the oxidation of phenols by permanganate. *Environ. Sci. Technol.* 47, 14332–14340.
- Tan, L., Liu, Q., Jing, X., Liu, J., Song, D., Hu, S., Liu, L., Wang, J., 2015. Removal of uranium(VI) ions from aqueous solution by magnetic cobalt ferrite/multiwalled carbon nanotubes composites. *Chem. Eng. J.* 273, 307–315.
- Tang, W.W., Zeng, G.M., Gong, J.L., Liang, J., Xu, P., Zhang, C., Huang, B. Bin, 2014. Impact of humic/fulvic acid on the removal of heavy metals from aqueous solutions using nanomaterials: A review. *Sci. Total Environ.* 468–469, 1014–1027.
- Tian, X., Li, T., Yang, K., Xu, Y., Lu, H., Lin, D., 2012. Effect of humic acids on physicochemical property and Cd(II) sorption of multiwalled carbon nanotubes. *Chemosphere* 89, 1316–1322.
- Toledo, T.V., 2014. Remoção de Cr(VI) de soluções aquosas por adsorção em hidróxidos duplos lamelares e em quitosana quimicamente modificada e sua aplicação

no tratamento de efluente de galvanoplastia. Tese Doutorado - Univ. Fed. Viçosa.

Toledo, T.V., Bellato, C.R., Pessoa, K.D., Fontes, M.P.F., 2013. Remoção de cromo (VI) de soluções aquosas utilizando o compósito magnético calcinado hidrotalcita-óxido de ferro: estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico. *Quim. Nova* 36, 419–425.

Toledo, T.V., Bellato, C.R., Souza, C.H.F. de, Domingues, J.T., Silva, D. de C., 2014. Preparation and evaluation of magnetic chitosan particles modified with Ethylenediamine and Fe(III) for the removal of Cr(VI) from aqueous solutions. *Quim. Nova* 37, 1610–1617.

Toledo, T. V., Bellato, C.R., Do Rosário, R.H., De Oliveira Marques Neto, J., 2011. Adsorção de arsênio(V) pelo compósito magnético hidrotalcita - óxido de ferro. *Quim. Nova* 34, 561–567.

Triki, M., Tanazefti, H., Kochkar, H., 2017. Design of β -cyclodextrin modified TiO_2 nanotubes for the adsorption of Cu(II): Isotherms and kinetics study. *J. Colloid Interface Sci.* 493, 77–84.

Vellaichamy, S., Palanivelu, K., 2011. Preconcentration and separation of copper, nickel and zinc in aqueous samples by flame atomic absorption spectrometry after column solid-phase extraction onto MWCNTs impregnated with D2EHPA-TOPO mixture. *J. Hazard. Mater.* 185, 1131–1139.

Wang, F., Pan, Y., Cai, P., Guo, T., Xiao, H., 2017. Single and binary adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions using sugarcane cellulose-based adsorbent. *Bioresour. Technol.* 241, 482–490.

Wang, G., Yang, L., Jiang, L., Shi, M., Wei, Z., Zhong, W., Li, S., Cui, J., Wei, W., 2016. Simple combination of humic acid with biogenic hydroxyapatite achieved highly efficient removal of methylene blue from aqueous solution. *R. Soc. Chem.* 6, 67888–67897.

Wang, S.G., Gong, W.X., Liu, X.W., Yao, Y.W., Gao, B.Y., Yue, Q.Y., 2007. Removal of lead(II) from aqueous solution by adsorption onto manganese oxide-coated carbon nanotubes. *Sep. Purif. Technol.* 58, 17–23.

Wang, Y., Shi, L., Gao, L., Wei, Q., Cui, L., Hu, L., Yan, L., Du, B., 2015. The removal

of lead ions from aqueous solution by using magnetic hydroxypropyl chitosan/oxidized multiwalled carbon nanotubes composites. *J. Colloid Interface Sci.* 451, 7–14.

Worch, E., 2012. Adsorption technology in water treatment: Fundamentals, processes, and modeling, Walter de Gruyter.

Xiang, B., Ling, D., Lou, H., Gu, H., 2017. 3D hierarchical flower-like nickel ferrite/manganese dioxide toward lead (II) removal from aqueous water. *J. Hazard. Mater.* 325, 178–188.

Yang, B., Gong, Q., Zhao, L., Sun, H., Ren, N., Qin, J., Xu, J., Yang, H., 2011. Preconcentration and determination of lead and cadmium in water samples with a MnO₂ coated carbon nanotubes by using ETAAS. *Desalination* 278, 65–69.

Yang, S., Li, J., Shao, D., Hu, J., Wang, X., 2009. Adsorption of Ni(II) on oxidized multi-walled carbon nanotubes: Effect of contact time, pH, foreign ions and PAA. *J. Hazard. Mater.* 166, 109–116.

Yu, S., Zhai, L., Wang, Y., Liu, X., Xu, L., Cheng, L., 2015. Synthesis of magnetic chrysotile nanotubes for adsorption of Pb(II), Cd(II) and Cr(III) ions from aqueous solution. *J. Environ. Chem. Eng.* 3, 752–762.

Zhang, L., Zeng, Y., Cheng, Z., 2016. Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan: A review. *J. Mol. Liq.* 214, 175–191.

Zhang, W., Stolojan, V., Silva, S.R.P., Wei, C., 2014. Molecular and Biomolecular Spectroscopy Raman, EELS and XPS studies of maghemite decorated multi-walled carbon nanotubes. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 121, 715–718.

Zhao, T., Ji, X., Guo, X., Jin, W., Dang, A., Li, H., Li, T., 2016. Preparation and electrochemical property of Fe₃O₄/MWCNT nanocomposite 653, 202–206.

Zhao, Y., Zhan, J., Liu, G., Zheng, M., Jin, R., Yang, L., Hao, L., Wu, X., Zhang, X., Wang, P., 2017. Evaluation of dioxins and dioxin-like compounds from a cement plant using carbide slag from chlor-alkali industry as the major raw material. *J. Hazard. Mater.* 330, 135–141.

Zhou, Y.-T., Nie, H.-L., Branford-White, C., He, Z.-Y., Zhu, L.-M., 2009. Removal of Cu²⁺ from aqueous solution by chitosan-coated magnetic nanoparticles modified

with α -ketoglutaric acid. J. Colloid Interface Sci. 330, 29–37.