

Remoção de chumbo (II) de solução aquosa por nanopartículas magnéticas (MnFe₂O₄) funcionalizadas com poliestireno sulfonado

Lead (II) removal from aqueous solution by magnetic nanoparticles (MnFe₂O₄) functionalized with sulfonated polystyrene

Pâmela Desirré Bernardes¹ , Ana Carolina Querino de Faria¹ , Marcio Ricardo Salla^{1*} , Daniel Pasquini¹ , Luís Carlos de Moraes² , Ismarley Horta Moraes¹ 

RESUMO

O presente estudo contempla a aplicação de nanopartículas magnéticas de ferrita de manganês MnFe₂O₄ (NPM) modificadas com poliestireno sulfonado (PSS) na adsorção de íons de Pb (II) para fins de tratamento de água contaminada. A funcionalização da nanopartícula com o polímero objetivou aumentar a capacidade de adsorção e incluir a utilização de material reciclável em função da importância ambiental. Os adsorventes foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, espectroscopia de energia dispersiva por raio X, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, microscopia de força atômica, análise elementar, análise termogravimétrica, ponto de carga zero, área superficial e porosidade. O PSS representou 14% da massa das nanopartículas magnéticas de MnFe₂O₄ funcionalizadas com o poliestireno sulfonado (NPM-PSS) e o teor de grupos sulfônicos foi de 17,18%. Os modelos de isoterma de Freundlich e cinético de pseudosegunda ordem apresentaram maior acurácia pelos dados experimentais de adsorção dos íons Pb (II) pela NPM-PSS, cuja capacidade de adsorção das nanopartículas variou de 6,254 a 7,535 mg g⁻¹.

Palavras-chave: metal pesado, Pb (II); adsorção; ferritas de manganês; poliestireno sulfonado; tratamento de água residual.

ABSTRACT

The present study contemplates the application of magnetic nanoparticles of manganese ferrite MnFe₂O₄ (NPM) modified with sulfonated polystyrene (PSS) in the adsorption of Pb(II) ions for the purpose of treating wastewater. The functionalization of the nanoparticle with the polymer aimed to increase the adsorption capacity and include the use of recyclable material due to its environmental importance. Adsorbents were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, atomic force microscopy, elemental analysis, thermogravimetric analysis, point of zero charge, surface area, and porosity. PSS represented around 14% of the mass of magnetic nanoparticles of MnFe₂O₄ functionalized with sulfonated polystyrene (NPM-PSS) and the content of sulfonic groups was 17.18%. The Freundlich isotherm and pseudo second order kinetic models showed greater accuracy by the experimental data of adsorption of Pb (II) ions by NPM-PSS, whose adsorption capacity of nanoparticles ranged from 6.254 to 7.535 mg g⁻¹.

Keywords: Heavy metal, Pb (II); adsorption; manganese ferrite; sulfonate polystyrene; wastewater treatment.

INTRODUÇÃO

Os metais pesados lançados nos corpos hídricos são prejudiciais aos ecossistemas aquáticos e ao ser humano em função de sua propriedade bioacumulativa. A maioria dos metais pesados é extremamente tóxica à saúde humana, pois tende a se ligar em biomoléculas como proteínas e ácidos nucleicos, prejudicando suas funções. A preocupação mundial com relação à toxicidade dos metais pesados

iniciou-se na década de 1940, com a doença de Minamata (contaminação por mercúrio) e itai-itai (contaminação por cádmio), quando o surto pela ingestão de alimentos contaminados (peixes, moluscos e arroz) com metais pesados contaminou e matou muitas pessoas (YU; TSUNODA; TSONODA, 2011). Esses metais podem causar doenças graves nos seres humanos, como anomalias congênitas, problemas renais, lesão no sistema reprodutivo e no sistema

¹Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Federal de Uberlândia - Uberlândia (MG), Brasil.

²Instituto de Química, Universidade Federal do Triângulo Mineiro - Uberaba (MG), Brasil.

*Autor correspondente: marcio.salla@ufu.br

Conflitos de interesse: os autores declaram não haver conflitos de interesse.

Financiamento: nenhum.

Recebido: 25/10/2021 - Aceito: 09/08/2022 - Reg. ABES: 2021277

nervoso (YU; TSUNODA; TSONODA, 2011). O chumbo, por exemplo, tem como alvos principais os sistemas nervoso, renal e hematológico (IARC, 2006).

Em decorrência dos danos que os metais pesados podem causar aos seres vivos, existem diretrizes a serem atendidas de descarte de águas residuais que são definidas em nível nacional (SCHELLENBERG *et al.*, 2020). Os processos convencionais de remoção de metais pesados de águas residuais podem ser inviáveis, pois demandam altos custos e geram lodo tóxico como poluição secundária (WEF, 2008). Contudo, torna-se pertinente e importante o desenvolvimento de estudos sobre formas eficazes e economicamente viáveis para a remoção desses compostos tóxicos dos efluentes.

A nanotecnologia tem elevada aplicabilidade na remoção dos metais pesados via adsorção, com diversos adsorventes naturais e sintéticos estudados na literatura. Nesse contexto, os nanocompósitos magnéticos são considerados materiais promissores, pois apresentam potencial para reúso e permitem a separação da fase líquida de forma prática e rápida por meio do magnetismo. Nesses estudos, adota-se a funcionalização das nanopartículas magnéticas com o intuito de aumentar a eficiência do método de tratamento. O poliestireno sulfonado (PSS) pode ser utilizado nesse processo de funcionalização por meio do recobrimento (AL-SABAGH *et al.*, 2018) e, além da possibilidade de melhoria da eficiência de adsorção, introduz a utilização de um material reciclável. A reciclagem transforma materiais usados que seriam descartados em produtos novos com aplicação em uma nova funcionalidade e, dessa forma, aumenta a vida útil dos aterros sanitários e preserva o meio ambiente. Trata-se de um processo importante para o desenvolvimento sustentável, considerando-se o aumento descontrolado da utilização e produção de materiais plásticos descartáveis.

O presente estudo contempla a aplicação de nanopartícula magnética de ferrita de manganês $MnFe_2O_4$ sintetizada pelo método de coprecipitação e funcionalizada com PSS na adsorção de íons Pb (II) de solução aquosa. Como não há registros na literatura que descrevem essa metodologia com o mesmo objetivo, trata-se de um estudo preliminar de um método inovador e sustentável para futura aplicação em tratamento de efluentes. Os resultados referentes às caracterizações das nanopartículas magnéticas com relação à composição química, morfologia, área superficial específica, porosidade, incorporação de grupos funcionais ativos de adsorção, mudanças nas cargas superficiais e estabilidade térmica foram relatados, bem como as propriedades de adsorção relacionadas ao estudo cinético, da isoterma e capacidade de adsorção.

METODOLOGIA

Síntese das nanopartículas magnéticas ($MnFe_2O_4$)

As nanopartículas magnéticas de ferrita de manganês, $MnFe_2O_4$ (NPM), foram sintetizadas pela adaptação do método de coprecipitação descrito por Tourinho, Franck e Massart (1990). Durante a síntese, foi adicionada gota a gota uma solução de NaOH 4 M a 900 mL de solução de aquosa que continha 158,1 mmol de $FeCl_3$, 79,0 mmol de $MnCl_2$ e 400,0 mmol de HCl, sob constante agitação de 400 rpm a 65°C até atingir o pH 13. Após se manter a mistura a 100°C sob agitação por 60 minutos, o material sólido foi lavado com água e auxílio de um ímã até atingir pH próximo ao neutro. As nanopartículas obtidas foram agitadas (300 rpm) por 15 minutos com 300 mL de HNO_3 (0,5 M) e, em seguida, neutralizadas com a lavagem.

Removeu-se o excesso de água de todo o material produzido com o auxílio de um ímã e fez-se sua dispersão em dimetilformamida, para posterior secagem em estufa a 150°C, por 24 horas. O material pulverizado foi disperso em NaOH (0,1 M) na proporção NPM:solução 1:6,9 (m/v) e mantido por 6 horas sob agitação a 200 rpm. As NPM produzidas foram então neutralizadas por meio de lavagens com água, secadas em estufa a 105°C por 36 horas e, por fim, maceradas para reduzir a aglomeração entre elas.

Funcionalização das nanopartículas magnéticas ($MnFe_2O_4$) com poliestireno sulfonado

A sulfonação aumenta a polaridade da molécula com a inserção dos grupos sulfônicos (ANDRADE, 2017). Dessa forma, adotou-se a metodologia de Brandão *et al.* (2005) adaptada por Sobreira (2016) para obter apenas 5% de sulfonação, de forma a evitar a solubilização dos polímeros em água. Dissolveram-se 20 g de poliestireno (PS) PraFesta® em 200 mL de diclorometano (CH_2Cl_2) sob agitação magnética. Após a total dissolução, adicionaram-se 16 mL de anidrido acético PA ($C_4H_6O_3$), 6 mL de ácido sulfúrico PA (H_2SO_4), e a solução foi mantida sob agitação constante por 90 minutos em temperatura de 25°C. O polímero sulfonado produzido foi precipitado em água deionizada, lavado com água até a obtenção do pH 5 e posteriormente seco em estufa a 50°C.

Para produzir as NPM-PSS, dissolveram-se 2,849 g de PSS em 0,1 L de dimetilformamida sob agitação, por aproximadamente 20 minutos. Após a completa dissolução do PSS à solução, para ocorrer o encapsulamento das NPM pelo PSS, adicionaram-se 14,244 g das nanopartículas magnéticas de $MnFe_2O_4$. Ressalta-se que a proporção de PSS para NPM foi de 1:5 ($g\ g^{-1}$). Secou-se a mistura em estufa a 150°C por aproximadamente 3 horas. Ao fim, todo o material produzido foi macerado. As NPM-PSS também foram lavadas com NaOH (0,1 M), conforme descrito anteriormente.

Caracterização dos adsorventes

A estrutura química das ferritas de manganês ($MnFe_2O_4$) NPM foi caracterizada por espectroscopia de energia dispersiva por raios X (EDS), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e difração de raios X (DRX). As composições de oxigênio, enxofre, manganês e ferro nas NPM e NPM-PSS foram determinadas por um detector de espectroscopia de energia dispersiva por raio X (EDS, 51-ADD0048, Oxford) acoplado ao microscópio eletrônico de varredura (EVO MA10, Zeiss). Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR, IR PRESTIGE-21, SHIMADZU) foram obtidos pelo método das pastilhas de brometo de potássio (KBr) (PAVIA *et al.*, 2015), no intervalo de número de onda 4.000 a 500 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras. Os padrões de DRX foram registrados por um difratômetro de raios X (XRD-6000, Shimadzu), com radiação Cu-K α ($\lambda = 0,15406\ nm$), variação angular de 5 a 80° (2 θ), taxa de varredura 2° min^{-1} , potência de 40 kV e corrente de 30 mA. Os ângulos de Bragg (θ) característicos de $MnFe_2O_4$ foram calculados com base nos valores de d_{hkl} (conforme Equação 1), disponibilizados pelo Centro Internacional para Dados de Difração (ICDD) na identificação dos índices de planos refletivos do cristal (hkl) em gráficos de difração de raios X das amostras de NPM e NPM-PSS (CULLITY, 1978).

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (1)$$

Na qual:

λ : o comprimento de onda (nm);

d_{hkl} : o espaçamento entre os planos do cristal (nm);

θ : o ângulo de Bragg.

As difrações de raios X também permitiram estimar os tamanhos dos cristaltos das partículas, considerando-se a largura angular medida na metade do pico de difração de raios X de maior intensidade, conforme a Equação 2 de Scherrer (CULLITY, 1978).

$$t_x = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

Na qual:

t_x : o tamanho do cristal (nm)

β : a largura angular medida na metade da intensidade máxima de um pico de difração (radianos).

O grau de sulfonação do PSS obtido após a síntese foi estimado por análise elementar com base na determinação dos teores de massa dos elementos químicos das amostras. As composições moleculares de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram quantificadas em termos de porcentagem de massa por um analisador elementar (2400 Series II CHNS/O, Perkin Elmer) com precisão de 0,5%, em que a acetanilida foi adotada como composto padrão (%C igual a 71,10; %H igual a 6,80; %N igual a 10,41). As análises de enxofre das amostras também foram determinadas por um analisador elementar (SC 632, LECO) de precisão próxima a 1,0%, em que o padrão utilizado na calibração foi o carvão ativado com teor de 1,06% de enxofre.

A análise termogravimétrica (TGA) permitiu observar a estabilidade dos materiais e estimar a quantidade de PSS inserida nas NPM-PSS. Em um analisador termogravimétrico (DTG-60H, Shimadzu), as amostras foram submetidas a elevação de 25 a 900°C, sob razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹ e atmosfera inerte de nitrogênio com taxa de fluxo de 50 mL.min⁻¹.

Em uma metalizadora (QR 150ES, QUORUM), amostras de NPM e NPM-PSS foram revestidas por uma fina camada de ouro, e a morfologia e características da superfície dos adsorventes foram observadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em equipamento (EVO MA10, Zeiss), operando em tensão de 25 kV. A morfologia dos adsorventes também foi observada por microscopia de força atômica (AFM). Uma gota da suspensão diluída da amostra foi

depositada sobre uma superfície de mica recém-clivada e seca com nitrogênio. As imagens foram obtidas por um microscópio de força atômica (SPM-9600, Shimadzu), no modo dinâmico, com taxa de varredura igual a 1,0 Hz, ponteiros de Si de raio de curvatura menor que 10 nm e constante elástica de 42 N m⁻¹.

Os mesoporos foram caracterizados pelo método Barrett, Joyner e Halenda (BJH) (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951) e as áreas superficiais das nanopartículas pelo método Brunauer, Emmett e Teller (BET) (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938) por um analisador de sorção (ASAP 2020, MICROMERITICS) para a análise de adsorção de nitrogênio a -196,15°C em pressão controlada.

Adsorvato

Prepararam-se soluções estoques de Pb (II) ao início de cada etapa do estudo de adsorção, de modo a obter concentrações conforme a demanda dos experimentos, dissolvendo-se o Pb(NO₃)₂ (nitrato de chumbo) em água deionizada.

Experimentos de adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados conforme esquema apresentado na Figura 1, em triplicata, regime de batelada, sob agitação mecânica de 200 rpm, temperatura de 25°C, volume de 25 mL de solução aquosa e pH das soluções ajustado com HCl ou NaOH. Ao fim dos ensaios de adsorção, retiraram-se amostras do sobrenadante para análise após a retenção dos adsorventes com o auxílio de um ímã. As amostras finais após o processo de adsorção foram preservadas em pH < 2 por meio do ajuste com ácido nítrico (ABNT, 1987), para em seguida ser quantificadas com relação à concentração de íons Pb (II) por equipamento de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (5100 ICP-OES, Agilent Technologies), no número de onda 220,353 nm. O equipamento foi calibrado com soluções padrão de Pb (II) que variaram de 1 a 10 mg L⁻¹ e coeficiente de correlação (R²) igual a 0,99. Antes das leituras, as amostras foram diluídas de forma a obter resultados contidos na faixa de calibração adotada. Além do chumbo, as concentrações residuais de ferro e manganês também foram quantificadas para verificar a ocorrência de poluição secundária em função da possibilidade de degradação das partículas magnéticas. A leitura do manganês foi realizada no número de onda 257,61 nm e intervalo de calibração de 0,0005 a 0,0100 mgL⁻¹ com R² igual a 0,99. Já a leitura do ferro foi realizada no número de onda 238,204 nm e intervalo de calibração de 0,005 a 0,100 mg L⁻¹ com R² igual a 0,99. A capacidade de adsorção obtida pelo adsorvente foi calculada pela Equação 3.

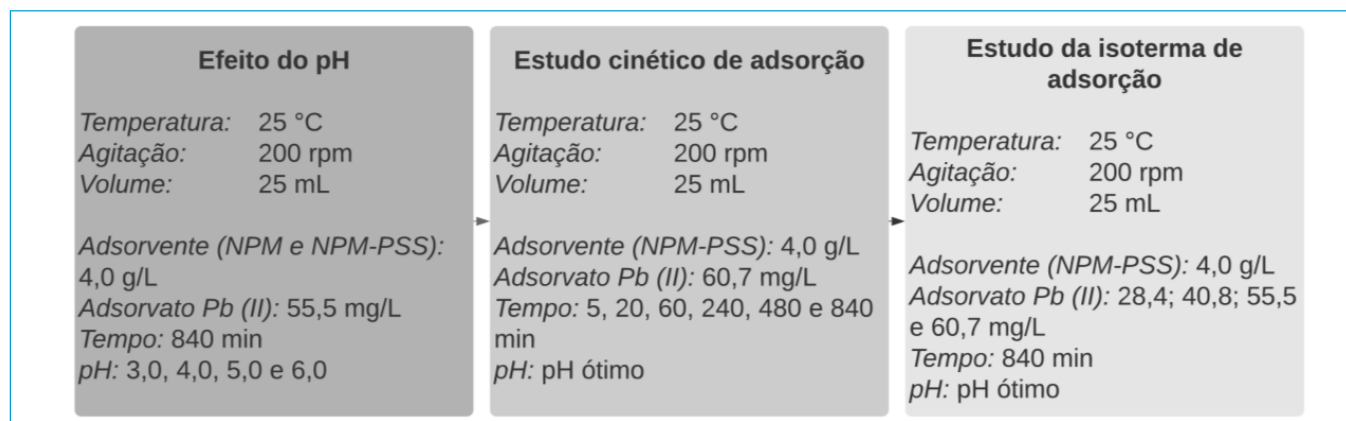


Figura 1 - Fluxograma das etapas de adsorção.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) V}{m} \quad (3)$$

Na qual:

q_t : quantidade adsorvida pelo adsorvente no tempo t (mg g⁻¹);

C_0 : concentração inicial de adsorvato (mg L⁻¹);

C_t : concentração de adsorvato na solução no tempo t (mg L⁻¹);

V : volume (L);

m : massa de adsorvente (g).

Efeito do pH

Variou-se o pH de 3 a 6, adotando-se concentração de 4 g L⁻¹ de adsorvente (NPM e NPM-PSS), concentração de 55,5 mg L⁻¹ de Pb (II) e tempo de contato igual a 14 horas. Os pontos de carga zero (PCZ) dos adsorventes foram determinados conforme Robles e Regalbuto (2004), com 0,020 g da amostra em 50 mL de água deionizada previamente ajustada com HCl e NaOH em 11 valores de pH que variaram entre 2 e 12, sob agitação por 24 horas a 25°C.

Cinética de adsorção

Para avaliar a cinética de adsorção dos íons Pb (II) pelas NPM e NPM-PSS, realizaram-se experimentos em tempos de contato de 5, 20, 60, 240, 480 e 840 minutos, concentração de 4,0 g L⁻¹ de NPM-PSS, concentração de 60,7 mg L⁻¹ de Pb (II) e na condição ótima de pH definida anteriormente. Os dados experimentais foram ajustados aos modelos não lineares de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem conforme, respectivamente, as Equações 4 e 5 (WORCH, 2012).

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad (4)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (5)$$

Nas quais:

t : o tempo de duração da reação de adsorção (min);

q_e : a quantidade adsorvida pelo adsorvente no equilíbrio (mg g⁻¹);

K_1 : a constante referente à taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (min⁻¹);

K_2 : a constante referente à taxa de adsorção de pseudossegunda ordem (g mg⁻¹ min⁻¹).

Isoterma de adsorção

Para encontrar as isotermas de adsorção, foram adotadas concentrações de Pb (II) iguais a 28,4, 40,8, 55,5 e 60,7 mg L⁻¹, concentração de 4 g L⁻¹ de NPM-PSS, na condição ótima de pH determinada anteriormente e tempo de contato de 14 horas. Os dados experimentais foram ajustados aos modelos de isoterma não lineares de Langmuir e Freundlich com base, respectivamente, nas Equações 6 e 7.

$$q_e = \frac{K_L n_L C_e}{1 + n_L C_e} \quad (6)$$

$$q_e = K_f C_e^{1/n_f} \quad (7)$$

Nas quais:

C_e : concentração de adsorvato na solução em equilíbrio (mg L⁻¹);

K_L : uma constante de Langmuir referente à capacidade máxima de adsorção no equilíbrio do adsorvato pelo adsorvente (mg g⁻¹);

n_L : uma constante de Langmuir relativa à afinidade entre adsorvato e adsorvente (SAWYER; MCCARTY; PARKIN, 2003);

K_f : o fator de capacidade de adsorção de Freundlich (mg g⁻¹ (L mg⁻¹)^{1/n_f});

n_f : o parâmetro de intensidade de adsorção de Freundlich (METCALF; EDDY, 2014).

Análise estatística

Aplicou-se o teste de comparações múltiplas de Tukey para avaliar quais capacidades médias são diferentes, variando-se os parâmetros operacionais pH, tempo de contato e concentração de adsorvato. O teste t de Student foi utilizado para avaliar se há diferença com 95% de significância entre as capacidades de adsorção médias obtidas para as NPM e NPM-PSS.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização dos adsorventes

A estrutura química das ferritas de manganês (MnFe₂O₄) foi caracterizada por EDS, FTIR e DRX. As composições elementares das NPM (Figura 2A) e NPM-PSS (Figura 2B) obtidas por EDS confirmam a presença de manganês, ferro e oxigênio em ambos os adsorventes. Nos espectros de infravermelho das NPM

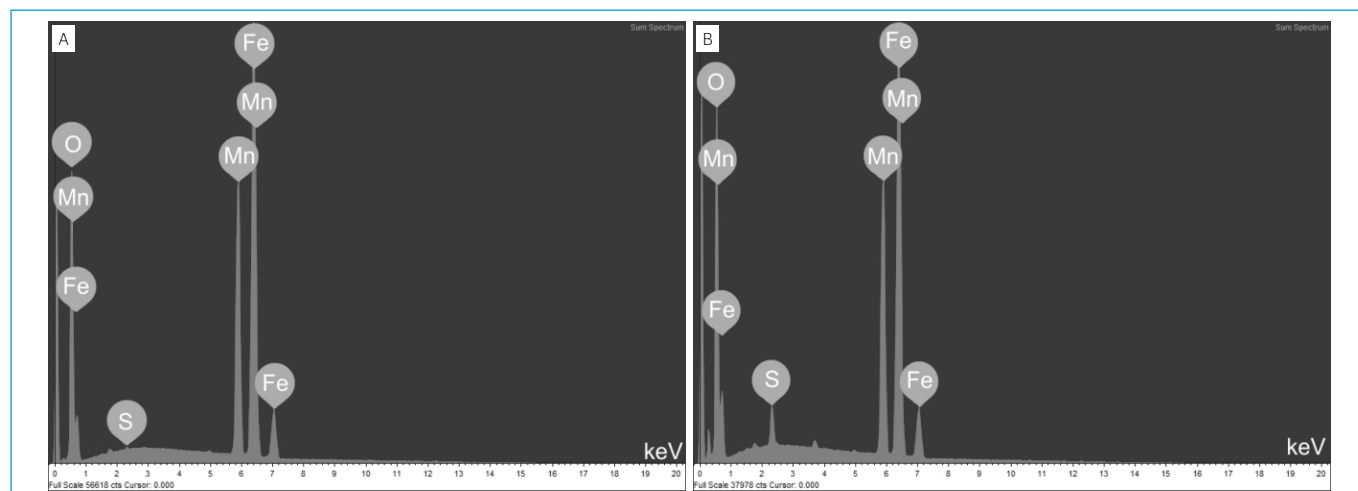


Figura 2 – Espectroscopia de energia dispersiva por raios X das (A) nanopartículas magnéticas de ferrita de manganês MnFe₂O₄ e (B) nanopartículas magnéticas de MnFe₂O₄ funcionalizadas com o poliestireno sulfonado.

e NPM-PSS (Figura 3) obtidos por FTIR, observou-se a absorvância intensa próxima ao número de onda 575 cm^{-1} , característica de vibrações de ligações Fe-O das nanopartículas de $MnFe_2O_4$ (BUJOREANU *et al.*, 1996). O padrão de DRX característico de nanopartículas magnéticas de $MnFe_2O_4$ (ICDD card n° 742403) foi observado nas NPM e NPM-PSS (ver Figura 4) e determina a estrutura do tipo espinélio cúbica de grupo espacial $Fd\bar{3}m$. A Tabela 1 apresenta os índices dos planos refletivos cristalográficos, as distâncias entre os planos e os ângulos de Bragg padronizados para as $MnFe_2O_4$ (ICDD card n° 742403), bem como os picos de intensidade das difrações de raios X observados para NPM e NPM-PSS. Dessa forma, constata-se que a síntese proposta para a produção das NPM foi concluída com eficácia e a fase cristalográfica das NPM-PSS não mudou após a funcionalização com o polímero.

Ainda de acordo com a análise por DRX, estima-se que os tamanhos dos cristaltos das NPM e NPM-PSS são, respectivamente, 34,71 e 32,05 nm, considerando-se o plano de difração (311) de maior intensidade de difração de raios X no cálculo. A análise por DRX também permitiu identificar a presença do PSS nas NPM-PSS em razão da elevação da intensidade de difração de raios X com 2θ entre 10° e 30° (ver Figura 4), referente à estrutura amorfa do polímero, por serem materiais compostos de moléculas longas e desordenadas (CULLITY, 1978).

A presença do polímero nas NPM-PSS também foi detectada por FTIR, tendo em vista que o PS é composto de grupos metileno e metino alternados, com um anel de benzeno pendente em cada unidade de repetição do os, e tais compostos foram evidenciados nos espectros de infravermelho do PS, PSS e NPM-PSS (ver Figura 3). Os estiramentos assimétricos e simétricos de metileno são vistos, respectivamente, em 2.923 e 2.850 cm^{-1} e os anéis de benzeno são encontrados em 1.600 cm^{-1} (em decorrência do estiramento das ligações carbono-carbono no anel de benzeno) e 1.492 cm^{-1} . A deformação angular da ligação de carbono-hidrogênio do anel aromático fora do plano é percebida em 756 cm^{-1} e a deformação angular do anel de benzeno, que representa a banda mais intensa no espectro característico de PS, em 698 cm^{-1} (SMITH, 1999).

A comprovação da sulfonação do PSS foi obtida graças ao aparecimento do pico em 1.410 cm^{-1} e à elevação da absorvância em 1.170 cm^{-1} no espectro de infravermelho do PSS (Figura 3A), que podem se referir, respectivamente, ao estiramento assimétrico e simétrico de grupos sulfonatos (SMITH, 1999). A absorção em 1.170 cm^{-1} característica de sulfonatos também foi observada no espectro de infravermelho das NPM-PSS (Figura 3B) e demonstra que, de fato, ocorreu a incorporação do PSS à superfície das NPM-PSS. As absorções entre os números de onda 3.500 e 3.200 cm^{-1} e em 1.630 cm^{-1} que ocorreram nos espectros de infravermelho das amostras de PSS e a elevação dessas absorções nas NPM-PSS quando comparadas às NPM podem representar a presença de água nas amostras (SMITH, 1999), e tal ocorrência pode ser explicada pela propriedade hidrofílica dos grupos sulfônicos (FATHIMA *et al.*, 2007). A elevação do pico característico de enxofre no espectro das NPM-PSS obtido por EDS também confirma a inserção dos grupos sulfônicos nas NPM-PSS.

Com base na análise elementar, estima-se que o teor de sulfonação obtido na síntese do PSS foi de 17,18%, tendo em vista que as porcentagens de massa de enxofre e carbono detectadas foram, respectivamente, 4,24 e 73,95%. Apesar do grau de sulfonação estar acima do preconizado na metodologia, o polímero não solubilizou em água, portanto não impediu sua aplicação no estudo de adsorção de íons de chumbo em solução aquosa.

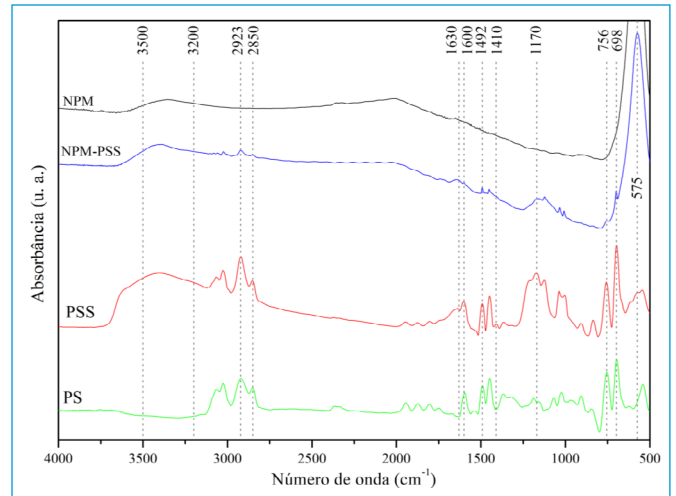


Figura 3 - Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier de poliestireno, poliestireno sulfonado, nanopartículas magnéticas de ferrita de manganês $MnFe_2O_4$ e nanopartículas magnéticas de $MnFe_2O_4$ funcionalizadas com o poliestireno sulfonado.

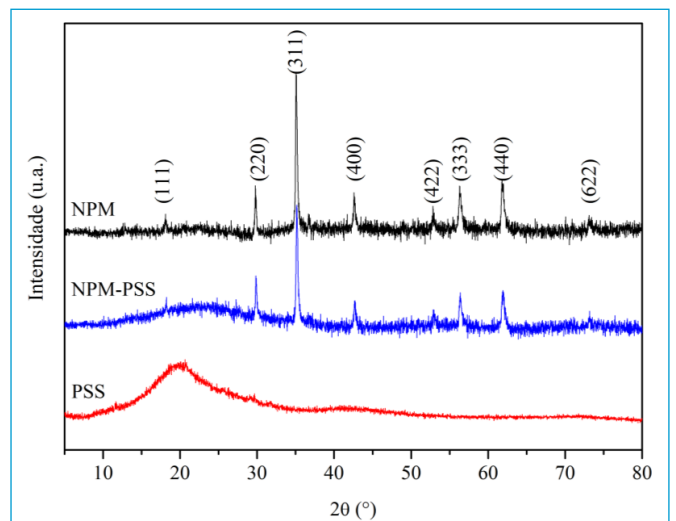


Figura 4 - Difração de raios X do poliestireno sulfonado, nanopartículas magnéticas de ferrita de manganês $MnFe_2O_4$ e nanopartículas magnéticas de $MnFe_2O_4$ funcionalizadas com o poliestireno sulfonado.

Tabela 1 - Dados de difração de raios X das nanopartículas magnéticas de ferrita de manganês $MnFe_2O_4$, nanopartículas magnéticas de $MnFe_2O_4$ funcionalizadas com o poliestireno sulfonado e $MnFe_2O_4$ padrão (ICDD card n° 742403).

$MnFe_2O_4$ (ICDD card n° 742403)			NPM	NPM-PSS
hkl	d_{hkl} (nm)	2θ (°)	2θ (°)	2θ (°)
(111)	4,914	18,04	18,10	18,22
(220)	3,009	29,66	29,78	29,84
(311)	2,566	34,94	35,06	35,16
(400)	2,128	42,45	42,58	42,66
(422)	1,737	52,64	52,84	52,88
(333)	1,638	56,11	56,30	56,38
(440)	1,505	61,59	61,80	61,92
(622)	1,283	73,79	73,10	73,16

NPM: nanopartículas magnéticas de ferrita de manganês $MnFe_2O_4$; NPM-PSS: nanopartículas magnéticas de $MnFe_2O_4$ funcionalizadas com o poliestireno sulfonado.

De acordo com as curvas da TGA (Figura 5A) e termogravimetria derivada (DTG) (Figura 5B), a decomposição do PS ocorreu em um único estágio entre 360 e 456°C com taxa máxima em 429°C. O intervalo obtido é próximo ao observado em outros estudos (MARTINS; RUGGERI; PAOLI, 2003; DENG; MARLOW, 2012; CAI *et al.*, 2014). Como esperado, perdas de massa referentes ao polímero também foram detectadas nas amostras de PSS e NPM-PSS. As decomposições do polímero em ambas as amostras apareceram entre 330 e 480°C, com taxa máxima em aproximadamente 440°C. Por meio das curvas de TGA, estima-se que o PSS represente 14% da massa das NPM-PSS. A perda de massa das NPM-PSS referente ao PSS demonstra que ocorreu a incorporação do polímero nas partículas, em proporção próxima à adotada na metodologia. No estudo termogravimétrico também foi constatada uma pequena diminuição da estabilidade térmica do PSS quando comparado ao PS após a sulfonação do polímero, tendo em vista que sua decomposição começa em 330°C e a perda de massa do PS inicia-se em 360°C. Contudo, a menor estabilidade térmica do PSS não impediu sua utilização na síntese das NPM-PSS, uma vez que a maior temperatura utilizada na metodologia foi de 150°C.

A morfologia das NPM (Figura 6A) e NPM-PSS (Figura 6B) de formato esférico e superfície lisa puderam ser observadas nas imagens obtidas por MEV. Na análise por AFM, em comparação com as NPM (Figura 7A), as NPM-PSS (Figura 7B) apresentaram morfologia de formato esférico e superfície lisa pelo fato de estarem menos aglomeradas. A menor aglomeração das NPM-PSS pode ser explicada pela presença do PSS, já que a funcionalização na superfície das nanopartículas por polímeros gera repulsão entre elas em meio líquido (TOURINHO *et al.*, 1998; ROMERO-CANO; MARTÍN-RODRÍGUEZ; NIEVES, 2001).

O volume total e o diâmetro médio dos poros das nanopartículas determinados pelo método BJH para a análise de mesoporos estão apresentados na Tabela 2. As NPM e NPM-PSS são classificadas pela International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) como mesoporosas, pois seus diâmetros médios dos poros são, respectivamente, 22,20 e 33,08 nm e, portanto, pertencem ao intervalo de 2 e 50 nm (SING *et al.*, 1985). A pequena redução no volume total de poros das NPM-PSS para 0,0547 cm³ g⁻¹ pode ser justificada pela incorporação do PSS em seu interior. Já o aumento no diâmetro médio dos

poros das NPM-PSS para 33,08 nm pode ter ocorrido por conta da formação de poros novos e maiores pela cadeia polimérica.

A Figura 8 apresenta as isotermas das NPM e NPM-PSS referentes ao volume do gás nitrogênio adsorvido em função da pressão relativa. Constatou-se que ambas são classificadas pela IUPAC como isotermas do tipo IV (a) (THOMMES *et al.*, 2015) e, portanto, são passíveis de análise pelo método BET (SING *et al.*, 1985), pois possuem um ponto característico que define a conclusão do estágio em monocamada e o início da adsorção em multicamada (THOMMES *et al.*, 2015). Na teoria desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller (BET), não há limite para o número de camadas que pode ser acomodado na superfície do adsorvente. Trata-se de uma expansão da isoterma de Langmuir que considera a energia de adsorção homogênea, ou seja, não muda com o progresso da adsorção e não há interação entre as moléculas adsorvidas (DO, 1998). As isotermas do tipo IV (a) são caracterizadas por adsorção inicial em monocamada, em que todas as moléculas adsorvidas estão em contato com a superfície do adsorvente, seguida de adsorção em multicamada, em que a adsorção acomoda mais de uma camada de moléculas e por condensação nos poros em faixas de pressão relativa elevadas, em que o gás condensa em fase semelhante à líquida no poro em pressão inferior à de saturação do líquido, acompanhada por histerese. A histerese representa os casos em que as curvas de adsorção e dessorção não coincidem e ocorrem quando a largura dos poros é superior à largura crítica que depende do sistema de adsorção (tipo de adsorvato e formato do poro do adsorvente) e da temperatura (THOMMES *et al.*, 2015). As áreas superficiais específicas obtidas pelo método BET para as NPM e NPM-PSS estão apresentadas na Tabela 2. A redução da área superficial específica das NPM-PSS para 6,61 m² g⁻¹ está de acordo com o esperado, tendo em vista o aumento do tamanho das nanopartículas após seu revestimento com o polímero.

Efeito do pH

As condições operacionais de adsorção podem ser otimizadas por meio de ensaios experimentais para maximizar o desempenho do adsorvente. Dessa forma, por se tratar de um parâmetro de controle operacional que pode influenciar de

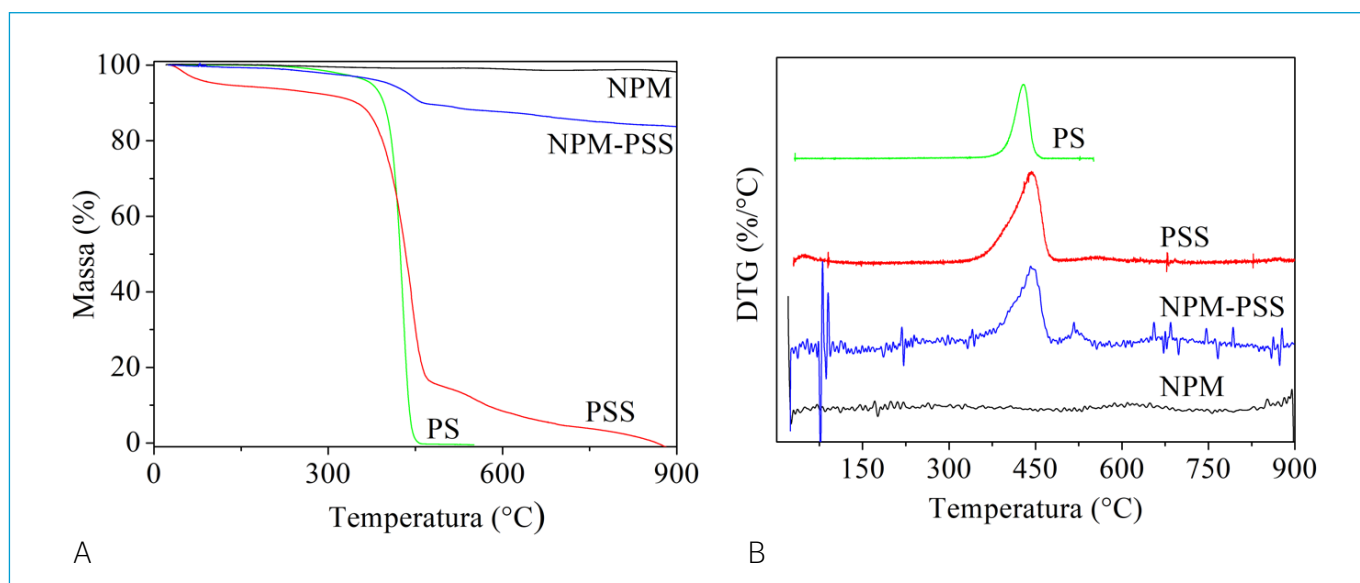


Figura 5 - (A) Análise termogravimétrica e (B) termogravimetria derivada.

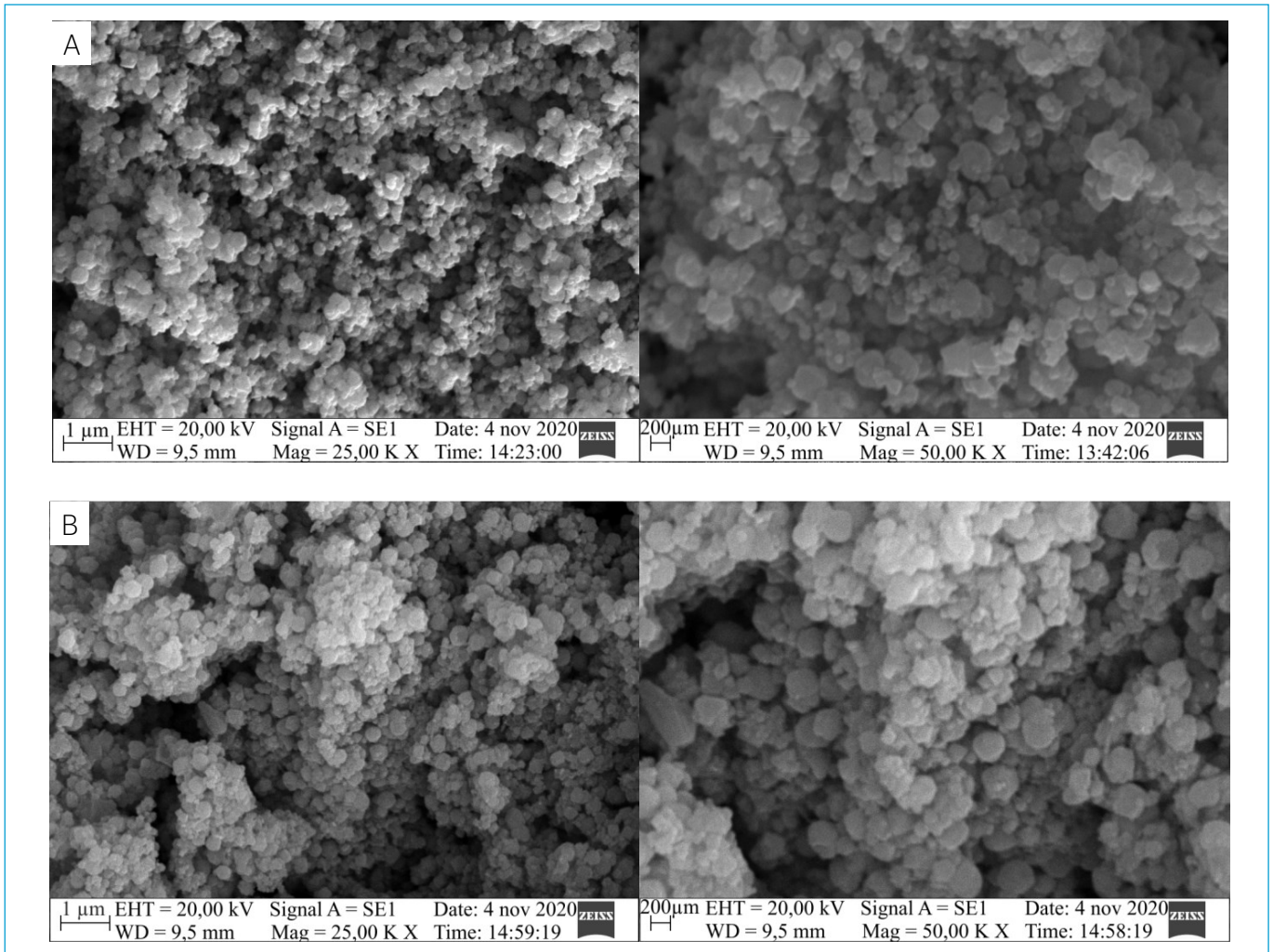


Figura 6 - Microscopia eletrônica de varredura das (A) nanopartículas magnéticas de ferrita de manganês $MnFe_2O_4$ e (B) nanopartículas magnéticas de $MnFe_2O_4$ funcionalizadas com o poliestireno sulfonado.

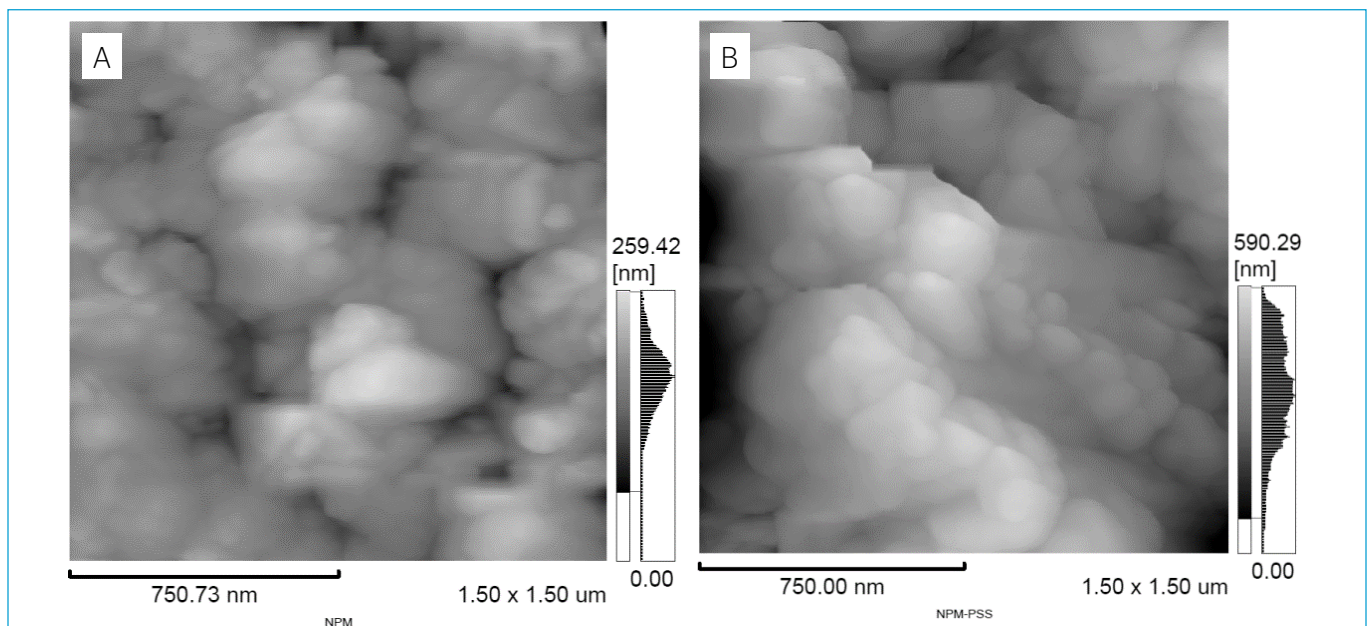


Figura 7 - Microscopia de força atômica das (A) nanopartículas magnéticas de ferrita de manganês $MnFe_2O_4$ e (B) nanopartículas magnéticas de $MnFe_2O_4$ funcionalizadas com o poliestireno sulfonado.

forma significativa na adsorção, o efeito pH foi estudado para avaliar o comportamento das NPM e NPM-PSS na adsorção de íons Pb (II).

Os PCZ obtidos para as amostras de PSS, NPM e NPM-PSS (Figura 9) foram, respectivamente, 4,09, 7,06 e 6,89. A pequena diminuição do PCZ das

Tabela 2 - Métodos Brunauer, Emmett e Teller e Barrett, Joyner e Halenda das nanopartículas magnéticas de ferrita de manganês $MnFe_2O_4$ e nanopartículas magnéticas de $MnFe_2O_4$ funcionalizadas com o poliestireno sulfonado.

Amostras	Área superficial específica ($m^2 g^{-1}$)	Volume total de poros ($cm^3 g^{-1}$)	Diâmetro médio de poros (nm)
NPM	12,18	0,0676	22,20
NPM-PSS	6,61	0,0547	33,08

NPM: nanopartículas magnéticas de ferrita de manganês $MnFe_2O_4$; NPM-PSS: nanopartículas magnéticas de $MnFe_2O_4$ funcionalizadas com o poliestireno sulfonado.

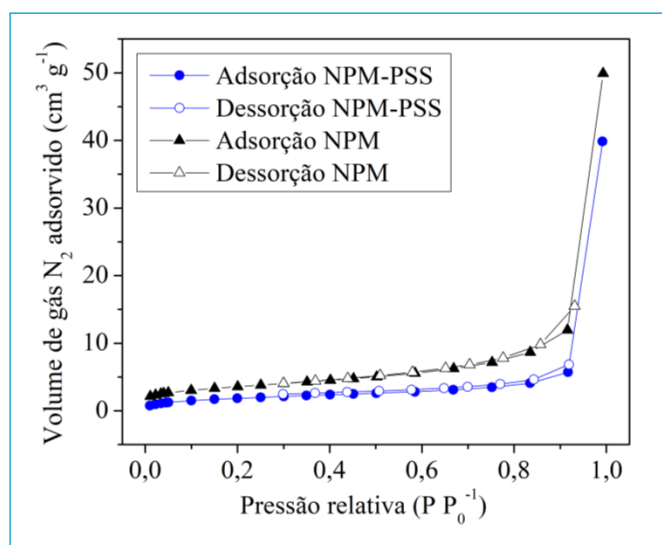


Figura 8 - Isoterma de adsorção de gás N_2 pelas (A) nanopartículas magnéticas de ferrita de manganês $MnFe_2O_4$ e (B) nanopartículas magnéticas de $MnFe_2O_4$ funcionalizadas com o poliestireno sulfonado.

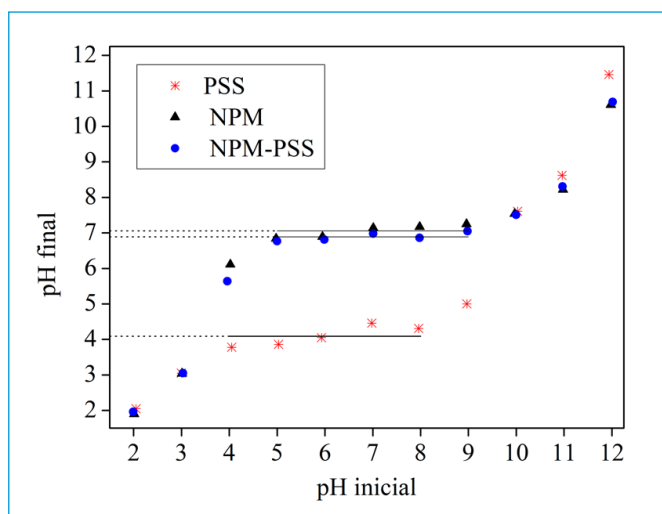


Figura 9 - Pontos de carga zero de poliestireno sulfonado, nanopartículas magnéticas de ferrita de manganês $MnFe_2O_4$ e nanopartículas magnéticas de $MnFe_2O_4$ funcionalizadas com o poliestireno sulfonado.

NPM-PSS em relação às NPM pode ser explicada pela inserção do PSS em sua estrutura, que garante maior número de sítios ativos de adsorção. Acima do PCZ, a carga líquida na superfície dos materiais é negativa e favorece a adsorção dos cátions metálicos (MCCAFFERTY, 2010), no entanto esses valores não foram adotados neste estudo de forma a evitar a precipitação do hidróxido de chumbo (POWELL *et al.*, 2009).

O comportamento da capacidade de adsorção e da eficiência de remoção de Pb (II) pelas NPM e NPM-PSS em função da variação de pH está demonstrado no gráfico da Figura 10. Conforme esperado, a capacidade de adsorção e a eficiência de remoção aumentam com a elevação do pH, tendo em vista que a quantidade de cargas negativas na superfície dos adsorventes é maior.

Observa-se que as NPM não removeram íons Pb (II) da solução em pH 3, porém as NPM-PSS apresentaram 16% de remoção (Figura 10). Um dos fatores que influenciaram na menor eficiência das partículas não funcionalizadas com o polímero foi a degradação. De acordo com os dados apresentados na Figura 11 referentes às concentrações residuais de Fe e Mn ao fim dos experimentos, constatou-se que as NPM sofreram maior degradação principalmente em pH 3, quando comparadas às NPM-PSS. Soluções ácidas podem degradar as nanopartículas magnéticas com o tempo (SILVA, 2011) e a funcionalização dos adsorventes com o PSS garantiu maior resistência à decomposição. As capacidades de adsorção das NPM foram $6,856 mg g^{-1}$ em pH 5 e $6,936 mg g^{-1}$ em pH 6. As NPM-PSS obtiveram $7,461$ e $7,520 mg g^{-1}$ de capacidade de adsorção em pH 5 e 6, respectivamente. Apesar dos valores médios encontrados em pH 6 serem maiores, de acordo com o teste de Tukey (Tabela 3) não houve diferença estatística significativa entre os resultados médios obtidos em pH 5 e 6 na análise individual dos adsorventes, ou seja, ambos poderiam ser utilizados como pH ótimo para o sistema de adsorção adotado. De acordo com a fundamentação teórica que sustenta que a quantidade de cargas negativas aumenta com a elevação do pH, favorecendo a adsorção de cátions, e por estar o pH 6 mais próximo ao pH neutro característico da água, ele foi considerado como a melhor condição operacional para a aplicação do método de tratamento proposto.

A análise estatística feita pelo teste *t*, que compara as NPM com as NPM-PSS (Tabela 4), indica que em pH 4 os adsorventes não apresentaram diferença significativa nas capacidades de adsorção médias. No entanto, em pH 5 e 6 as

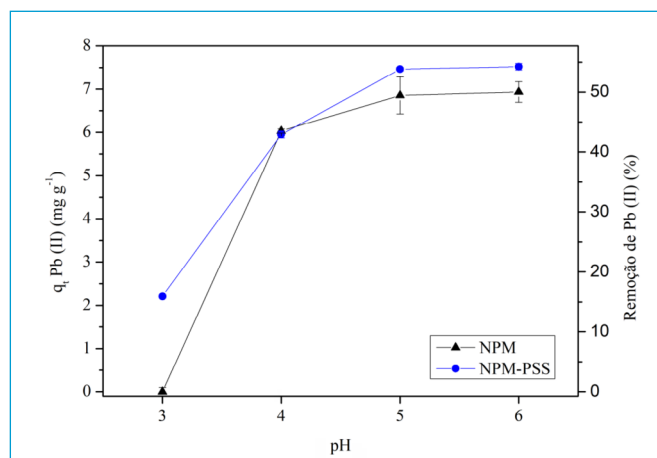


Figura 10 - Eficiência de remoção de Pb(II) e capacidade de adsorção das nanopartículas magnéticas de ferrita de manganês $MnFe_2O_4$ e nanopartículas magnéticas de $MnFe_2O_4$ funcionalizadas com o poliestireno sulfonado em função do pH.

capacidades de adsorção médias obtidas para as NPM-PSS são estatisticamente maiores. As NPM obtiveram 50% e as NPM-PSS obtiveram 54,3% de eficiência máxima de remoção de Pb (II) em pH 6 (Figura 10). Ainda na Tabela 4, observa-se que o teste *t* de Student para pH 3 foi prejudicado, visto que, conforme já mencionado anteriormente, a NPM isolada não conseguiu adsorver Pb (II) em função da maior degradação da nanopartícula em pH ácido.

Cinética de adsorção

Os resultados obtidos nos experimentos do estudo cinético e o ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem estão apresentados na Figura 12. Os coeficientes de correlação obtidos para as NPM-PSS no ajuste ao modelo de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem foram, respectivamente, 0,8632 e 0,9515. Dessa forma, constata-se que a adsorção de íons Pb (II) pelas NPM-PSS segue uma lei de taxa de segunda ordem. O coeficiente K_2 relacionado à taxa de adsorção obtido foi de 0,0019 g mg⁻¹ min⁻¹. Ressalta-se que não há teoria fundamentada na literatura que relacione os coeficientes de taxa de adsorção com as condições do processo, e os coeficientes obtidos podem não ser aplicáveis às condições diferentes das adotadas neste estudo cinético (WORCH, 2012).

De acordo com a Figura 12, observa-se que a variação incremental na capacidade de adsorção é alta no início e decai com o decorrer do tempo em função da disponibilidade de sítios ativos de adsorção e da concentração de adsorvato em meio líquido diminuírem. O sistema atinge o equilíbrio de adsorção quando a concentração de adsorvato na solução permanece constante em função do tempo. A diferença de remoção de íons Pb (II) pelas NPM-PSS entre os tempos 480 e 840 min foi em média de 4,721 mg L⁻¹, que corresponde a 7,8% da

Tabela 4 - Teste *t* de Student (95% de significância) que compara as médias das capacidades de adsorção obtidas para as nanopartículas magnéticas de ferrita de manganês MnFe₂O₄ e nanopartículas magnéticas de MnFe₂O₄ funcionalizadas com o poliestireno sulfonado no estudo do efeito do pH.

pH	t-valor	GL	Valor p
3	--	--	--
4	1,488	4	0,105
5	-6,943	2	0,010
6	-4,021	4	0,008

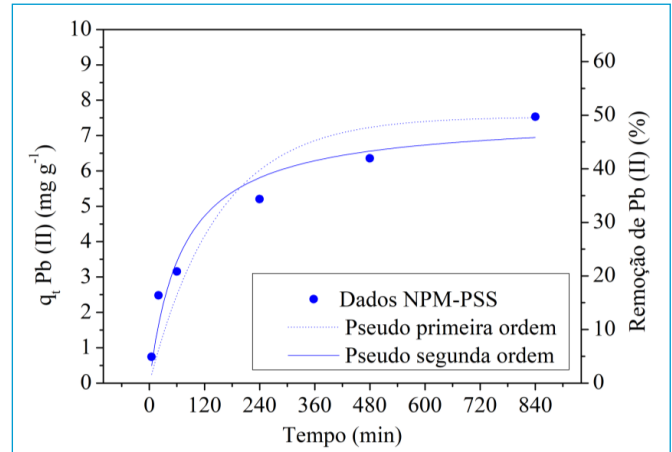


Figura 12 - Modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem das nanopartículas magnéticas de MnFe₂O₄ funcionalizadas com o poliestireno sulfonado.

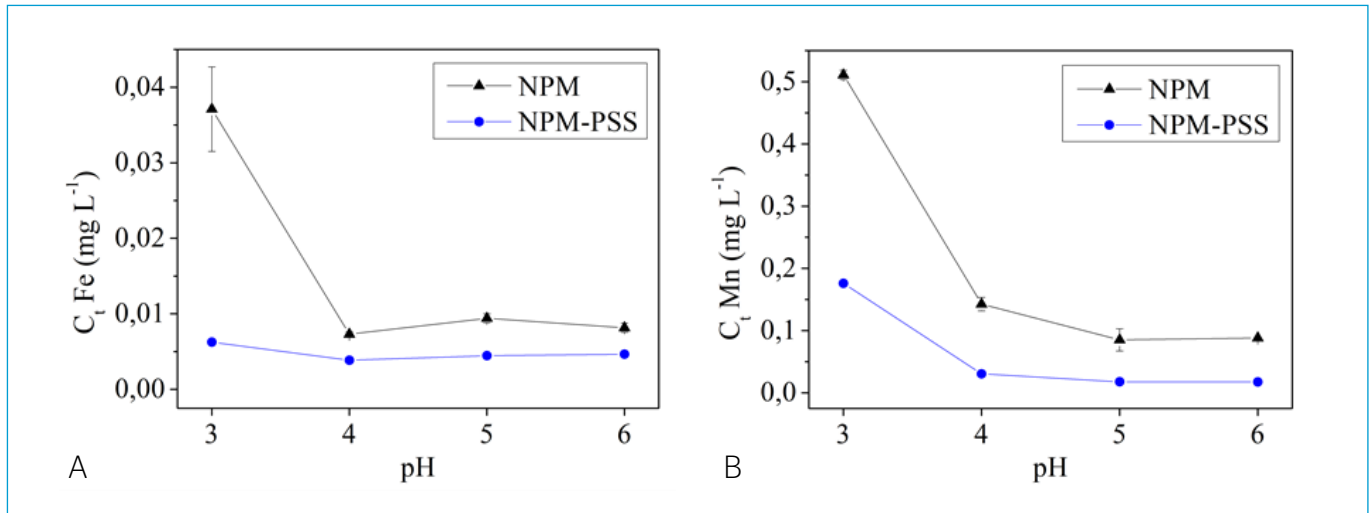


Figura 11 - Concentrações residuais de (A) Fe e (B) Mn.

Tabela 3 - Análise de Variância (Tukey) das capacidades de adsorção das nanopartículas magnéticas de ferrita de manganês MnFe₂O₄ e nanopartículas magnéticas de MnFe₂O₄ funcionalizadas com o poliestireno sulfonado no estudo do efeito do pH.

	Níveis - pH					
	4-3	5-3	6-3	5-4	6-4	6-5
Valor p (NPM)	2,4E-08	1,3E-08	1,2E-08	0,029	0,018	0,986
Valor p (NPM-PSS)	1,0E-09	3,4E-12	1,9E-13	1,9E-06	1,1E-06	0,805

concentração inicial. Quando comparada a outros estudos na literatura, considera-se relevante a variação de remoção de adsorvato ocorrida nos últimos 360 minutos (KAKAVANDI *et al.*, 2015; MOUSAVI *et al.*, 2019). Além disso, os resultados médios de capacidades de adsorção das NPM-PSS nos diferentes tempos de contato mostraram-se estatisticamente diferentes de acordo com o teste de Tukey (Tabela 5). Dessa forma, considera-se que o estudo não atingiu o equilíbrio de adsorção até o tempo máximo de contato igual a 840 minutos. A baixa taxa de adsorção das NPM-PSS pode ser caracterizada e explicada pelo fato de as partículas não apresentarem boa dispersão em meio líquido em razão das propriedades do polímero, como, por exemplo, o caráter hidrofóbico.

Apesar de a adsorção das NPM-PSS ocorrer de forma lenta por causa da dispersão reduzida, nota-se o gradual aumento da eficiência de remoção e da capacidade de adsorção em função do tempo. Para obter a capacidade máxima de adsorção das NPM-PSS nas condições adotadas, os estudos deveriam prosseguir adotando tempos maiores de reação até o estabelecimento do equilíbrio de adsorção. No entanto, ressalta-se que tempos elevados podem ser inviáveis em tratamento de efluentes.

Isoterma de adsorção

O ajuste dos dados experimentais aos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich estão apresentados na Tabela 6 e na Figura 13. Observa-se na isoterma que a capacidade de adsorção aumenta até atingir um estado de saturação máximo com a elevação da concentração inicial de adsorvato, mantendo-se o

Tabela 5 - Análise de variância (Tukey) das capacidades de adsorção das nanopartículas magnéticas de $MnFe_2O_4$ funcionalizadas com o poliestireno sulfonado no estudo cinético.

Níveis - tempo (min)	Valor p
20-5	2,0E-07
60-5	2,2E-08
240-5	9,1E-11
480-5	8,6E-13
840-5	5,2E-14
60-20	0,00066
240-20	2,0E-08
480-20	1,8E-09
840-20	9,3E-12
240-60	9,9E-08
480-60	8,4E-09
840-60	1,2E-10
480-240	1,3E-05
840-240	2,7E-08
840-480	5,5E-06

restante das condições operacionais constantes. O aumento da capacidade de adsorção ocorre pela maior disponibilidade de adsorvato, que intensifica a difusão na camada limite do adsorvente. As NPM-PSS atingiram o limite de saturação da capacidade de adsorção em aproximadamente $7,535 \text{ mg g}^{-1}$. A saturação foi constatada estatisticamente pelo teste de Tukey (Tabela 7), tendo em vista que as capacidades médias nas concentrações maiores de Pb (II) não apresentaram diferenças significativas. No entanto, como o equilíbrio de adsorção não foi atingido até o tempo de contato máximo de 840 minutos, as capacidades de adsorção obtidas para as NPM-PSS poderiam ser maiores.

Os coeficientes de correlação obtidos nos ajustes aos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich foram, respectivamente, 0,9984 e 0,9998 (Tabela 6). A isoterma de Langmuir assume que a adsorção é um fenômeno químico, em que um único adsorvato se liga a um único sítio ativo do adsorvente e, dessa forma, a camada adsorvida não excede a espessura de um átomo do adsorvato (LANGMUIR, 1916). O modelo também considera os sítios ativos de adsorção energeticamente uniformes (SAWYER; MCCARTY; PARKIN, 2003). Já a isoterma de Freundlich assume distribuição energética heterogênea nos sítios ativos de adsorção (DO, 1998) e não restringe a adsorção em uma única camada de adsorvato na superfície do adsorvente (LANGMUIR, 1916). Ressalta-se que a isoterma de Freundlich pode ser derivada da isoterma de Langmuir, em que cada sítio de adsorção com sua respectiva afinidade pelo adsorvato obedece à isoterma de Langmuir, ou seja, a isoterma de Freundlich é um composto da isoterma de Langmuir com diferentes coeficientes n_L relativos à afinidade (WEBER JUNIOR; DIGIANO, 1996). Dessa forma, como o coeficiente de correlação do modelo de Freundlich foi superior, porém ambos foram altos, pode-se constatar que existe uma pequena heterogeneidade na distribuição energética dos sítios ativos de adsorção. Contudo, sabe-se

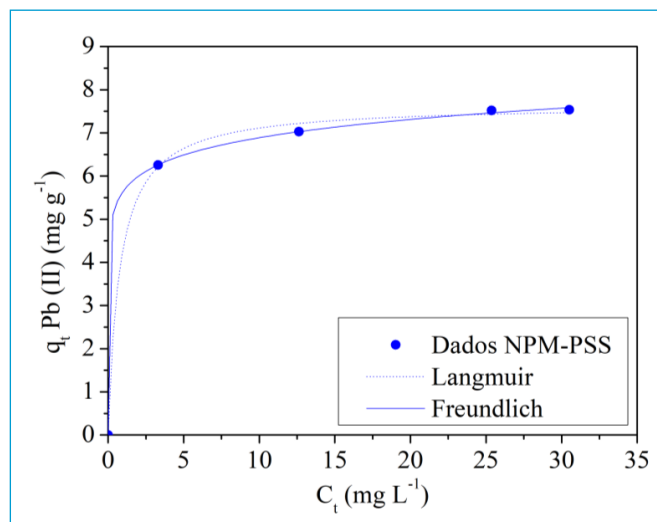


Figura 13 - Modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich das nanopartículas magnéticas de $MnFe_2O_4$ funcionalizadas com o poliestireno sulfonado.

Tabela 6 - Parâmetros dos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich das nanopartículas magnéticas de ferrita de manganês $MnFe_2O_4$ e nanopartículas magnéticas de $MnFe_2O_4$ funcionalizadas com o poliestireno sulfonado.

Adsorvente	Langmuir			Freundlich		
	K_L	n_L	R^2	K_F	n_F	R^2
NPM-PSS	$7,6583 \pm 0,1030$	$1,3012 \pm 0,1956$	0,9984	$5,6454 \pm 0,0594$	$11,5761 \pm 0,4995$	0,9998

Tabela 7 - Análise de Variância (Tukey) das capacidades de adsorção das nanopartículas magnéticas de MnFe₂O₄ funcionalizadas com o poliestireno sulfonado no estudo da isoterma.

	Níveis - concentração de Pb (II)					
	40,8-28,4	55,5-28,4	60,7-28,4	55,5-40,8	60,7-40,8	60,7-55,5
Valor p	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,993

que a realização de experimentos em concentrações iniciais menores de adsorvato é essencial para uma análise concisa com relação à caracterização do modelo de isoterma que representa o sistema de adsorção estudado. A isoterma obtida para as NPM-PSS é classificada como favorável à adsorção (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993) e indica a obtenção relativa de altas cargas pelo adsorvente em baixas concentrações de adsorvato.

CONCLUSÕES

As caracterizações permitiram demonstrar que a síntese pelo método de coprecipitação para a produção das nanopartículas magnéticas de MnFe₂O₄ e a funcionalização das NPM-PSS foram bem-sucedidas. O PSS representou 14% da massa das NPM-PSS e apresentou teor de sulfonação de 17,18%. As NPM e NPM-PSS foram classificadas como mesoporosas e os tamanhos médios de seus cristalitos foram estimados em 34,71 e 32,05 nm, respectivamente. Dado o recobrimento com o PSS, a área superficial específica obtida para as NPM-PSS (6,61 m² g⁻¹) foi menor que a das NPM (12,18 m² g⁻¹).

Com base nos estudos de adsorção, definiu-se que o pH 6 é o ideal e otimiza o desempenho das nanopartículas magnéticas. Os dados experimentais das NPM-PSS foram mais bem representados pelo modelo cinético de pseudosegunda ordem e pela isoterma de Freundlich, que não limita a adsorção em monocamada e apresenta distribuição energética heterogênea nos sítios de adsorção. O equilíbrio de adsorção não foi obtido até 840 minutos no estudo

cinético, e a baixa taxa de adsorção pode estar relacionada à reduzida dispersão das NPM-PSS em meio líquido em razão das propriedades do PSS. A isoterma obtida para as NPM-PSS é classificada como favorável e possibilita a adsorção de altas cargas de Pb (II) em concentrações baixas do adsorvato.

A capacidade máxima de adsorção obtida para as NPM-PSS foi de 7,53 mg g⁻¹. As NPM apresentaram resultados de capacidade de adsorção que foram ligeiramente superados pelas NPM-PSS. Contudo, novos estudos devem ser conduzidos no sentido de melhorar a dispersão das nanopartículas magnéticas de MnFe₂O₄ modificadas com poliestireno sulfonado, tendo em vista que a inclusão dos grupos sulfônicos favorece a adsorção e, portanto, apresenta potencial para aprimoramento e posterior aplicação.

CONTRIBUIÇÕES DOS AUTORES

Bernardes, P.D.: Conceituação, Curadoria de Dados, Análise Formal, Investigação, Metodologia, Escrita — Primeira Redação. Faria, A.C.Q.: Conceituação, Curadoria de Dados, Análise Formal, Investigação, Metodologia, Escrita — Primeira Redação. Salla, M.R.: Obtenção de Financiamento, Administração do Projeto, Recursos, Supervisão, Escrita — Revisão e Edição. Pasquini, D.: Obtenção de Financiamento, Investigação, Metodologia, Administração do Projeto, Recursos, Supervisão, Validação, Visualização, Escrita — Revisão e Edição. Morais, L.C.: Investigação, Metodologia, Supervisão, Validação. Morais, I.L.H.: Metodologia, Supervisão, Escrita — Revisão e Edição.

REFERÊNCIAS

- AL-SABAGH, A.M.; MOUSTAFA, Y.M.; HAMDY, A.; KILLA, H.M.; GHANEM, R.T.M.; MORSI, R.E. Preparation and characterization of sulfonated polystyrene/magnetite nanocomposites for organic dye adsorption. *Egyptian Journal of Petroleum*, v. 27, n. 3, p. 403-413, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2017.07.004>
- ANDRADE, B.T.N.C. Síntese de poliestireno parcialmente sulfonado a partir de resíduos de poliestireno para aplicação como aditivo superplastificante em concretos e argamassas. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, CEFET-MG, Belo Horizonte, 2017.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 9898: preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores. Rio de Janeiro: ABNT, 1987.
- BARRETT, E.P.; JOYNER, L.G.; HALENDA, P.P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, v. 73, n. 1, p. 373-380, 1951. <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>
- BRANDÃO, L.R.; MEIRELES, C.S.; ASSUNÇÃO, R.M.N.; RODRIGUES FILHO, G. Diffusion of water through poly(styrenesulfonate) membranes produced from the sulfonation of wasted PS plastic cups. *Polymer Bulletin*, v. 55, n. 4, p. 269-275, 2005. <https://doi.org/10.1007/s00289-005-0430-1>
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- BUJOREANU, V.M.; SEGAL, E.; BREZEANU, M.; SALMON, R.; VIDEAU, J.J.; GHEORGHIES, C. On the formation of manganese ferrite from MnO₂ and FeSO₄·7H₂O aqueous solutions through coprecipitation. *Thermochimica Acta*, v. 288, n. 1-2, p. 221-237, 1996. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(96\)03034-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(96)03034-1)
- CAI, W.; WANG, W.; YANG, Y.; REN, G.; CHEN, T. Sulfonated polystyrene spheres as template for fabricating hollow compact silver spheres via silver-mirror reaction at low temperature. *RSC Advances*, v. 4, n. 5, p. 2295-2299, 2014. <https://doi.org/10.1039/C3RA46210B>
- CULLITY, B.D. Elements of X-Ray Diffraction. 2. Ed. Filipinas: Addison-Wesley, 1978.

- DENG, T.; MARLOW, F. Synthesis of Monodisperse Polystyrene@Vinyl-SiO₂ Core-Shell Particles and Hollow SiO₂ Spheres. *Chemistry of Materials*, v. 24, n. 3, p. 536-542, 2012. <https://doi.org/10.1021/cm203099m>
- DO, D.D. Adsorption analysis: equilibria and kinetics. Londres: Imperial College Press, 1998. (Series on Chemical Engineering, v. 2)
- FATHIMA, N.N.; ARAVINDHAN, R.; LAWRENCE, D.; YUGANDHAR, U.; MOORTHY, T.S.R.; NAIR, B.U. SPEEK polymeric membranes for fuel cell application and their characterization: A review. *Journal of Scientific & Industrial Research*, v. 66, n. 3, p. 209-219, 2007.
- INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER (IARC). Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Lyon: IARC, 2006. (Inorganic and Organic Lead Compounds, v. 87)
- KAKAVANDI, B.; KALANTARY, R.R.; JAFARI, A.J.; NASSERI, S.; AMERI, A.; ESRAFILI, A.; AZARI, A. Pb(II) adsorption onto a magnetic composite of activated reacr and superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles: experimental and modeling study. *Clean-soil Air Water*, v. 43, n. 8, p. 1157-1166, 2015. <https://doi.org/10.1002/clen.201400568>
- LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *Journal of the American Chemical Society*, v. 38, n. 11, p. 2221-2295, 1916. <https://doi.org/10.1021/ja02268a002>
- MARTINS, C.R.; RUGGERI, G.; PAOLI, M. Synthesis in pilot plant scale and physical properties of sulfonated polystyrene. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 14, n. 5, p. 797-802, 2003. <https://doi.org/10.1590/SO103-50532003000500015>
- MCCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOTT, P. Unit operations of chemical engineering. 5. Ed. McGraw-Hill, 1993.
- MCCAFFERTY, E. Relationship between the isoelectric point (pHpzc) and the potential of zero charge (Epzc) for passive metals. *Electrochimica Acta*, v. 55, n. 5, p. 1630-1637, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.200910.040>
- METCALF; EDDY. Wastewater engineering: treatment and resource recovery. 5. Ed. Nova York: McGraw-Hill, 2014.
- MOUSAVI, S.V.; BOZORGIAN, A.; MOKHTARI, N.; GABRIS, M.A.; NODEH, H.R.; WAN, W.A. A novel cyanopropylsilane-functionalized titanium oxide magnetic nanoparticle for the adsorption of nickel and lead ions from industrial wastewater: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Microchemical Journal*, v. 145, p. 914-920, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.11.048>
- PAVIA, D.L.; LAMPMAN, G.M.; KRIZ, G.S.; VYVYAN, J.R. Introduction to spectroscopy. 5. Ed. Stamford: Cengage Learning, 2015.
- POWELL, K.J.; BROWN, P.L.; BYRNE, R.H.; GAJDA, T.; HEFTER, G.; LEUZ, A.; SJÖBERG, S.; WANNER, H. Chemical speciation of environmentally significant metals with inorganic ligands. Part 3: The Pb²⁺ + OH⁻, Cl⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻, and PO₄³⁻ systems (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, v. 81, n. 12, p. 2425-2476, 2009. <https://doi.org/10.1351/PAC-REP-09-03-05>
- ROBLES, J.O.; REGALBUTO, J.R. The engineering of Pt/carbon catalyst preparation for application on proton exchange fuel cell membrane (PEFCM). Summer Program, Catalysis Laboratory. Chicago: University of Illinois, 2004.
- ROMERO-CANO, M.S.; MARTÍN-RODRÍGUEZ, A.; NIEVES, F.J. Electrosteric stabilization of polymer colloids with different functionality. *Langmuir*, v. 17, n. 11, p. 3505-3511, 2001. <https://doi.org/10.1021/la001659l>
- SAWYER, C.N.; MCCARTY, P.L.; PARKIN, G.F. Chemistry for environmental engineering and science. 5. Ed. Nova York: McGraw-Hill, 2003.
- SCHELLENBERG, T.; SUBRAMANIAN, V.; GANESHAN, G.; TOMPKINS, D.; PRADEEP, R. Wastewater discharge standards in the evolving context of urban sustainability-the case of India. *Frontiers in Environmental Science*, v. 8, n. 30, 2020. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2020.00030>
- SILVA, F.H.M. Estudo da estrutura local de nanopartículas de ferrita de manganês por xanes e fidação de nêutrons e raios X. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília, 2011.
- SING, K.S.W.; EVERETT, D.H.; HAUL, R.A.W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R.A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry*, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>
- SMITH, B.C. Infrared spectral interpretation: a systematic approach. Estados Unidos: CRC Press, 1999.
- SOBREIRA, H.A. Preparação de catalisadores para reações de esterificação do ácido oleico baseados em matrizes reacricas sulfonadas poli(1-feniletileno) (PS) e poli(1-cloroetileno) (PVC). Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2016.
- THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A.V.; OLIVIER, J.P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Applied Chemistry*, v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 2015. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- TOURINHO, F.A.; DEPEYROT, J.; SILVA, G.J.; LARA, M.C.L. Electric double layered magnetic fluids (EDL-MF) based on spinel ferrite nanostructures [(M_{1-x}2Fex+3)A [(Fe_{2-x}+3 Mx+2)]BO₄-2. *Brazilian Journal of Physics*, v. 28, n. 4, p. 1-16, 1998. <https://doi.org/10.1590/SO103-97331998000400016>
- TOURINHO, F.A.; FRANCK, R.; MASSART, R. Aqueous ferrofluids based on manganese and cobalt ferrites. *Journal of Materials Science*, v. 25, n. 17, p. 3249-3254, 1990. <https://doi.org/10.1007/BFO0587682>
- WATER ENVIRONMENT FEDERATION (WEF). Industrial wastewater management, treatment, and disposal. Manual of Practice n° FD-3. 3. ed. Boston: McGraw Hill Professional, 2008.
- WEBER JUNIOR, W.J.; DIGIANO, F.A. Process dynamics in environmental systems. Nova York: Wiley, 1996.
- WORCH, E. Adsorption technology in water treatment. Berlin, Boston: De Gruyter, 2012.
- YU, M.; TSUNODA, H.; TSUNODA, M. Environmental toxicology, biological and health effects of pollutants. 3. ed. Boca Raton: CRC Press, 2011.