

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,
Metalúrgica e de Materiais – PPGEM

UTILIZAÇÃO DE PARTÍCULAS DE FERRO PARA
REMOÇÃO DE Al, Cu E Ni EM SOLUÇÕES SINTÉTICAS.

Maria Alejandra Liendo

Tese para a obtenção do título de Doutor em Engenharia

Orientador: Prof. Dr.-Ing. Carlos H. Sampaio

Porto Alegre, Julho 2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL ESCOLA
DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
MINAS, METALÚRGICA E DE MATERIAIS - PPGEM

UTILIZAÇÃO DE PARTÍCULAS DE FERRO PARA
REMOÇÃO DE Al, Cu E Ni EM SOLUÇÕES SINTÉTICAS.

Este trabalho foi realizado pela Engenheira Química MSc Maria
Alejandra Liendo sob orientação do Prof. Dr.-Ing. Carlos H.
Sampaio.

Porto Alegre, Julho 2011

Esta tese foi realizada por Maria Alejandra Liendo e julgada adequada para a obtenção do título de doutor em engenharia e aprovada em sua forma final pelo orientador e pelo coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Escola de Engenharia, UFRGS.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr^a. Eliena Jonko Birriel -UCS

Prof. Dr. Rubens Muller Kautzmann – UNILASALLE

Prof. Dr. Nestor Cezar Heck - UFRGS

Orientador: Prof. Dr.-Ing. Carlos H. Sampaio -UFRGS

AGRADECIMENTOS

A meu orientador Prof. Dr.-Ing. Carlos H. Sampaio.

À Prof. Dr. Gelsa Edith Navarro Hidalgo por suas valiosas contribuições teóricas.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul - FAPERGS pelo Auxílio financeiro.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pelo Auxílio financeiro.

A todas as pessoas que direta ou indiretamente ajudaram à realização deste trabalho.

SUMÁRIO

Relação de figuras	III
Relação de tabelas	V
Simbologia	VI
Resumo	VIII
Abstract	IX
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. Drenagem ácida de minas: conceito, causas, geração e controle	4
2.2. Ferro elementar em Barreiras Permeáveis Reativas	10
2.2.1. Formação de óxidos sobre a superfície do Fe ⁰	16
2.3. Nanopartículas de Fe ⁰ em BPR	21
2.3.1. Produção das nanopartículas de Fe ⁰	24
2.3.2. Distribuição de diâmetros e floculação	27
2.3.3. Cinética e mecanismo de sorção	32
3. MATERIAIS E MÉTODOS	53
3.1. Reagentes	53
3.2. Metodologia	53
3.2.1. Equipamentos	53
3.2.2. Determinação das concentrações iônicas	55
3.3. Síntese das partículas de ferro: PFNL, PFL e PFA	56
3.3.1. Precipitação redutora com boreto: PFNL	58
3.3.2. Partículas de ferro lavadas-PFL	59
3.3.3. Partículas de ferro com dispersante-PFA	60
3.4. Ensaio de remoção	60
3.4.1. Ensaio preliminares	61
3.4.2. Ensaio cinéticos	62
3.4.3. Ensaio cinéticos modificados: PFNL*	63
3.4.4. Ensaio de adsorção	64
4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	67
4.1. Síntese e caracterização partículas obtidas	67

4.2. Caracterização das PFC	80
4.3. Ensaio preliminares	81
4.4. Remoção de íons de alumínio com partículas de ferro	86
4.5. Remoção de íons de níquel com partículas de ferro	96
4.6. Remoção de íons de cobre com partículas de ferro	105
5. CONCLUSÕES	112
6. BIBLIOGRAFIA	116
APÊNDICE A	124
APÊNDICE B	126

RELAÇÃO DE FIGURAS

FIG. 2.1 Esquema de uma barreira permeável reativa	9
FIG. 2.2 Diagrama de Pourbaix para o ferro em solução aquosa	17
FIG. 2.3 Modelo da remoção de cátions metálicos com NPF	33
FIG. 2.4 Modelo para a deposição de cátions metálicos sobre NPF	40
FIG. 2.5 Diagrama de Pourbaix para o alumínio	47
FIG. 2.6 Diagrama de Pourbaix para o cobre	48
FIG. 2.7 Diagrama de Pourbaix para o níquel	49
FIG. 2.8 Esquema da deposição do níquel sobre as NPF	51
FIG. 3.1 Representação esquemática do método experimental	57
FIG. 4.1 Espectro XRD de PFNL	70
FIG. 4.2 Imagem de MEV das PFNL sintetizadas	72
FIG. 4.3 Espectro XDR para PFNL envelhecidas	73
FIG. 4.4 Espectro XRD de PFL	73
FIG. 4.5 Espectro XDR das PFA	75
FIG. 4.6 Distribuição de diâmetros das PFA	76
FIG. 4.7 Distribuição de diâmetros das PFNL	76
FIG. 4.8 Potencial zeta de PFL oxidadas em função do pH	78
FIG. 4.9 Potencial zeta de PFNL oxidadas em função do pH	79
FIG. 4.10 Espectro XRD para ferro comercial	80
FIG. 4.11 Distribuição de diâmetros do Fe comercial	81
FIG. 4.12 q vs concentração final do Al^{3+} para dois tempos diferentes	82
FIG. 4.13 q vs concentração final do Ni^{2+} para dois tempos diferentes	82
FIG. 4.14 q vs concentração final do Cu^{2+} para dois tempos diferentes	83
FIG. 4.15 Quantidade de Al^{3+} removido por grama de PFC, PFL, PFNL	88
FIG. 4.16 DRX das PFC após o ensaio com Al^{3+}	91
FIG. 4.17 DRX das partículas das PFNL após o ensaio com Al^{3+}	91
FIG. 4.18 EDS das PFNL após ensaio no sistema Al-PFNL	92
FIG. 4.19 Imagem MEV das partículas após sistema Al-PFN	93
FIG. 4.20 Tendência de q no sistema Al-PFNL modificado	94
FIG. 4.21 Tendências de Fe^{2+} e Fe_t no ensaio Al-PFNL modificado	95
FIG. 4.22 Quantidade de Ni^{2+} removido por grama de PFC, PFL, PFNL	98

FIG. 4.23 Espectro DRX para PFC depois do ensaio com Ni	99
FIG. 4.24 Tendência de q no sistema Ni-PFNL modificado	100
FIG. 4.25 Espectro DRX para PFNL, depois do ensaio com Ni	100
FIG. 4.26 Tendências do Fe^{2+} e Fe_t no sistema Ni-PFNL modificado	101
FIG. 4.27 MEV das partículas após seu uso no sistema Ni-PFNL	103
FIG. 4.28 EDS das partículas após seu uso no sistema Ni- PFNL	104
FIG. 4.29 DRX das PFC após do ensaio com cobre	106
FIG. 4.30 DRX de partículas usadas sistema Cu-PFNL	107
FIG. 4.31 Quantidade de Cu^{2+} removido por grama de PFC, PFL,PFNL	108
FIG. 4.32 q vs t no sistema PFNL Cu-PFNL modificado	108
FIG. 4.33 Imagem MEV das PFNL após seu uso no sistema Cu-PFNL	110
FIG. 4.34 Imagem EDS das PFNL após seu uso no sistema Cu-PFNL	111

RELAÇÃO DE TABELAS

Tabela 2.1 Comparação de parâmetros de DAM	6
Tabela 2.2 Potenciais de redução	13
Tabela 2.3 Formação de óxidos segundo o pH do meio	18
Tabela 2.4 Valores de PIE para alguns óxidos de ferro	29
Tabela 3.1 Relação molecular dos reagentes	58
Tabela 3.2 Condições iniciais do ensaio preliminar	62
Tabela 3.3 Condições iniciais dos ensaios cinéticos com PFC	63
Tabela 3.4 Condições iniciais dos ensaios cinéticos com PFL	63
Tabela 3.5 Condições iniciais dos ensaios cinéticos com PFNL	63
Tabela 3.6 Condições iniciais dos ensaios cinéticos modificados	64
Tabela 3.7 Condições iniciais dos ensaios de adsorção sobre PFC	65
Tabela 3.8 Condições iniciais dos ensaios de adsorção sobre PFL	66
Tabela 3.9 Condições iniciais dos ensaios de adsorção sobre PFNL	66
Tabela 4.1 Reagente limitante segundo a reação	68
Tabela 4.2 Relação reagentes-produtos da reação de síntese	69
Tabela 4.3 Resultado dos ensaios preliminares de massa	84
Tabela 4.4 Parâmetros dos ensaios cinéticos com íons Al^{3+}	89
Tabela 4.5 Parâmetros dos modelos de adsorção para Al^{3+}	93
Tabela 4.6 Parâmetros dos ensaios cinéticos com Ni^{2+}	97
Tabela 4.7 Parâmetros dos modelos de adsorção para Ni^{2+}	101
Tabela 4.8 Modelo cinético de adsorção para o níquel	102
Tabela 4.9 Parâmetros dos ensaios cinéticos com Cu^{2+}	105
Tabela 4.10 Parâmetros dos modelos de adsorção para Cu^{2+}	110
Tabela 4.11 Modelo cinético de adsorção para o cobre	110
Tabela 4.12 Comparação de parâmetros de trabalhos prévios	111

SIMBOLOGIA

NP: nanopartículas

NPF: nanopartículas de ferro

DAM: drenagem ácida de minas

BPR: barreiras permeáveis reativas

OMS: Organização Mundial da Saúde

FEE: ferro em estado elementar

DRX: difração de raios-X

HFO: *hidrous ferric oxide*

OD: oxigênio dissolvido

Eh: potencial redox

PIE: ponto isoelétrico

k : constante de velocidade [$1/ M.m^2$]

MEV: microscópio eletrônico de varredura

ICP-OES: espectroscopia óptica de emissão atômica com fonte de plasma acoplada indutivamente

M : concentração cátonica [mol/L]

A_s : área superficial das partículas [m^2]

q quantidades de íon metálico adsorvido por grama de sorvente, no tempo t [mg/g]

q_e : quantidades de íon metálico adsorvido por grama de sorvente, no equilíbrio [mg/g]

K_{1L} : constante de velocidade de adsorção [$1/h$]

K_{p2} e K_2 : constantes de velocidade de adsorção [$g/mg.h$]

C_e : concentração catiônica de equilíbrio [mol/L] ou [mg/L].

k_f : constante de Freundlich

k_a : parâmetro decorrente da isoterma de Langmuir

h ou $k_{p2}.q_e^2$: velocidade inicial de adsorção [mg/g.h]

XPS: espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

BET: método Brunauer-Emmet-Teller

PFC: partículas de ferro comercial

PFNL: partículas de ferro não lavadas

PFL: partículas de ferro lavadas

PFA: partículas de ferro com dispersante

Al-PFNL: sistema contendo íon Al^{3+} em contato com as PFNL

Cu-PFNL: sistema contendo íon Cu^{2+} em contato com as PFNL

Ni-PFNL: sistema contendo íon Ni^{2+} em contato com as PFNL

Al-PFL: sistema contendo íon Al^{3+} em contato com as PFL

Cu-PFL: sistema contendo íon Cu^{2+} em contato com as PFL

Ni-PFL: sistema contendo íon Ni^{2+} em contato com as PFL

Al-PFC: sistema contendo íon Al^{3+} em contato com as PFC

Cu-PFC: sistema contendo íon Cu^{2+} em contato com as PFC

Ni-PFC: sistema contendo íon Ni^{2+} em contato com as PFC

Al-PFNL: sistema contendo íon Al^{+3} em contato com as PFNL

Cu-PFNL: sistema contendo íon Cu^{2+} em contato com as PFNL

Ni-PFNL: sistema contendo íon Ni^{2+} em contato com as PFNL

Al-PFNL*: sistema Al-PFNL com escala de volume modificada

Cu-PFNL*: sistema Cu-PFNL com escala de volume modificada

Ni-PFNL*: sistema Ni-PFNL com escala de volume modificada

RESUMO

Nos últimos anos, têm surgido diversas resoluções a fim da proteção e conservação de águas subterrâneas no território brasileiro. Em conseqüência têm aumentado a necessidade de se desenvolver e se implementar métodos para prevenir e reduzir a contaminação destas águas. Uma das tecnologias emergentes para o tratamento *in situ* de águas subterrâneas são as barreiras permeáveis reativas - BPRs. Mediante estas, materiais relativamente econômicos, como por exemplo, o ferro são usados para remover diversos tipos de poluentes. No presente trabalho foi investigada a síntese e o uso de partículas de ferro para remover cátions metálicos, comumente achados em águas subterrâneas. Para tal fim foram avaliadas partículas de ferro obtidas mediante diferentes fontes: um produto comercial e partículas de ferro sintetizadas, sendo que uma fração das últimas foi modificada superficialmente. Foi avaliado o comportamento de soluções aquosas de sais de alumínio, cobre e níquel, em contato com as partículas. O procedimento experimental deste estudo incluiu a síntese e a caracterização das partículas obtidas; e os ensaios preliminares para observação da tendência de pH, concentração dos íons e potencial redox. Além disso, foi avaliada a cinética e o equilíbrio das soluções em contato com as partículas de ferro. Assim, com base nos resultados obtidos poder-se-ia concluir que é possível sintetizar-se em laboratório nanopartículas de ferro. Entretanto, devido ao método de síntese utilizado, estas possuem uma porcentagem de impurezas as quais podem afetar tanto as propriedades da solução, quanto às propriedades superficiais. Estas impurezas, no entanto, podem ser eliminadas mediante lavagem com água e/ou álcool. Além disso, as nanopartículas de ferro formam, em solução aquosa, uma camada de óxidos, a qual pode auxiliar na remoção de diferentes compostos. Os cátions de Al^{3+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} em solução aquosa podem ser removidos com as nanopartículas de ferro sintetizadas. A remoção do alumínio ocorre, majoritariamente, devido a mecanismos de precipitação e à co-precipitação. A remoção do cobre e níquel ocorre, majoritariamente devido a uma combinação de mecanismos de redução e adsorção.

ABSTRACT

In recent years, there have been several resolutions to protect and conserve the groundwater in Brazil. As a result has increased the need to develop and implement methods to prevent and reduce contamination of these waters resources. One of the emerging technologies for in situ treatment of groundwater is the permeable reactive barriers - PRBs. Through these, materials relatively inexpensive such as iron are used to remove several pollutants. In this study it was investigated the production and use of iron particles. They were used to remove metal cations commonly found in groundwater. For this purpose it was evaluated iron particles obtained from different sources: a commercial and a synthesized product. A fraction of the latter, was superficially modified. The aqueous solutions behavior of salts containing aluminum, copper and nickel, was evaluated individually in contact with the particles. The experimental procedure of the current work included the synthesis and characterization of the particles; and preliminary tests in order to observe the pH, the concentration and the potential redox trends. Furthermore, it was evaluated the kinetics and the equilibrium behavior of the solutions in contact with the iron particles. Hence, as a consequence of the obtained results, it could be say that it is possible to synthesize iron nanoparticles in the laboratory. However, due to the synthesis method used, they have a percentage of impurities that can affect both the solution and the surface properties. The impurities, however, can be removed through water or alcohol washing. Moreover, the iron nanoparticles obtained in aqueous solution has formed an iron oxide layer, which can assist the removal of several compounds. For this reason cations of aluminum, copper and nickel dissolved in aqueous solution can be removed with the synthesized iron nanoparticles. Removal of the aluminum occurs mainly due to precipitation and co-precipitation mechanism. The removal of copper and nickel occurs mostly due to a combination of adsorption and reduction mechanisms.

CAPÍTULO 1

1.1- INTRODUÇÃO

Na última década vêm sendo realizadas pesquisas com o intuito de caracterizar e obter partículas em escala nanométrica ou nanopartículas. Nanopartículas – NP de metais nobres, como prata e ouro. Estas NP estão sendo sintetizadas e testadas devido às vantagens relacionadas às suas propriedades óticas, eletrônicas, catalíticas, magnéticas, entre outras propriedades físicas ou químicas. Estas propriedades são muito diferentes em relação às propriedades que possuem, quando o mesmo metal se encontra em escala macrométrica. O uso destas NP de metais nobres está sendo focado para aplicações em diversos campos. Por exemplo, têm se testado tanto nas áreas de comunicação e microeletrônica, como também nas áreas medicinais, como a terapêutica e de diagnóstico. Nestes campos são utilizadas em poucas quantidades e sua efetividade tem uma forte relação com seu tamanho e forma. Por outro lado, as NP de metais não nobres, como o ferro (NPF), também têm sido amplamente estudadas, porém, visando sua aplicação majoritariamente na área de remediação ambiental. Deste modo elas têm sido testadas para tratamento de águas naturais contaminadas e, portanto, visando sua aplicação em grande escala.

As águas subterrâneas, por outro lado, são uma das mais importantes fontes naturais de água doce devido a seus depósitos aptos para consumo humano. Contudo, elas podem ser contaminadas por diversas atividades industriais, incluindo a mineração. Os compostos tóxicos provenientes de áreas contaminadas se infiltram mediante a água de chuva em solos, migrando até atingir aquíferos subterrâneos e assim as águas subterrâneas são contaminadas não sendo mais possível seu uso para consumo. O Ministério do Meio Ambiente e o Conselho Nacional de Recursos Hídricos estabeleceram, nos últimos três anos, diversas resoluções a fim da proteção e conservação destas águas no território brasileiro. Assim surgiu o Programa Nacional de Águas Subterrâneas para o Monitoramento Integrado Qualitativo e Quantitativo de Águas Subterrâneas. Tem surgido, portanto a

necessidade de se desenvolver e implementar métodos para prevenir e reduzir a contaminação das águas subterrâneas.

O método de “bombeamento e tratamento” é um dos métodos mais freqüentemente usado para remediação deste tipo de águas. Porém, ele possui deficiências, principalmente em relação a sua viabilidade econômica. As barreiras permeáveis reativas -BPR, pertencem a uma classe de tecnologia inovadora que vêm sendo pesquisada amplamente nos últimos anos. As BPR possuem diversas vantagens quando são aplicadas no tratamento de águas subterrâneas. O ferro elementar está sendo amplamente estudado para ser usado como material reativo nas BPR. O ferro está presente na natureza sob a forma de pirita (FeS_2), arseno-pirita (FeAsS), siderita (FeCO_3), e também na forma de óxidos, como magnetita (Fe_2O_3), hematita (Fe_3O_4) e sob a forma de oxihidróxidos e hidróxidos como a lepidocrocito ($\alpha\text{-FeOOH}$), a goethita ($\gamma\text{-FeOOH}$) e a ferridrita. Seria de se esperar, portanto, que a introdução do ferro metálico e seus produtos de oxidação, na forma de barreira reativa permeável no ambiente, não constitua uma agressão ao mesmo. Devido à comprovada eficácia com que o ferro remove diferentes contaminantes muitas pesquisas estão sendo atualmente focadas a entender os mecanismos que estão associados à remoção. Têm sido sugeridos mecanismos como a precipitação, sorção, redução ou oxidação, formação de complexos, entre outros. Dependendo este mecanismo não apenas das características do próprio ferro, como forma de aplicação, distribuição de diâmetro e grau de pureza, assim como também das propriedades químicas do componente a remover e das propriedades físico-químicas da solução, onde este se encontra dissolvido. Assim, a interpretação dos resultados de trabalhos anteriores tem sido complexa e às vezes contraditória. Entender o mecanismo pelo qual as NPF, obtidas em laboratório, atuam na remoção de cátions têm sido a principal motivação da realização do presente trabalho. A escolha dos cátions, usados como alvo de estudo, baseou-se na ocorrência dos mesmos nas águas contaminadas provenientes do resíduo industrial usualmente, mas não de forma exclusiva, encontrado na indústria mineira. Este é conhecido como drenagem ácida de minas - DAM. Os íons do alumínio, cobre e níquel ocorrem com freqüência na composição das DAM e possuem, entre eles,

comportamentos termodinamicamente diferentes. Estes dois fatos fazem dos íons de Al, Cu e Ni interessantes alvos de estudo quando se pretende elucidar o mecanismo de remoção pelo qual o ferro elementar pode agir.

Foi objetivo do presente estudo, sintetizar em laboratório e caracterizar partículas de ferro elementar. Utilizar estas partículas, observar seu comportamento na remoção de cátions metálicos, e avaliar as possíveis contribuições dos produtos da oxidação do ferro na remoção dos cátions. Para tais fins, estudou-se o comportamento de soluções aquosas de sais de alumínio, cobre e níquel, em contato com NPF visando seu provável uso como material reativo em BPR para tratamento de DAM. Foram comparadas diferentes fontes de ferro: um produto comercial e partículas de ferro sintetizado, uma fração das quais foi modificada superficialmente.

A estrutura do presente trabalho consiste em seis capítulos, dos quais no segundo se faz uma revisão da bibliografia alusiva à DAM, às BPR e ao ferro em estado elementar como material reativo nas BPR, abordando-se também aspectos relacionados à reação de síntese do ferro obtido em laboratório. Também são mencionadas as características mais importantes dos cátions de estudo. Já no terceiro capítulo descrevem-se os materiais usados e os métodos de síntese das partículas, bem como a sua caracterização. Os diferentes tipos de ensaios para avaliar o comportamento das soluções iônicas em contato com o ferro apresentam-se também neste capítulo. Os resultados da caracterização do ferro elementar e dos diferentes ensaios são expostos e discutidos no capítulo quarto. O quinto capítulo trata das conclusões do presente estudo. As referências bibliográficas estão detalhadas no capítulo seis.

CAPITULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1- Drenagem ácida de minas – DAM, conceito, causas, geração e controle

Drenagem ácida de minas (DAM) são águas ácidas geradas pela exposição de certos minerais à atmosfera, devido a seu contato com oxigênio e água. Por esta razão a DAM é resultado, em sua maior parte, das atividades antropogênicas associadas a uma inadequada gestão de resíduos industriais. A DAM possui como principal característica um alto teor de acidez (pH baixo) e concentrações elevadas de metais. Estas águas são drenadas no meio ambiente e se atingirem minerais sulfetados, os metais que eles possuem na sua composição, são liberados. Esta liberação de metais se deve ao teor de acidez das DAM e a composição da mesma depende da mineralogia local. Além disso, a DAM pode atingir tanto águas superficiais como também águas subterrâneas (AKCIL e KOLDAS, 2005; GAZEA et al., 1996).

A principal fonte, mas não a exclusiva, de geração de DAM está associada à indústria mineira - e principalmente a exploração de minas de carvão - pois ela expõe minerais de íon sulfeto (S^{2-}) à ação conjunta d'água e oxigênio atmosférico, condição necessária para a geração de DAM (NEMEROW e DASGUPTA, 1998; CHARTRAND e BUNCE, 2003). Contribuindo a esta situação somam-se os fatos de que a Pirita (FeS_2) é um mineral sulfetado, grandemente vinculado à exploração de carvão, e é o mais abundante da terra (JOHNSON e HALLBERG, 2005; LEI et al., 2010). Por outro lado, uma vez gerada a DAM, pode continuar ativa por décadas ou séculos (KONTOPOULOS, 1998; SAHINKAYA et al., 2011)

Conforme Braga et al. (2002) a Organização Mundial da Saúde (OMS) estima que 25 milhões de pessoas morram no mundo por doenças transmitidas pela água, e que nos países subdesenvolvidos setenta por cento da população rural e vinte e cinco por cento da população urbana não dispõe

de um adequado sistema de distribuição de água potável. Por outro lado, a quantidade a nível mundial d' água subterrânea - que é considerada ainda uma fonte de água doce não poluída - é comparável com a percentagem de água contida nas calotas polares (BRAGA et al., 2002).

A DAM é considerada um problema ambiental global e em todo o mundo estão se conduzindo estudos a fim de prevenir, remediar ou monitorar efluentes contaminados com DAM (LATTUADA et al., 2009; NORDSTROM et al., 2000; BUNCE et al., 2001; HERBERT, 2006). No estado de Rio Grande do Sul, estima-se a ocorrência de sessenta por cento das reservas nacionais de carvão. Pode se pensar que a exploração destas reservas aumentará a produção, o que trará associado, se não gerenciada corretamente, uma maior exposição de pirita ao meio ambiente com a conseqüente geração de DAM. (BINOTTO et al 2000). Atualmente, apenas no estado de Santa Catarina, existem mais de 1000 minas abandonadas e das minas ativas, nem todas possuem plantas de tratamentos para seus efluentes causando sérios problemas nos rios locais e seus ecossistemas (LATTUADA et al., 2009). Em outras regiões no mundo a acidez contida nas DAMs é tal que atinge valores negativos de pH (NORDSTROM et al., 2000). As ações a fim da preservação das fontes de água doce deveriam, portanto, aumentar junto com o desenvolvimento industrial dos países

Para ilustrar as características de este efluente se sumariza na tabela 2.1 a composição de uma DAM gerada no Rio Grande do Sul e amostrada em diferentes pontos (Binotto et. al, 2000). São mostrados, além dos valores de pH, o oxigênio dissolvido OD, o potencial redox Eh e as concentrações dos íons em mg/L ou µg/L. Estes dados correspondem a diferentes poços de amostragem numa indústria mineradora no Rio Grande do Sul, sendo P1 um ponto perto de resíduos de carvão exposto ao meio ambiente e P5 perto de um terreno natural. Pode se observar que os valores mudam de um ponto para outro.

Tabela 2.1. Comparação de parâmetros de dois pontos de DAM diferentes

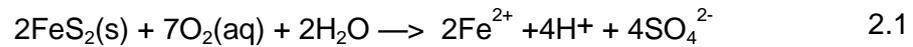
PARAMETRO	P1	P5
pH	5,4	7,1
Eh (mV)	47	-11
OD (mg/L)	1,6	2,1
Ni (µg/L)	81	2,7
Fe total (mg/L)	372	3,7
Fe ⁺² (mg/L)	303	5
Sulfato mg/L	910	8
Al (µg/L)	1	0,4
Ca (mg/L)	199	3
K (mg/L)	10	2
Na (mg/L)	23	7
Mg (mg/L)	1952	294
Mn (µg/L)	26	4366
Zn (µg/L)	3633	95
Cd (µg/L)	3	0,7
Cr (µg/L)	4	0,6
Cu (µg/L)	3	0,7
Co (µg/L)	126	13

Fonte: Binotto et. al, 2000

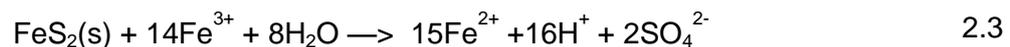
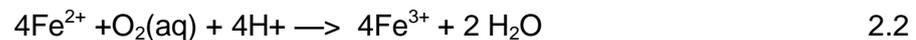
Por exemplo, o Ni teve uma concentração de 81 µg/L em P1 sendo que num terreno natural sua concentração foi de 2,7 µg/L. O Cu passou de 3 µg/L para 0,7 µg/L e o Al de 1 µg/L para 0,4 µg/L; uma variação mais significativa apresentou o ferro total passando de 372 mg/L para 3,7 mg/L. O pH também sofreu mudanças tendo um valor na região ácida no ponto perto de carvão exposto e um valor neutro no terreno natural. Pode se citar alguns exemplos em relação às diferentes composições de DAMs, em outras partes do mundo, que os cátions assumem. O alumínio apresenta concentrações de 126 mg/L , 673 mg/L, 10 mg/L e 6,1 mg/L, já o cobre teores de 61 mg/L; 138 mg/L, 100 mg/L e 194 µg/L e o níquel 460 mg/L 0,1 mg/L e 0,1 mg/L registradas em três minas diferentes (WILKIN, 2003; SHOKES, 1999; SHELPI, 1995; FIORE e ZANETTI, 2009)

Segundo Kontopoulos (1998) na geração de DAM podem-se distinguir três estágios. O primeiro começa a pH neutro quando a piritita é exposta ao ar e à umidade atmosférica, o que leva a uma reação como a

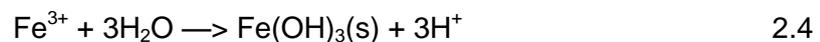
reação 2.1 apresentada a seguir, na qual o íon sulfeto (S^-) é oxidado, sendo o oxigênio neutro quem recebe os elétrons e o íon ferroso é liberado:



Se o potencial redox se mantém constante (não existe outro fornecedor ou receptor de elétrons), o íon ferroso em solução pode reagir de duas formas diferentes: sendo oxidado a íon férrico (reação 2.2) mecanismo que pode ser realizado quimicamente ou sob ação bacteriana, ou reagindo com mais pirita mediante a reação 2.3 (AKCIL E KOLDAS, 2006), formando Fe^{2+} com outro agente oxidante, desta vez sem necessidade da presença de oxigênio.

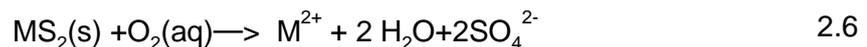
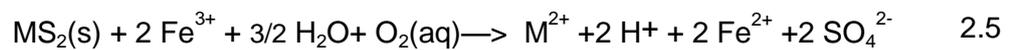


Por sua vez, o íon férrico hidrolisa e precipita como hidróxido (reação 2.4) e este hidróxido, dependendo das condições do meio, pode gerar outros hidróxidos e óxidos denominados produtos da hidrólise do ferro. Estes produtos da hidrólise têm uma solubilidade muito baixa (concentrações solúveis e mensuráveis de Fe^{3+} estão presentes apenas sob condições muito ácidas), e poderão ter um desempenho importante na remoção de outros cátions presentes na DAM (SCHWERTMANN e CORNELL, 2000; CRAVOTTA et al., 2002).



Como mencionado, o primeiro estágio na formação de DAM, acontece a pH neutros, entre os valores de 7 e 4,5 e, o mecanismo transcorre exclusivamente de forma abiótica (JOHNSON e HALLBERG, 2005), quer dizer, sem a interferência de microorganismos que possam afetar as reações envolvidas. Entretanto a partir de pH 4,5 e até um pH de 2,5 o processo pode deixar de ser exclusivamente abiótico, e no caso de existir a presença de microorganismos, a ação de bactérias acelera a reação 2.2, aumentando a velocidade da oxidação do Fe num fator de 10^6 . Tais bactérias também podem

agir de maneira direta sobre a pirita (LUNDGREN, 1972). Em pH abaixo de 2,5 o mecanismo pode passar a ser bacteriano e as bactérias realizarem a oxidação indireta da pirita. Minerais de outros metais com estado de oxidação +2 podem ser oxidados com a participação do íon férrico, numa reação similar à 2.3. Sendo M, um metal bivalente as a reações 2.5 e 2.6 podem ser escritas:



Diferentes minerais de metais bivalentes podem ser liberados desta forma, podendo ser citados: calcosita (Cu_2S), covelita (CuS), milerita (NiS), etc. Outros minerais de metais não bivalentes também podem ser liberados, como é o caso dos alumino-silicatos. (CRAVOTTA et al., 2002; KONTOPOULOS, 1998). Devido à forma de geração de DAM e sua interação com o meio em que se encontra, os íons metálicos dissolvidos por ela, estão estreitamente relacionados com a mineralogia local. Portanto, como mencionado previamente, a composição e característica de uma DAM podem variar de uma indústria para outra, assim como de um ponto de amostragem para outro dentro da mesma indústria (BINOTTO et al., 2000).

Entre os sistemas desenvolvidos para minimizar os impactos da DAM se encontram os *wetlands* com algumas vantagens em relação aos métodos ativos, porém sua instalação precisa suportar de 10 a 30 ha de material tratado e precipitado (KAIRIES et al., 2005). Os métodos ativos por outro lado precisam coletar a DAM e logo após devem ser separadas as águas tratadas do lodo contendo as substâncias contaminantes e este último, por sua vez, deve ser descartado. Estes métodos geralmente são utilizados no tratamento de águas superficiais (JONHSON e HALLENBERG, 2005). Os tratamentos para águas subterrâneas podem consistir simplesmente em obstaculizar fisicamente sua passagem, mediante a construção de aterros de resíduos perigosos industriais, onde a DAM seria contida (economicamente não viável) ou mediante Barreiras Permeáveis Reativas BPR. As BPRs consistem na interrupção parcial do fluxo de uma pluma contaminada por meio

de uma parede de material poroso que possa reagir com a água contaminada facilitando a destruição ou imobilização dos contaminantes. A figura 2.1. consiste em três esquemas de BPRs.

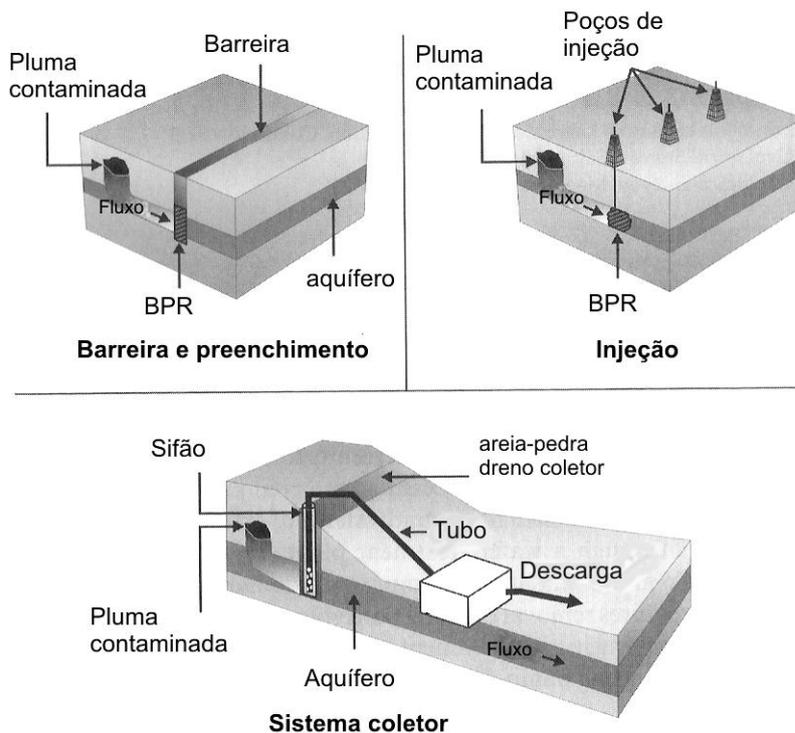


Figura 2.1: Esquema de uma barreira permeável reativa, adaptado de Morrison et al., (2002).

BPRs vêm sendo pesquisadas e desenvolvidas nos últimos anos por ser uma alternativa no tratamento d'água subterrânea. Devido ao seu aproveitamento em águas subterrâneas, nas ultimas décadas, tem sido rápida a evolução dos estudos sobres as BPR passando rapidamente de pesquisas realizadas em laboratório para estudos *in situ* (NAFTZ et al., 2002; JOYE et al., 2002; MCGREGOR et al., 2002; THIRUVENKATACHARI, 2008; LUDWIG et al., 2009). Isto se deve em parte a que o procedimento mediante a extração e tratamento na superfície d'água subterrânea, por ser custoso e com efetividade incerta, motivou a procura de novos métodos de remediação da DAM. Nas pesquisas focando as BPR, o material reativo que compõe as barreiras (e que será o responsável pela imobilização de compostos poluentes nas DAM) é um dos alvos das pesquisas e seu ponto chave, pois é ele quem decidirá a viabilidade técnica nas BPRs. Este material reativo deveria conseguir destruir ou estabilizar o contaminante, tratar a água por anos ou décadas e ter um custo competitivo com outros métodos (BLOWES et al., 2000; PULS et al., 1999). Um dos elementos mais estudados e que potencialmente poderia

cumprir com estes requisitos é o ferro em estado elementar (JOYE et al., 2002; GU et al., 2002).

2.2- Ferro elementar em barreiras permeáveis para remoção de íons

O Fe é o quarto elemento mais abundante na crosta da terra, e o segundo metal depois do alumínio. Seus estados de oxidação +2 e +3, que são os mais comuns, convertem-no num elemento eletroquimicamente ativo, sendo que o Fe puro é muito reativo. Encontra-se presente na natureza na forma de pirita (FeS_2), arseno-pirita (FeAsS) e siderita (FeCO_3), mas também em forma de óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos como a magnetita (óxido- Fe_3O_4), hematita (óxido- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), lepidocrocita (oxydroxido- $\gamma\text{-FeOOH}$), goetita (oxydroxido - $\alpha\text{-FeOOH}$) e Ferrihidrita (SCHWERTMANN e CORNELL, 2000; COTTON, 1978; MAHAN, 1990). Poderia se esperar que a introdução de ferro metálico no meio ambiente, na composição das BPRs ou por injeção de partículas e seus produtos de corrosão, não constituísse uma agressão ao mesmo já que os óxidos e hidróxidos de ferro são comumente achados na natureza.

O ferro se oxida ao ar úmido com rapidez. O produto desta oxidação resulta em óxido férrico hidratado (ferrugem) cuja camada não oferece proteção ao metal, pois descama e expõe continuamente a superfície metálica. Em meios muito oxidantes, como em HNO_3 concentrado, tem se observado o fenômeno denominado passivação. A passivação do metal está relacionada com a formação de uma camada de óxidos sobre sua superfície, que impede a sua dissolução, esta camada comumente é chamada de camada protetora (GALVELE, 1979). Este fenômeno tem sido observado em trabalhos que utilizam ferro elementar submerso em soluções aquosas e nas que se encontram íons específicos, que corroem o metal. Nestes constatou-se que o HNO_3 evita a corrosão do ferro (MARTINI e MULLER, 1999).

O ferro metálico age como anodo pois tende a se oxidar frente à pirita e em conseqüência a pirita age como catodo pois tende a se reduzir. Este fenômeno foi observado, entre outros autores, por Shelp et al., (1995). Esta

situação implica que na reação 2.1 o anion, $S^=$ que está sendo oxidado, teria menor tendência a se oxidar, se houver no meio ferro elementar, e assim, a geração do SO_4^{2-} seria diminuída com a adição de ferro metálico.

A adição de ferro metálico, a uma solução contendo o mineral pirita diminuiria a geração dos íons $S^=$ pois os íons Fe^{2+} gerados na oxidação do ferro metálico (reação 2.7), tenderiam a obedecer o princípio de Le Chatelier, na reação 2.1. No caso de existir uma fonte de íon ferroso na reação 2.1 estaria adicionando-se um de seus produtos e conseqüentemente, deslocando o equilíbrio para o lado dos reagentes. Isto é, evitando ou diminuído a geração de DAM.

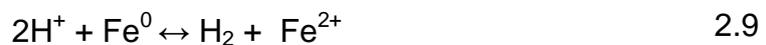


Além de DAM, águas contaminadas com outros resíduos industriais foram tratadas com ferro metálico comprovando-se a sua eficácia para remoção de diversos íons (GIBERT et al., 2010; CALABRO e BILARDI, 2010; BLOWES et al., 2000; WILKIN e McNEIL, 2003; SHOKES e MOLLER, 1999; SHELP et al., 1995; SASAKI et al., 2008; KOMNITSAS et al., 2007; CANTRELL et al., 1995).

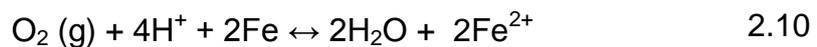
Thiruvengkatachari et al., (2008) avaliaram a eficiência de diferentes sistemas contendo ferro elementar para remover íons, no qual afirmaram que o ferro elementar apresenta vantagens, se comparado com outros materiais reativos, devido a sua habilidade para ser usado em diferentes formas: em pilhas, granulado, como partícula de tamanho nanométrico ou formando emulsões que possam ser injetadas no solo. Estes autores também mencionaram que a adição de ferro metálico a uma água com elevada acidez e metais dissolvidos (condições da DAM) influiria na diminuição tanto da acidez como das concentrações dos íons metálicos.

Tem-se observado em trabalhos prévios que o ferro em estado elementar - FEE remove estes diversos íons mediante diferentes mecanismos, entre os quais se encontram a reação eletroquímica, a adsorção ou a co-

precipitação (LUDWIGET et al., 2009; ALSHAEBIET et al., 2009; FIORE e ZANETTI, 2009; GILBERT et al., 2009). O ferro metálico em solução aquosa também pode reagir tanto com o oxigênio dissolvido quanto com os íons hidrogênio de uma solução ácida. A DAM contém prótons responsáveis pela sua acidez. Estes prótons, em ambientes redutores, poderiam aceitar também os elétrons liberados pelo ferro segundo a reação 2.7. Na reação 2.8 pode se observar como o H^+ se reduz a hidrogênio gasoso uma vez que aceita elétrons do ferro metálico:



Resultando junto com a reação 2.7 na reação 2.9. Como se observa nesta última reação, existe consumo de H^+ para formar uma molécula de H_2 e este consumo resultaria no aumento de pH. Porém outros fenômenos cinéticos podem influenciar também no aumento do pH. Se o pH aumenta (menor disponibilidade de prótons) e no meio se encontra oxigênio - mesmo em concentrações baixas - a reação 2.10 poderia ter lugar. O oxigênio pode aceitar os elétrons da reação 2.8 passando do estado zero para o seu estado reduzido -2 formando água:



Contudo, a baixo pH esta última reação é insignificante frente à importância da reação 2.8. Ponder et al. (2001) afirmam que o FEE sofre reações redox com água e o oxigênio dissolvido.

Numa solução aquosa contendo diversos íons metálicos (como é o caso da DAM), várias reações eletroquímicas poderiam acontecer envolvendo também o ferro elementar. Na tabela 2.2 mostram-se diferentes semi-reações eletroquímicas, escritas em forma de redução, com seus respectivos potenciais de redução padrão. Nesta tabela as semi-reações estão escritas como redução. O potencial de redução de um par redox é um

parâmetro termodinâmico relacionado com a estabilidade de um elemento numa solução aquosa. Em outras palavras, é uma medida da atividade eletrônica da semi-reação e portanto, oferece uma idéia do poder redutor do par redox do elemento no sistema estudado (RODRÍGUEZ e GALVÍN, 1999).

Tabela 2.2 Potenciais de redução (E°)

	Semi-reação	volt
A	$\text{Na}^+ + 1\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}^{\circ}$	-2,71
B	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}^{\circ}$	-1,66
C	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{\circ}$	-0,44
D	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}^{\circ}$	-0,25
E	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,00
F	$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	+0,15
G	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^{\circ}$	+0,34
H	$\text{Fe}^{3+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0,77
I	$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
J	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1,36

Adaptado de Stephan, 2003

Trabalhos prévios têm focado seu estudo na síntese, em laboratório, de ferro metálico em escala nanométrica chamando o produto obtido como nanopartículas de ferro. Vários destes estudos têm sido dirigidos para entender os mecanismos pelos quais as nanopartículas de ferro removem os íons em solução. Por exemplo, do trabalho de Li e Zhang (2007) o qual consistiu em avaliar a remoção de Ni^{2+} com nanopartículas de ferro, têm surgido as seguintes afirmações. Para metais com potencial padrão de redução mais negativos que o do ferro - ou muito perto deste - não existe redução do íon metálico na superfície. Assim, o mecanismo de remoção principal pode ser a adsorção ou formação de complexo. Por outro lado, para metais com o potencial padrão de redução mais positivo que o do ferro, como o potencial do Cu, o mecanismo predominantemente parece ser a redução. Além disso, esses autores afirmam que para os metais como o níquel, com o potencial padrão de redução levemente mais positivo que o do ferro, não existe um único mecanismo predominante de remoção. Eles concluem, portanto, que os mecanismos para remover íons metálicos com nanopartículas de ferro são complexos e não muito bem entendidos e por isso, às vezes tem sido reportados resultados contraditórios. Logo é de se esperar que o alumínio não sofra redução enquanto que para o níquel há possibilidades de isto acontecer.

Porém, deve-se salientar que outros mecanismos também são possíveis com este último íon.

Um outro fator que deve ser considerado no meio contendo DAM e FEE, é a formação de produtos da oxidação do ferro, os quais se formam conforme a reação 2.4. Os produtos são geralmente óxidos de ferro, alguns dos quais possuem importantes propriedades adsorventes (SCHWERTMANN e CORNELL 2000). Os íons que compõem a DAM podem, portanto, ser adsorvidos sobre estes óxidos. A adsorção possibilitaria a remoção de cátions com potencial de redução menor que o do ferro, como é o caso do alumínio. Estas características do FEE levam a considerá-lo um material com muito potencial para a remoção de diferentes cátions em soluções aquosas.

Os diferentes mecanismos pelos quais o ferro metálico e seus óxidos e hidróxidos podem interagir com os mais variados íons em solução, fazem do ferro um material reativo muito versátil. Tem sido comprovada a versatilidade do ferro metálico, para remover tanto cátions quanto ânions em águas poluídas, em diferentes trabalhos prévios. Por exemplo, foram tratadas águas contaminadas com UO_2 , MoO_4^{2-} , ClO_4^{2-} , Cr^{6+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Hg^+ , As^{6+} , Se^{6+} sendo que, o maior número de trabalhos tem sido dirigidos à remediação de compostos organo-clorados (FARRELL et al., 2001; PULS et al., 1999; JOHNSON e HALLBERG, 2005) e poucos foram focados à remoção de cátions metálicos. Tais pesquisas têm sido realizadas em laboratório, com soluções sintéticas ou amostras reais de águas contaminadas. Deve se ressaltar que trabalhar com soluções sintéticas oferece a possibilidade de avaliar melhor o comportamento de cada íon em particular, quer em relação ao tipo de ensaio, quer com ensaios em batelada ou em coluna. Já com os ensaios realizados com FEE *in situ* disposto em barras ou partículas de diferentes tamanhos nas áreas contaminadas, tem-se aplicado isoladamente ou misturado com outros materiais, por exemplo, areia e terra. (CANTRELL et al. 1995, BLOWES et al. 2000, JOHNSON et al. 1995; GILBERT et al. 2009; LUDWIGET et al., 2009; ALSHAEBIET et al., 2009; FIORE e ZANETTI, 2009; MOROACI et al., 2010).

Em trabalhos anteriores já tem se avaliado o tratamento de DAM utilizando ferro metálico comercial, apresentado em forma coloidal. Os estudos foram realizados tanto para tratamento de amostras DAM, quanto para de soluções artificiais. Wilkin e Mcneil (2003), analisaram soluções de laboratório contendo Al, Hg, As, Cd, Ni, Zn e um pH inicial médio de 3,5 alcançado logo do primeiro contato com o ferro, o valor médio de 9,4. Dentre os estudos realizados com amostras reais de DAM se encontra o trabalho de Shokes e Möller (1999), o qual avaliou uma solução contendo os cátions Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn e um pH inicial de 2,3 e que ao final dos ensaios apresentou o valor de 7,2, sendo que as concentrações dos íons metálicos diminuíram. Um enfoque diferente, foi realizado no trabalho de Shelp et al. (1995) ao usar uma amostra de DAM como solução eletrolítica numa célula eletroquímica. Os eletrodos eram compostos por um bloco de pirita como cátodo e sucata de ferro como anodo de sacrifício. A sucata de ferro foi considerada pelos autores como sendo formada apenas por ferro metálico. Nesse trabalho o ferro metálico demonstrou capacidade para remover Cu, Al, Ni e Cd se verificando um aumento no pH de 3 para 5,6. No trabalho de Sasaki et al., (2008) utilizaram uma amostra de DAM com FEE composta por Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Se, Si, O₂, Sn, Sr, Ti, Tl, V e Zn. Eles encontraram uma capacidade de remoção (definida como a quantidade de Se removido por unidade em gramas de FEE), maior a 3,6 mg / g. Fiore e Zanetti, (2009) realizaram ensaios em coluna com soluções aquosas contendo íons de níquel e de cobre com diversas concentrações com o objetivo de serem futuramente aplicados em amostras reais de DAM. Os resultados demonstraram que o ferro granular misturado com pedra-pomes apresentou um bom desempenho tanto em termos de remoção quanto na manutenção da condutividade hidráulica em longo prazo.

Já no estudo de Li e Zhang (2007) realizado com uma solução sintética contendo uma mistura de cátions para testar a capacidade de remoção de nanopartículas de ferro, obtiveram após três horas de ensaio as seguintes eficiências de remoção: Cd (II) 36,5% , Ni (II) 71%, Zn (II) 92,7%, Cr (VI) 97,5%, Cu(II) 99,7%, Pb (II) 99,7 % , Ag (I) 99,8 %. Além disso, em ensaios nos quais estes mesmos pesquisadores avaliaram a remoção do Ni e do Cd

em soluções separadas, obtiveram resultados maiores a 80 % para cada íon. Estes resultados diferentes foram atribuídos aos fenômenos de competitividade e de interferência entre os íons, em consequência, poderia ser mais adequado estudar cada íon separadamente, para conhecer o mecanismo pelo qual cada um é removido.

2.2.1- FORMAÇÃO DE ÓXIDOS SOBRE A SUPERFÍCIE DO FEE EM SOLUÇÃO AQUOSA.

Schwertmann e Cornell, (2000) realizaram um extenso e detalhado trabalho no qual observaram a obtenção e o comportamento dos óxidos de ferro formados em solução aquosa. Algumas de suas observações serão citadas em diferentes partes do presente trabalho. Por exemplo, eles observaram que quando o ferro se oxida, pode se dissolver em forma de Fe^{2+} e/ou Fe^{3+} , contudo este último se encontra dissolvido em soluções muito ácidas. As reações que podem ocorrer com estes cátions em solução aquosa são, no presente trabalho, alvo de avaliação.

Em soluções nas quais se encontra o Fe^{2+} dissolvido, o pH pode estimular a formação de determinados produtos da oxidação. Tendo-se ainda registrado que o ferro se oxida menos quando o pH da solução é aproximadamente 7 enquanto que em pH entre 5 e 11 o ferro apresenta maior oxidação. A formação de óxidos e hidróxidos quando na solução está presente o Fe^{3+} , se produziria a partir de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (reação 2.4), como foi mencionado anteriormente. Também, segundo Li e Zhang (2007) em soluções contendo nanopartículas de ferro – NPF, o íon Fe^{2+} é o primeiro que se forma. E considerando o mencionado por Schwertmann e Cornell, (2000) o Fe^{2+} parece reagir segundo a seguinte reação:



Nesta reação de hidrólise são liberados prótons e se não se adiciona uma base no meio, o pH pode diminuir até ~ 3. Em valores de pH <3, a velocidade da reação de transformação diminui até que é quase nula, levando a uma incompleta oxidação do ferro. Além do pH da solução, esta

reação está influenciada, pela velocidade de oxidação do ferro, concentração da suspensão das partículas de ferro, temperatura e concentração de outras espécies presentes no meio (SCHWERTMANN e CORNELL, 2000).

De maneira geral, a estrutura cristalina básica de todos os óxidos é um octaedro, no qual, cada átomo de ferro está rodeado por seis íons de O^{2-} ou por íons de O^{2-} e de OH^- . O Fe^{3+} na posição octaédrica pode ser substituído parcialmente por outros cátions metálicos trivalentes de tamanho similar, como no caso do Al^{3+} , sem alterar a sua estrutura e podendo formar soluções sólidas. Outros cátions, como Cu^{2+} e Ni^{2+} podem também ser incorporados na estrutura do óxido particularmente na goetita (SCHWERTMANN e CORNELL, 2000).

Uma forma de visualizar os produtos de oxidação do ferro em solução aquosa é mediante o diagrama de Pourbaix (POURBAIX, 1963) mostrado na Figura 2.2. Neste tipo de diagrama, gráfica-se o potencial redox em função do pH de uma solução aquosa contendo uma concentração definida de determinado tipo de íon (neste caso do ferro). Estes parâmetros delimitam regiões nas quais os íons se encontram formando diferentes tipos de compostos e em diferentes estados de agregação dependendo dos valores de pH e Eh.

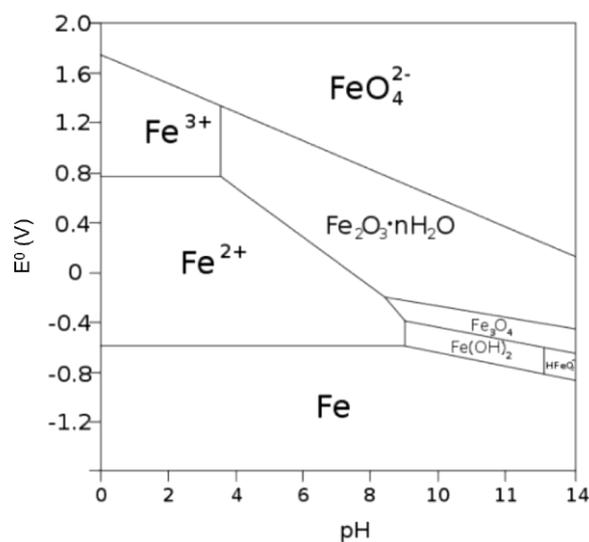


Figura 2.2. Diagrama de Pourbaix para o ferro em solução aquosa a 25 °C (adaptado de POURBAIX, 1963)

Conseqüentemente, podem ser observadas no diagrama de Pourbaix do ferro (Figura 2.2) diferentes regiões dos estados de equilíbrio (viabilidade termodinâmica) entre ferro e água. A região de imunidade do ferro compreende todo o intervalo de pH com Eh menores a -0,6 V. Nas reações eletroquímicas que ocorrem nesta região, o ferro tem a tendência de se reduzir. Existem ainda regiões onde o ferro se encontra formando sólidos cristalinos, por exemplo, Fe_2O_3 ou Fe_3O_4 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$) e uma região de hidróxidos de Fe(II) (por exemplo, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ / $\text{FeO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - *green rust*). Pode se visualizar também duas regiões de soluções aquosas a pH inferiores a 8 mas, com Eh acima de -0,6 V onde se encontram em regiões separadas o Fe^{2+} e o Fe^{3+} . Nestas regiões o ferro metálico é oxidado. Pode se ver também uma região de solução aquosa onde o íon FeO_4^{2-} se encontra oxidado e dissolvido (SATO apud MORAIS, 1982).

Observando a Figura 2.2 e tendo em vista a produção de partículas de ferro, existiria a possibilidade de formação de ferro elementar em soluções com um amplo intervalo de pH (0~14) e em condições redutoras (o que poderia se conseguir adicionando algum composto redutor a um meio contendo íons de ferro). Contudo, a formação de óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos que poderiam se formar a partir da reação 2.10 estaria influenciada não só pelo aspecto termodinâmico como também pelo aspecto cinético. (SCHWERTMANN e CORNELL, 2000; KAIRIES et al., 2005).

Focando a produção das partículas de ferro, portanto, vários óxidos poderiam se formar na sua superfície. Segundo o pH do meio, o produto da reação (2.10) pode ser algum dos óxidos mostrados na tabela 2.3.

Tabela 2.3. Produtos da reação 2.10 segundo o pH do meio

pH	óxido de ferro
6 < pH < 7	Goethita e Lepidocrocita
pH < 5	Ferrihidrita (amorfo)
pH ~ 8	Hematita Fe_2O_3

Fonte: adaptado de Schwertmann e Cornell (2000)

A formação dos óxidos favorecidos cineticamente, por conseguinte devem ser levados em consideração. Por exemplo, a ferrihidrita parece ocorrer em situações nas quais o Fe^{2+} se oxida rapidamente e nas que existe a presença de algum inibidor de cristalinidade, que tenha afinidade pela superfície de óxidos de ferro. Tais inibidores retardam a sua transformação em minerais mais estáveis. Devido aos inibidores e à alta velocidade de oxidação durante sua formação, ela é pobremente cristalina, produzindo um tamanho muito pequeno de partículas e uma área superficial de $200 \text{ m}^2/\text{g}$. A estrutura da ferrihidrita não é ainda totalmente entendida tendo sido sugerida $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ como uma possível fórmula química. É tipicamente encontrada em águas subterrâneas e todas suas formas jogam um importante rol como sorbente ativo em ambientes naturais devido a sua alta área superficial (FURUKAWA et al., 2002; WILKIN, e McNEIL, 2003; GILBERT et al., 2009). Ela tem sido utilizada como modelo em estudos que simularam o comportamento do ferro dando melhores resultados que, quando usados como modelos, outros compostos (SHOKES e MÖLLER, 1999). Uma das fases da ferrihidrita é chamada de 2-linhas ferrihidrita (por serem duas linhas as que a identificam em imagens de difração de raios-X) e é comumente - mas de maneira incorreta - chamada de óxido de ferro amorfo ou em inglês de *hydrous ferric oxide*-HFO.

O HFO é termodinamicamente instável e com o tempo se transforma em goetita, hematita ou uma mistura das duas. A formação da goetita acontece num amplo intervalo de pH, favorecida a pH menores que 8 mediante processos de dissolução/precipitação e baixas temperaturas. Acredita-se que a goetita precipita diretamente em solução via um processo de nucleação e crescimento. A presença de carbonato pode estimular a sua formação. Embora seja metaestável em relação à goetita, a formação da lepidocrocita pode ser cineticamente favorecida e sua transformação para goetita seria extremamente lenta. A existência de íons cloreto na solução pode favorecer a formação de lepidocrocita. Além disso, se no momento da formação da lepidocrocita o pH do sistema se encontrar em valores menores que 5, pode ser favorecida a formação da ferrihidrita. A formação de hematita é promovida em condições que induzem a agregação da ferrihidrita (a hematita tem como precursor a ferrihidrita) como valores de pH perto do ponto

isoelétrico - PIE (pH~8) ou a desidratação (altas temperaturas). Tem sido demonstrado também que, a água contida no ambiente (10%) é suficiente para uma lenta formação de ferrihidrita em hematita à temperatura ambiente (SCHWERTMANN e CORNELL, 2000).

Na obtenção e uso de nanopartículas de ferro obtidas pelo método de redução com borato cabe considerar as observações realizadas em trabalhos prévios. No estudo realizado por Nurmi et al., (2005) foi comprovado que as nanopartículas produzidas apresentaram uma porcentagem de óxidos no intervalo de 30 a 70%. Consideram também que as nanopartículas poderiam estar rodeadas por algum tipo de camada passiva e que, a partícula como um todo poderia exibir propriedades de redução por parte do metal como de adsorção atribuídas à camada. Esta última observação também foi constatada no trabalho de Yan et al. (2010). Ainda sugerem que a composição da camada (impurezas) afetaria a reatividade da superfície da partícula. Os pesquisadores Li e Zhang (2007) mostraram claramente que o oxigênio e o ferro são os elementos principais na composição da superfície das nanopartículas de ferro, possuindo juntos, uma proporção maior a 80%. Eles também comprovaram a existência de uma camada de óxidos e ainda sugeriram que uma substancial proporção da superfície das nanopartículas poderia permanecer como metal. Outros trabalhos encontraram nas partículas produzidas uma mistura de hidróxido de ferro amorfo, magnetita, maghemita, lepidocrocita e resíduo de nZVI (SASAKI et al., 2008; FILIP et al., 2007; SCHEINOST et al., 2001; KARTHIKEYAN e ELLIOTT, 1999; XU e ZHAO, 2007; WANG et al., 2010). Já Li e Zhang (2007) sugerem que as propriedades de adsorção e coordenação superficial das NP são similares aos clássicos óxidos de ferro.

No trabalho de Calvin et al., (2003) no qual estudaram a passivação de nanopartículas de ferro sintetizadas por diferentes métodos, concluíram que a capa passivante estava formada por óxidos de ferro embora não tenham conseguido explicar o comportamento da camada quando no meio se encontravam os íons de Cl^- .

Por todo o exposto poder-se-ia esperar que, tanto no momento da síntese das nanopartículas como nos ensaios - em solução aquosa - se formem produtos de corrosão sobre a superfície do ferro e ainda que estes produtos possam ter participação no mecanismo de remoção de cátions. Conforme bibliografia consultada (HE e ZHAO 2005, ZHANG 2003; ELLIOTT e ZHANG 2001; LIEN e ZHANG 2001; XU e ZHANG 2000; WHANG e ZHANG 1997), encontra-se que tem sido realizados esforços para evitar a oxidação e a agregação das nanopartículas de ferro, mediante a produção das denominadas partículas bi-metálicas, por encontrarem-se cobertas com um metal nobre, como Pd, Ni, Pt ou Ag. Contudo, poderia se esperar que a formação de óxidos não seja um fator negativo enquanto a seu uso para remover íons em solução aquosa devido a evidência de trabalhos sucedidos com NPF contendo óxidos. Uma das causas deste fato pode-se relacionar ao fato que quanto maior área de contato partícula-solução maior a eficácia de remoção. Conforme o encontrado no trabalho de Kanel et al. (2006), a área superficial é maior quando as nanopartículas de ferro estavam oxidadas ($37,2 \text{ m}^2/\text{g}$) se comparadas com as nanopartículas de ferro sem oxidar ($24,4 \text{ m}^2/\text{g}$).

2.3- Nanopartículas de Fe –NPF em barreiras permeáveis para remoção de íons

No presente trabalho são definidas as nanopartículas de ferro-NPF e cuja sigla em inglês é NZVI (*nano zero valent iron*) como o produto obtido - em trabalhos prévios - da síntese de partículas de ferro elementar, com o método de redução com borato usando sais de ferro. Contudo parece existir controvérsia em relação às características das NPF obtidas por este método já que esse termo inclui os produtos obtidos com uma ou várias das características mencionadas a seguir: apenas partículas de ferro elementar, partículas contendo elevadas porcentagens de óxido de ferro, partículas de ferro elementar contendo impurezas, partículas pequenas e cristalinas, agregados de partículas de forma amorfa ou formando cadeias, agregados contendo regiões com camadas de óxidos, agregados com poros grandes e poros pequenos, produtos com distribuição de diâmetro contendo uma única e estreita região de pequenos diâmetros, ou contendo duas regiões bem

definidas: uma correspondente a diâmetros pequenos e outra correspondente a diâmetros grandes ou agregados (BOPARAI et al. 2011, LI e ZHANG 2007; ÇELEBI et al., 2007; SUN et al., 2007; LI e ZHANG 2006; NURMI et al., 2005; KANEL et al., 2005).

No presente trabalho, a denominação de nanopartículas de ferro - NPF fará referência às partículas de ferro com alguma ou todas as características mencionadas neste parágrafo.

Li e Zhang (2007) sugeriram que as NPF têm uma capacidade muito maior de remover cátions metálicos em solução aquosa, se comparadas com adsorventes convencionais como o carvão ativado, as zeolitas e as resinas poliméricas. Eles sugerem que apenas as NPF possuem propriedades combinadas dos óxidos de ferro mediante sua capacidade de adsorção e do ferro metálico com seu potencial de redução. Este fato, junto com a possibilidade de se obter com elas uma boa relação custo / benefício impulsiona a criação de uma nova tecnologia para aplicação ambiental, estimulando seu estudo (WANG et al., 1997; MITOV et al., 1999; ZHANG, 2000; LIU et al., 2001; ZHANG, 2003; HE e ZHAO, 2005; NURMI et al., 2005; WANG et al., 2009; WANG et al., 2010).

Foi encontrado na literatura que, um dos métodos para a obtenção de NPF é químico, no qual se utiliza um sal de ferro e um agente redutor forte. Este último tem a qualidade de reduzir eletroquimicamente o íon de ferro para levá-lo ao estado metálico (GLAVEE et al 1995). O sal de ferro em solução se dissocia formando íons de Fe^{+2} ou íons de Fe^{+3} dependendo do sal de origem. Um agente redutor age levando estes íons desde as condições oxidantes nas quais se encontram originalmente, até condições mais redutoras, onde se forma o ferro metálico. Este fenômeno pode-se observar no diagrama de Pourbaix do ferro previamente mostrado na Figura 2.2. O íon tetraidreto BH_4^- é um dos reagentes mais usados como redutor de íons metálicos. As NPF sintetizadas com este método foram testadas em distintos trabalhos prévios, em sua maioria, visando seu uso na remoção de compostos orgânicos presentes em águas subterrâneas (LIEN e ZHANG, 2001; XU e ZHANG, 2000).

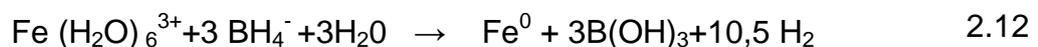
Entre estes compostos pode-se mencionar os organo-clorados e nitro-aromáticos (LIEN e ZHANG, 2001; HE e ZHAO, 2005). Menores em número, mas igualmente significativos, são os trabalhos dirigidos à remoção de cor e compostos inorgânicos, também presentes em águas subterrâneas contaminadas, como no caso dos radionuclídeos, metais, metalóides e metais pesados: Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{4+} , Pb^{2+} , As^{3+} , As^{5+} , Ce^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , TcO_4 , U, (WANG e ZHANG, 1997; PONDER et al., 2000; LIU et al., 2001; DRAGIEVA et al., 2001; CUMBAL et al., 2003; PONDER et al., 2001; PONDER et al., 2000; JOO et al., 2004; ZHANG, 2003, KANEL et al., 2005; CHATTERJEE et al., 2010; WANG et al., 2010; WANG et al., 2009; REINSCH et al., 2010; BOPARAI et al., 2011; KLIMKOVA et al., 2011). Porém, os mecanismos pelos quais estes cátions metálicos são removidos com NPF são complexos e não bem entendidos, existindo na literatura resultados contraditórios. (LI e ZHANG, 2006; Li e ZHANG, 2007, ÇELEBI et al., 2007; CHRISTIAN et al., 2008; BENNETT et al., 2010)

A dificuldade de entender os mecanismos pelos quais as NPF removem íons em solução pode se basear em diferentes fatos. Em primeiro lugar, na reação de síntese das NPF estão envolvidos vários parâmetros que refletem tanto na pureza do ferro obtido como na sua distribuição de diâmetro. Tem-se registrado que os parâmetros que afetam a distribuição de diâmetro são o pH, a temperatura, a presença de substâncias estabilizadoras de colóides na solução e a velocidade de mistura das soluções (SUN et al., 2007). Logo se supõe que, não sendo controlados os parâmetros na síntese das NPF, estas poderiam contar com impurezas e com uma ampla distribuição de tamanhos. Em segundo lugar, o comportamento das NPF poderia estar condicionado pelas características da solução na qual elas se encontram, devendo ser considerado que o tipo de cátion a remover, o valor de pH da solução e da presença de impurezas de qualquer origem, podem afetar a remoção. Em terceiro lugar, não deve ser ignorado que a formação de óxidos nas NPF pode conferir diferentes características ao mecanismo da remoção como, por exemplo, a ocorrência de fenômenos de adsorção. Um quarto fenômeno a se levar em conta, é que o ferro é um elemento eletroquimicamente ativo e que, reações de redução-oxidação podem

acontecer tanto com o cátion a remover quanto com o hidrogênio ou oxigênio dissolvidos na água. O quinto e último fator a considerar, é que as NPF poderiam apresentar uma percentagem de dimensões coloidais (se não agregados completamente) e por tanto é possível também devido a este fato que elas possuam propriedades de adsorção.

2.3.1- PRODUÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE FERRO- NPF

Como já mencionado, o íon tetraidreto de boro BH_4^- é usado como redutor de íons metálicos para preparar metais particulados amorfos. No trabalho realizado por Dragieva et al. (2001) foi obtido partículas de Fe elementar com este método, denominado como redução por borohidreto. Nesse estudo foi constatado que existe a necessidade de um bom entendimento da reação de síntese, pois ela determina a qualidade das partículas em relação a seu tamanho, distribuição de tamanho, pureza e reprodutibilidade. Por sua vez a área de contato ou área superficial, é inversamente proporcional ao diâmetro das partículas, o que permite inferir que, quanto menor o diâmetro obtido de partículas, maior a remoção de contaminantes. Não obstante, deve se esperar que exista também influência da composição da superfície do Fe no mecanismo e, como já comentado, que tal influência, acentue a velocidade de remoção como sugerido por Nurmi et al. (2005). Na literatura especializada, a reação de síntese das NPF, na que o íon de ferro em forma de sal é reduzido pelo borato, aparece freqüentemente assim expressa:



Quando são misturadas duas soluções aquosas de NaBH_4 e FeCl_3 , o íon ferroso é reduzido e ferro metálico e aparece em forma de um pó preto, enquanto o hidrogênio d'água, se reduz formando hidrogênio gasoso. A reação ocorre à pressão e temperatura ambiente com uma notória evolução de gás (WANG et al. 2010). Com o intuito de obter um rápido e uniforme crescimento das partículas, é necessário que a concentração de borato se encontre em excesso (XU e ZHANG, 2000; GLAVEE et al., 1995, PONDER et al., 2001, DRAGIEVA et al., 2002, BARWELL e DUGLAS, 1988). Pelo exposto,

poderia se esperar, desde que as partículas não sofram lavagem, a presença de um ou mais produtos da reação, sobre a superfície do ferro.

O procedimento de síntese das NPF utilizado no presente trabalho teve como base o procedimento sistematicamente detalhado realizado por Schwertmann e Cornell (2000) para obter, em laboratório, óxidos de ferro coloidais. Uma conclusão interessante encontrada por esses autores, decorrente do observado experimentalmente, foi que se atingiam melhores resultados - na síntese de partículas coloidais de óxidos de ferro - trabalhando com volumes de soluções reagentes menores a 500 ml, pois quando usados volumes maiores era mais difícil o controle sobre a obtenção dos produtos desejados. Isso concorda com a metodologia usada para obter NPF na que geralmente se usam entre 50 e 100 ml de solução reagente (XU e ZHANG, 2000; PONDER et al., 2001, DRAGIEVA et al., 2002). Por conseguinte, para a obtenção de grandes quantidades de partículas coloidais, a melhor alternativa, segundo Schwertmann e Cornell (2000), seria de produzir menores quantidades em bateladas separadas. Também salientaram a importância da pureza dos reagentes no momento de preparar as partículas, recomendando que o uso das soluções preparadas com $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ seja imediatamente logo após sua preparação devido a ser o composto higroscópico. Alertam ainda, a possibilidade da formação de goethita quando uma solução de Fe (III) é estocada, mesmo à temperatura ambiente. Quanto ao tratamento das partículas de óxido de ferro logo após sua obtenção, eles aconselham que sejam lavadas para remover impurezas iônicas associadas à reação de sínteses e no presente trabalho poderiam ser íons OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} e Na^+ . O processo de lavado, segundo os autores, pode ser realizado mediante centrifugação, decantação, filtração a vácuo ou filtração normal. Aconselham que o lavado das partículas de óxido de ferro seja feito com água destilada ou deionizada e em seguida com álcool. Se aconselha também ajustar o pH da água de lavado perto do ponto isoelétrico (PIE) geralmente próximo a 8~7 para que a floculação, e portanto a decantação seja facilitada. Para colóides de óxido de ferro, nas metodologias de lavado com filtração, se recomenda que as partículas produzidas sejam filtradas com membranas Millipore 0,45 μm para partículas maiores a 0,1 μm , sendo estes métodos favoravelmente rápidos e

satisfatórios. Já conforme o registrado na produção de NPF, Li e Zhang (2007) em seu trabalho, foi usado um filtro com porosidade de $0,45 \mu\text{m}$ e obtiveram partículas com diâmetro médio de 60 nm. Nesse estudo também se aconselha uma secagem a 40°C para evitar qualquer tipo de modificação ou transformação de fase e um tempo em torno de 48 hs. A estocagem sugerida é em forma de pó seco, entretanto ela não pode se prolongar em ar seco, se advertindo que algumas formas meta-estável dos óxidos de ferro podem se transformar. Além do mais, deve ser levado em consideração que todo pó fino contém uma porcentagem de água adsorvida química e fisicamente. Por exemplo, a ferrihidrita se transforma gradativamente em hematita e goethita em contato com atmosfera (SCHWERTMANN e CORNELL, 2000). Poderia acontecer por tanto que, uma estocagem prolongada das partículas de ferro culmine com a sua oxidação.

Tem se recomendado para a verificação de impurezas na obtenção de óxidos de ferro a realização de uma análise para cátions dissolvendo totalmente o Fe, e logo após ser analisada a solução contendo os cátions por adsorção atômica ou ICP (SCHWERTMANN e CORNELL, 2000).

Na metodologia documentada para a obtenção de NPF existem algumas diferenças especialmente nos estágios de filtração e lavagem. Por exemplo, Li e Zhang (2007) usaram filtração com vácuo embora a lavagem tenha sido realizada em processos separados e a estocagem realizada em solução com 5% de etanol. O mesmo procedimento foi utilizado tanto por Sun et al. (2007) como por Li e Zhang (2006). No trabalho de Çelebi et al. (2007) as partículas foram preparadas, usando na solução contendo o sal de ferro uma relação em volume de 4:1 etanol-água destilada. Logo as partículas também eram filtradas a vácuo. Entretanto, o filtrado era lavado com uma quantidade superior a três vezes, de etanol a 99% sugerindo que este processo é crítico na estabilização das NPF contra a oxidação. Esses autores ainda observaram que as amostras lavadas apenas com água destilada mostraram uma oxidação muito mais rápida. Logo após, eles secaram as NPF num vidro de relógio a 75°C . Joo et al. (2004) agitaram a solução mistura num agitador magnético e lavaram as partículas com $\text{HCl } 10^{-4} \text{ M}$ três vezes, sendo estocadas na mesma

solução. Kanel et al. (2005) igualmente agitaram a solução da mistura por 20 min num agitador magnético e centrifugaram as NPF, contudo realizaram o lavado com acetona pois, segundo eles, assim é evitada a oxidação. Neste último trabalho conservaram as NPF obtidas em forma liofilizada e as estocaram num dessecador purgado com N₂.

Em relação à caracterização estrutural das partículas sintetizadas, foi percebido que, mesmo sendo a distribuição de diâmetro um fator de grande importância na síntese de partículas, apenas poucos trabalhos prévios têm publicado esse parâmetro. Contudo, os poucos trabalhos que mencionam este parâmetro, a distribuição de diâmetros foi calculada sobre um conhecido número de partículas. Por exemplo, 420 contadas manualmente sobre uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão (CHRISTIAN et al., 2008; IJIMA et al., 2008). Outro método que pode ser usado para obter a distribuição de diâmetros em partículas coloidais é mediante um analisador de partículas a laser (CHATTERJEE et al., 2010). Este tem a vantagem, conforme as especificações do equipamento, de poder analisar um amplo intervalo de diâmetros de partículas desde 0.04 até 500 µm. Poderia se pensar que o método que abarcar um intervalo maior na distribuição de diâmetros das partículas seja mais adequado para avaliar a distribuição de diâmetros das partículas a serem sintetizadas, devido à tendência de se agregar tanto das partículas de ferro como à de seus óxidos (CWIERTNY et al., 2009) .

2.3.2 - DISTRIBUIÇÃO DE DIÂMETROS E FLOCULAÇÃO

Devido à agregação, poderia se esperar que as partículas sintetizadas apresentem uma ampla distribuição de diâmetros. Segundo Villar (1963) se consideram suspensões coloidais aquelas soluções, com partículas suspensas, cujos diâmetros estão compreendidos entre a longitude de onda visível ($\pm 0,5 \mu\text{m}$) e as dimensões moleculares (1 nanometro). Por outro lado segundo Scenihhr, (2005 citado por Christian et al., 2008) pode ser denominado como nanopartícula o material que possui, pelo menos, uma dimensão inferior a 100 nm. Estes autores também afirmam que essa definição coloca as NPF no domínio de partículas ultrafinas e coloidais. Além disso, na caracterização feita de NPF por Kanel et al. (2005), encontraram uma distribuição de diâmetros no

intervalo 1-120 nm na qual mais de um 60% dos diâmetros eram menores a 50 nm. Contudo, a distribuição apresentou duas regiões consistindo em: uma região pequena com diâmetros de 8 nm e uma região ampla com diâmetros de 200 nm, os autores atribuíram esta região ampla, à agregação das partículas. Uma extensa distribuição obtiveram Sun et al. (2007) na qual os diâmetros das NPF se encontravam no intervalo entre 5 nm a 1000 μm . Joo et al. (2004) também acharam duas regiões, uma das quais continha um diâmetro médio de partícula individual de 50 nm e um diâmetro médio na região de agregados de 1 μm .

Tendo como objetivo o uso das NPF em solução aquosa e, considerando que a sua distribuição de diâmetros poderia estar composta de uma percentagem na região coloidal, deveria ser levado em conta também que em contato com uma solução aquosa, a superfície de partículas coloidais exibe uma carga que depende do pH da solução. Esta carga é denominada carga superficial e se caracteriza pelo potencial zeta (ξ), o qual é definido como o potencial elétrico no limite da superfície, relativo àquele que se encontra na solução. Tanto o ferro como seus óxidos tem um pH bem definido no qual, a carga superficial é zero e este valor de pH é denominado ponto isoelétrico - PIE.

Tanto a influência do PIE na agregação de NPF bem como seu comportamento em soluções aquosas em relação às espécies dissolvidas tem sido sugerida por Reinsch et al. (2010). Segundo este autor, no processo de sínteses de uma partícula coloidal se diferenciam dois estágios: um consiste na formação de núcleos a partir dos quais a partícula cresce e outro consiste no crescimento desses núcleos. O ideal para a obtenção de partículas de pequeno diâmetro é a formação de um grande número de núcleo com pouco crescimento (PARFITT e ROCHESTER, 1983). Contudo, numa solução com pH próximo ao valor de PIE, as partículas não possuem carga líquida e elas podem se aderir umas com outras provocando uma floculação com conseqüente precipitação (SCHWERTMANN e CORNELL, 2000; PARFITT e ROCHESTER, 1983). Por conseguinte, deve se evitar, após a formação dos núcleos, a formação de coágulos. Isto pode ser feito levando as partículas

longe do pH correspondente ao PIE. Na tabela 2.4 são mostrados os valores PIE de alguns óxidos de ferro.

Tabela 2.4. Valores de PIE para alguns óxidos de ferro

Colóide	PIE
NPF ^a	8
α -Fe ₂ O ₃ (hematita, natural) ^b	5,4 - 6,9
α -Fe ₂ O ₃ (hematita, sintética) ^b	8 - 9,8
γ -FeOOH goetita ^c	8,4
γ -FeOOH lepidocrocita o goetita ^b	6,7
Fe ₃ O ₄ (Magnetita) ^b	6,5±0,2

Fonte: a- LI e ZHANG (2007), b- PARKS (1965), c-CORNELL e SCHERTMANN apud REIBSCH (2010).

Não existe consenso entre os valores de PIE correspondentes à hematita natural variando entre 5,4 e 6,9 segundo o autor, entretanto pode-se observar que são inferiores aos valores da hematita sintética os quais se encontram entre 8 e 9,8.

Segundo o encontrado no trabalho de Nurmi et al. (2005) as NPF possuem uma forte tendência a se agregar em solução. Uma alternativa para evitar a floculação seria a adsorção de um agente protetor na superfície das partículas, contudo isto poderia contaminar a superfície e afetar o comportamento de remoção. No trabalho de Ijima et al. (2008) foram preparadas nanopartículas de α -Fe₂O₃ evitando a agregação destas mediante a modificação de sua superfície sendo complexada com NH₄⁺. O álcool também ajuda na estabilização das partículas contra a coagulação, por exemplo, Sun et al. (2007) ao sintetizar NPF comprovaram que um álcool foi, entre vários compostos testados como dispersantes o que produziu a suspensão mais estável de nanopartículas. Wang et al. (2009) também comprovaram este fato, ao observar que mudando a conteúdo de álcool presente na solução de síntese, a distribuição de diâmetros das nanopartículas formadas também mudava. A ação estabilizante poderia se justificar pela adsorção de íons de sinal contrário em quantidade suficiente como para inverter a carga da partícula (evitando que a carga seja nula) reforçando assim a repulsão entre elas. (SCHWERTMANN e CORNELL, 2000).

Por outro lado, os íons são atraídos à superfície de acordo com o pH da solução e do PIE da superfície. Assim, se uma solução encontra-se com pH por cima do valor de PIE, a superfície de uma partícula coloidal encontra-se negativamente carregada e atrairia cátions. O oposto acontece se o pH da solução estiver abaixo do PIE. Por exemplo, Kwon et al. (2010) sugere em seu trabalho que o ânion de As numa solução de pH entre 5 e 7,5 é removido com hematita devido a possuir esta um PIE de 9. As nanopartículas possuem um PIE ~8 pelo que, nas soluções de pH menor atraem ânions devido à superfície se carregar positivamente. Já, em soluções com pH maior a 8 a superfície se carrega negativamente atraindo cátions. Assim sendo, as NPF numa solução com pH ácido não seriam aptas para adsorver cátions. Porém, deveria ser considerado conforme o mencionado por Schwertmann e Cornell (2000); o fenômeno de inversão de carga que é muito comum, por exemplo, com a adição de proporções convenientes de fosfatos, citratos, arseniados e a ferrocianetos à partículas de hidróxido férrico, cujas partículas são positivas e provocam uma inversão de carga.

Observando a tabela 2.4, pode se apreciar que os óxidos possuem PIE menores e, portanto pode ocorrer a adsorção de cátions na sua superfície num intervalo de pH maior ao que correspondente à NPF. Um fato interessante a se mencionar é o acontecido no trabalho de Sun et al, (2007), no qual as NPF caracterizadas apresentaram um PIE de 8,5 sendo que esse valor baixou para 4,5 quando na síntese foi usado um estabilizador, o mesmo fenômeno foi observado por Sun et al. (2007) ao se deslocar o valor de PIE para valores mais baixos do apresentado com as NPF em solução de KCl, sugerindo a adsorção de íons cloreto na superfície. Estes autores atribuíram a diminuição do valor de PIE à adsorção de grupos carboxílicos procedentes da dissociação do estabilizante, sobre a superfície das NPF, adquirindo estas uma carga negativa e baixando o valor de PIE. Dos resultados dos trabalhos prévios pode se deduzir quatro fatos; o primeiro é que a adição de um agente estabilizante possa evitar a floculação, estes agentes poderiam interferir no mecanismo de remoção dos cátions, mascarando seu comportamento. O segundo, que as NPF e os óxidos de ferro possuem um intervalo de PIE entre 6,5 e 9,5 o qual significa que a pH inferiores a esses, não seria possível a

adsorção de cátions. O terceiro é que a adsorção de cátions com os óxidos de ferro e as NPF poderia se explicar considerando em primeira instância a adsorção de ânions e em segunda instância estes ânions atrairiam para si, cátions. O quarto considera a semelhança de comportamentos em relação à adsorção de íons entre as NPF e os óxidos de ferro.

Conforme Kairies et al. (2005) os óxidos de ferro geralmente existem como partículas coloidais, com uma grande área superficial, resultando em excelentes sorbentes de elementos traços. O termo sorção usualmente define a mudança de concentrações de constituintes químicos sobre uma fase sólida, e assim a sorção inclui vários tipos de mecanismos de remoção tais como adsorção, absorção e troca iônica. (APPELO et al. citado por KWON et al., 2010). Por outro lado, o pequeno diâmetro das partículas coloidais gera uma grande superfície de contato partícula–solução e por esse motivo, se originam fenômenos nos quais íons ou moléculas do meio, se fixam sobre a superfície das partículas. Esta é uma propriedade superficial dos colóides e o fenômeno de retenção destas substâncias na superfície se denomina “adsorção”. Os fenômenos mais comuns de adsorção ocorrem sobre superfícies sólidas tais como os metais e óxidos metálicos, entre outros compostos (VILLAR, 1993). Poderia se esperar que no fenômeno de sorção dos íons metálicos com as partículas de ferro sintetizado, prevaleça a adsorção. Na *adsorção* se forma uma interfase cuja espessura é geralmente monomolecular e é denominado assim sempre que não ocorra uma difusão ou uma penetração capilar da substância retida para o interior da partícula. Neste caso, quando a substância penetra, o fenômeno se denomina *absorção*. Os fenômenos de adsorção são tão variados, motivo pelo qual se encontram dificuldades para estabelecer entre eles relações de caráter geral (VILLAR, 1993). Por esta razão a análise quantitativa do fenômeno é difícil, o qual faz com que o exame se limite freqüentemente ao aspecto qualitativo. No trabalho realizado por Peacock e Sherman (2004) foi observada a dificuldade da análise quantitativa nos fenômenos envolvidos na adsorção de cobre sobre óxidos de ferro (goetita, hematita e lepidocrocita) e cujo modelo proposto por eles, de complexos superficiais, está em desacordo com outros autores. Gilbert et al. (2009) também comprovaram esta dificuldade em seu trabalho o qual tratava

da adsorção de cobre sobre nanopartículas de ferrihidrita concluindo que, para se ter um completo panorama da remoção de íons com esse material, é preciso entender a interação química entre o íon e o adsorvente como também, a sua cinética.

2.3.3 - CINÉTICA E MECANISMO DE SORÇÃO

Conforme Ponder et al (2001), muitos autores tem usado o modelo cinético de primeira ordem para descrever a remoção de diferentes tipos de cátions com NPF, conforme a equação embaixo:

$$v = k.A_s.[M] \quad 2.13$$

Nesta expressão k é a constante de velocidade em $1/ M.m^2$, M é a concentração do cátion em mol/L e A_s é a área superficial das partículas em m^2 . Contudo, estes autores questionaram algumas condições de partida supostas na aplicação desta equação, entre os quais o fato mais relevante, seria a suposição de que a remoção dos íons acontece mediante reação homogênea. Ainda tem se observado por estes autores que a velocidade da remoção depende da concentração do ferro usado, parâmetro que não aparece na equação. Por outro lado Li e Zhang (2007) admitem que a interação dos íons a ser removidos depende do transporte do íon desde a solução até a superfície das NPF, sendo este fenômeno uma característica das reações heterogêneas. Além disso, conforme Dragieva et al. (2001) quanto ao uso de NPF para a remoção de compostos em soluções aquosas, afirmam que a porcentagem de área superficial das partículas em contato com a solução influencia na velocidade com que estes compostos são removidos, aumentando a velocidade junto com a área. Propõem conseqüentemente que a cinética global do processo não seja de simples primeira ordem, e sim um modelo complexo.

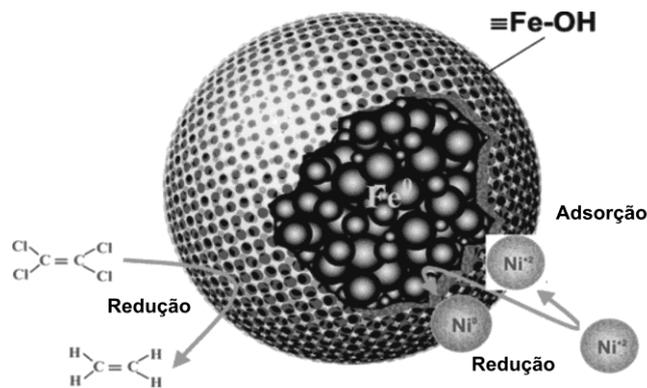


Figura 2.3. Modelo da remoção de cátions metálicos com NPF (adaptado de Li e Zhang 2007).

Conforme Li e Zhang (2007) as NPF podem ser representadas mediante o esquema da Figura 2.3 e sugere que estão compostas de agregados. As partículas no interior seriam de ferro elementar, enquanto que, as externas estariam interagindo com a água da solução, formando ligações do tipo Fe-OH. Observando o esquema proposto pelos autores, se infere que a superfície dos agregados (ferro elementar e óxidos de ferro) poderia interagir com diferentes compostos resultando como no caso do Ni^{+2} primeiro na sua adsorção e logo na sua redução a Ni^0 .

Poderia se pensar, em conseqüência, que segundo o modelo teórico das NPF proposto por Li e Zhang (2007) seria adequado considerar uma cinética heterogêneo para a remoção de íons. A cinética global, portanto, poderia estar influenciada pelo tipo de interfase sólido-líquido onde se produziriam as ligações entre os íons e a superfície e, dependendo do íon, poderia ocorrer a adsorção ou reação de redução.

Portanto, considerando uma situação mais complexa na que o mecanismo se realiza de forma heterogênea, (pela existência de uma interface sólido-líquido e não apenas de uma fase líquida), a remoção dos íons implicaria numa série de etapas como as mencionadas a seguir: difusão externa de reagentes; difusão dos reagentes da superfície externa do sólido até o interior da rede porosa das partículas (difusão interna de reagentes); seguido de sorção (química), reação de superfície (em que intervêm as espécies adsorvidas), desorção dos produtos; difusão dos produtos do interior da rede porosa das partículas até a superfície externa (difusão interna de produtos);

difusão dos produtos desde a superfície externa das partículas até o seio do líquido (difusão externa de produtos). Além destes, existem dois tipos de sorção, segundo se houver uma reação química ou não. Neste último caso as ligações podem ser do tipo de Van der Waals (CANEDA 1978).

Em concordância com o mencionado, tem se constatado que nos últimos anos, alguns trabalhos começaram a considerar que o fenômeno predominante na remoção de certo tipo de cátions com NPF poderia ser a adsorção, pois este fenômeno acontece comumente em sistemas sólido-líquido. Entre os trabalhos com NPF que consideram a adsorção um mecanismo, pode se citar Li e Zhang (2006) os quais realizaram ensaios para a remoção de Ni^{2+} com concentrações iniciais de 100 e 1000 mg/L com um intervalo de concentração de NPF testado de 0 a 10 g/L. Nesse trabalho a concentração de equilíbrio foi atingida em menos de três horas em todos os ensaios. Çelebis et al. (2007) utilizaram equações que representavam a adsorção em função do tempo para descrever a cinética de adsorção do Ba^{2+} em NPF. Eles usaram a equação de primeira ordem de Lagergren e a equação de pseudo segunda ordem, resultando o modelo de pseudo segunda ordem o que melhor ajustou os dados experimentais ($R^2=0,9999$). Também Kwon et al (2010) sugerem que as equações empíricas de velocidade de Lagergren de primeira ordem e a equação de pseudo-segunda ordem, tem sido amplamente usadas para descrever a sorção de íons metálicos sobre diferentes sorventes. Um ótimo ajuste também foi conseguido dos dados da adsorção e Cd^{2+} sobre NPF com a equação de pseudo segunda ordem (BOPARAI et al., 2011).

Por outro lado, segundo a Figura 2.3 que sugere a presença também de óxidos de ferro em forma de uma camada sobre a superfície as NPF, também foram considerados os trabalhos prévios que analisaram a adsorção de cátions sobre óxidos de ferro. Por exemplo, Huang et al. (2007) realizaram para a adsorção de Cu^{2+} sobre partículas de óxidos de ferro (5 g/L), ensaios onde a solução contendo o cátion e as partículas era agitada a velocidade constante e com concentrações iniciais de cobre de 0,1; 0,2; 0,4 e 0,8 mM a 300K. De outro modo, usaram para descrever o mecanismo de remoção de Cu^{2+} sobre óxidos de ferro ($\alpha\text{-FeOOH}$) as equações de: primeira

ordem de Lagergren, a equação de velocidade de pseudo segunda ordem e a equação de velocidade de segunda ordem. Assim, a capacidade de adsorção (q) que possuem as partículas (seja de ferro ou de óxidos de ferro) para remover íons, e seu comportamento em função do tempo, pode ser avaliado mediante as equações (2.14, 2.15, 2.16) escritas a seguir:

$$\log\left(\frac{q_e - q}{q_e}\right) = \frac{K_{1L} \cdot t}{2.303} \quad \text{Equação de Lagergren de 1ª ordem} \quad 2.14$$

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_{p2} \cdot q_e^2} - \frac{t}{q_e} \quad \text{Equação de pseudo 2ª ordem} \quad 2.15$$

$$\frac{t}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 \cdot t \quad \text{Equação de velocidade de 2ª ordem} \quad 2.16$$

Nestas equações q e q_e são as quantidades de íon metálico - por grama de sorvente - (mg/g), adsorvido no tempo t (h) e no equilíbrio respectivamente e K é a constante de velocidade de adsorção com unidades [1/h] para K_{1L} sendo [g/mg.h] para K_{p2} e K_2 (KWON et al., 2010; HUANG et al., 2007; KANEL et al., 2005). Estas equações foram usadas para descrever a remoção de vários cátions metálicos mediante óxidos de ferro ou ferro metálico.

Por outro lado, existe outra maneira de descrever o fenômeno de adsorção de íons sobre sólidos. Segundo Sen et al. (2002) a capacidade de adsorção de cátions metálicos também pode ser avaliada em função da concentração de equilíbrio do cátion (C_e). E se relacionados graficamente estes parâmetros a determinada temperatura, obtém-se curvas chamadas isotermas de adsorção (VILLAR, 1993; PARFITT e ROCHESTER, 1983). Sendo que Freundlich e Langmuir têm proposto equações para a situação mais comum, a qual é a de líquidos adsorvidos em sólidos (PARFITT e ROCHESTER, 1983).

No trabalho de Sen et al. (2002) as isotermas de Langmuir e Freundlich ajustaram os dados da adsorção de Cu^{2+} e Ni^{2+} sobre óxidos de ferro encontrando melhores resultados com Freundlich. Estes autores afirmam que grande número de estudos experimentais e de modelagem tem reportado que o mecanismo de remoção de cátions é majoritariamente a adsorção, particularmente a de metais pesados, sobre óxidos de ferro. Huang et al., (2007) concluíram que a isoterma de Freundlich tem ajustado melhor os dados experimentais que com a isoterma de Langmuir. Kanel et al. (2006) também usaram Langmuir e Freundlich para ajustar os dados da adsorção de As (III) com NPF.

Conforme Parfitt e Rochester (1983) para entender o fenômeno de adsorção, tem que ser levado em consideração, que a maioria dos adsorventes possuem sítios com diferentes graus energéticos. Além disso, as superfícies minerais são sempre pouco definidas dificultando a identificação do tipo de adsorção (física ou química) que acontece. Vários tipos de ligações podem ser identificados entre superfície e o ion adsorvido: forças de Van der Waals (presentes na adsorção física), adsorção química (ou quimisorção) ou pontes de hidrogênio. Segundo o sugerido por eles, a interação neta entre um adsorvente e a superfície, é o resultado da interação de mais de um tipo de enlace dependendo da estrutura de ambos componentes. Por tanto, o efeito da contaminação da superfície pode levar a irreproduzíveis e errôneos resultados. Existe diferença conforme se produza uma adsorção física e adsorção química, ao acontecer ou não a troca de elétrons entre adsorvente e a substância adsorvida.

Na adsorção física não há troca de elétrons e o filme da substância adsorvida se estabelece como consequência das forças de van der Waals. É um processo reversível que chega rapidamente a um estado de equilíbrio (PARFITT e ROCHESTER, 1983). Sen et al. (2002), sugeriram que a adsorção do Cu^{2+} e do Ni^{2+} sobre os óxidos de ferro pode acontecer majoritariamente e que neste caso, a adsorção seria uma interação entre espécies adsorvidas em sítios de coordenação bem definidos (grupos OH^-

superficiais) para formar complexos superficiais. Estes autores também sugerem que devido às forças de Van der Waals, a capacidade de adsorção sobre os óxidos de ferro, - se comparados com outros adsorventes cujo mecanismo se produz mediante troca iônica - é maior, entretanto, é menos intensa. Para adsorção física não é preciso energia de ativação molecular e podem se formar múltiplas camadas de moléculas adsorvidas, segundo as condições de temperatura e pressão. Por esse motivo, realiza-se rapidamente a qualquer temperatura, tão logo como se estabelece o contato entre adsorvido e adsorvente (PARFITT e ROCHESTER, 1983). Contudo, as forças de Van der Waals não são específicas, mas em muitos casos a adsorção física pode ser mascarada por uma adsorção química mais enérgica.

As isotermas de Freundlich geralmente são aplicadas em sistemas gás - sólido, mas também são aplicadas para líquidos adsorvidos em sólidos. Para isso se assume que existe interação entre as moléculas adsorvidas na superfície. A sua equação é escrita em forma logarítmica linearizada:

$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e \quad \text{Equação linearizada da isoterma de Freundlich} \quad 2.17$$

Nesta expressão q_e é a massa em gramas adsorvida por gramas de adsorvente [mg/g], e C_e é a concentração de equilíbrio [mg/L]. A constante k_f é a constante de Freundlich relativa á capacidade de adsorção e $1/n$ é a constante indicativa da intensidade da sorção. Estas constantes dependem da natureza da substância adsorvida (KWON et al., 2010; HUANG et al., 2007; SEN et al., 2002). Uma constante associada á equação da isoterma de Langmuir é a constante k_a a qual indica se a adsorção é favorável ou não (HALL et al., 1996) e cuja expressão se detalha no Apêndice A.

Um trabalho mais atual, realizado por Boparai et al. (2011) aborda a remoção do cátion Cd^{2+} mediante NPF como adsorção. Estes autores afirmam ainda que a velocidade de adsorção do cátion sobre as NPF pode ser descrita por três estágios, envolvendo difusão do cátion desde o seio da solução até a partícula, difusão intraparticular e a própria adsorção do cátion já

no interior da partícula. Os autores asseguram que sendo a adsorção um processo muito rápido, este não influencia a velocidade global do mecanismo. Assim, a velocidade global da adsorção estaria controlada por difusão. Os dados nesse trabalho foram mais bem ajustados com as isotermas de Freundlich e Langmuir e o modelo cinético que melhor ajustou os dados foi o de pseudo–segunda ordem. O modelo de velocidade de adsorção de pseudo–segunda ordem assume que apenas um cátion é adsorvido em dois sítios sobre a superfície das NPF. Da equação 2.15 os autores calcularam o parâmetro h (mg/g.h) expresso como $k_{p2} \cdot q_e^2$ e denominado como velocidade inicial de adsorção, definido como a massa (mg) adsorvida do cátion de estudo, por unidade de tempo (hora) e por unidade de massa de NPF (grama). Os valores deste parâmetro encontraram-se para o Cd^{2+} no intervalo de 34,8 até 833,3 os quais são significativamente altos.

Nas concentrações baixas, os dados, podem sempre ser ajustados pela equação de Freundlich. Esta isoterma considera a heterogeneidade da superfície, portanto se os dados de uma solução se ajustam à equação, é possível que seja esta uma superfície heterogênea. Esta isoterma é aplicável tanto à adsorção química quanto à adsorção física (PARFITT e ROCHESTER, 1983; BOPARAI et al. 2011).

Por outro lado, a isoterma de Langmuir se obtém combinando as equações de velocidade de adsorção e de desorção e considera a adsorção dependente da velocidade com que as partículas colidem com a superfície sendo proporcional à concentração. A aplicação desta isoterma parece dar bons ajustes para adsorção química (VILLAR, 1993). Neste tipo de adsorção é necessária uma energia de ativação e geralmente se estabelece uma monocamada. Em geral a adsorção química é de natureza mais específica e tem troca de elétrons estabelecendo enlaces químicos entre eles. Este tipo é freqüentemente irreversível (PARFITT e ROCHESTER, 1983). Uma análise de da isoterma de Langmuir assume que uma monocamada de soluto é adsorvida a uma concentração relativamente baixa, e a isoterma decresce linearmente com a concentração até a monocamada se completar. Assim, se um sítio é preenchido não pode ter lugar mais um fenômeno de adsorção no mesmo sítio.

Dessa forma, a superfície pode atingir a saturação, e neste ponto pode-se dizer que foi atingida, também, a adsorção máxima. A equação pode se derivar de uma equação correspondente a uma reação de troca entre componente de igual tamanho. A isoterma de adsorção de Langmuir assume uma superfície homogênea do sorbente e energias de adsorção equivalentes, para cada sítio, sem interação mútua entre as moléculas adsorvidas. (BOPARAI et al., 2011; KWON et al., 2010; PARFITT e ROCHESTER, 1983; HUANG et al., 2007)

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot k_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad \text{Equação linearizada da isoterma de Langmuir 2.18}$$

Nesta equação C_e é a concentração de equilíbrio do cátion no seio da solução (mg/L), " q_e " é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de sorvente no equilíbrio mg/g solvente. A constante q_m [mg/g] é a máxima capacidade de adsorção e a constante k_L [L/mg] é a constante de Langmuir, sendo esta relativa à energia de adsorção (KWON et al., 2010; HUANG et al., 2007). Na prática, contudo, o fenômeno considerado freqüentemente é uma combinação dos dois tipos de adsorção (PARFITT e ROCHESTER, 1983). Huang et al. (2007) em seu trabalho encontraram que a adsorção de Cu^{2+} com $\alpha\text{-FeOOH}$ foi ajustada com a isoterma de Freundlich (associado à adsorção física) entretanto, também encontraram um processo endotérmico associado à adsorção química a qual geralmente precisa uma energia de ativação.

O tempo que se leva para atingir o equilíbrio é normalmente indicativo do tipo de adsorção, pois à temperatura ambiente a adsorção química é um processo muito mais lento que a física, embora isto possa ser ambíguo para absorventes porosos em que o preenchimento dos poros pode ser lento.

Do referido, parece ser fácil determinar a quantidade de massa adsorvida, mas é difícil determinar o mecanismo e os fatores envolvidos no processo como um todo. Em relação à superfície dos sólidos sintetizados,

raramente se consegue uma estrutura completamente reproduzível, pois a contaminação por exposição ao meio provoca variações. Os métodos de preparação mudam e, a remoção das impurezas nem sempre é tratada com a atenção necessária, como bem sugerido por Parfitt e Rochester (1983).

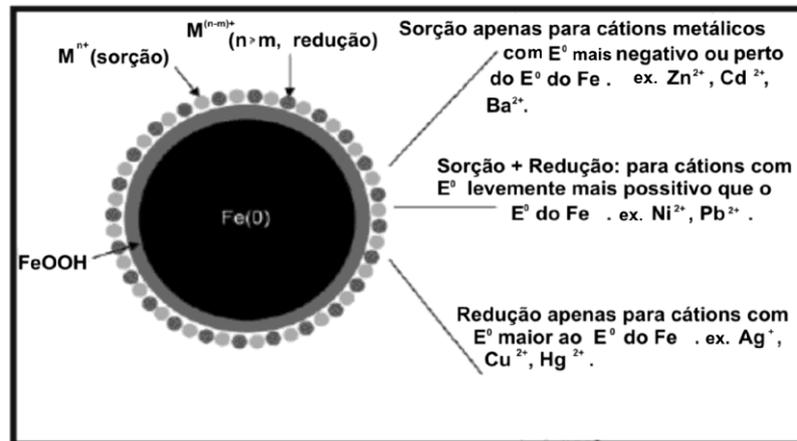


Figura 2.4. Modelo para a deposição de cátions metálicos sobre NPF (adaptado de Li e Zhang 2007).

Segundo Li e Zhang (2007) dependendo do tipo de íon metálico, este exibiria sobre a superfície das NPF, uma das seguintes três respostas: *i* - O estado de oxidação do íons permanece inalterado sobre a superfície das NPF em relação ao que apresenta em solução, este é o caso de íons como Zn (II), Cd (II) que segundo os autores tais íons são atraídos para a superfície para serem adsorvidos ou formar complexos; *ii* - O estado de oxidação do íon se encontra no estado reduzido sobre a superfície das NPF em relação ao que apresenta em solução, este é o caso do cobre. Os autores baseiam sua afirmação nos espectros obtidos por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X- XPS, nos quais o cobre aparece apenas com um pico (932,2 eV) correspondente a Cu metálico. Afirmam ainda que os metais deste grupo são retidos na superfície mediante redução e precipitação; *iii* - O último caso corresponde a metais como o Ni o qual apresenta dois estados de oxidação sobre a superfície das NPF. Nos espectros XPS aparece um pico (852,1 eV) correspondente a Ni metálico e outro pico (855,5eV) que corresponde a Ni(II).

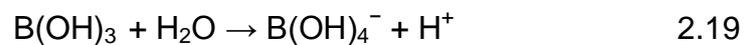
Cabe lembrar que além da técnica XPS outras têm sido usadas em trabalhos prévios, para confirmar a presença tanto de ferro metálico como

de seus óxidos na superfície das NPF. Este é o caso da espectroscopia de difração de raio-X (DRX). Sun et al. (2007) sugeriram segundo as imagens XDR de NPF com picos em $44,9$ e $35,8^\circ 2\theta$, a presença de Fe^0 e óxidos de ferro cristalinos, respectivamente. Sun et al. (2007) obtiveram NPF utilizando nas soluções reagentes cinco diferentes concentrações de álcool. As cinco imagens XDR correspondentes às partículas sintetizadas sob estas condições revelaram um pico amplo entre $44^\circ - 45^\circ 2\theta$ o qual foi atribuído ao $\alpha\text{-Fe}^0$. Em todas as imagens também se identificou uma região entre $35,2^\circ$ e $35,8^\circ 2\theta$ a qual, segundo os autores, correspondia a óxido férrico. Menos definida, a região observada entre $20^\circ\text{-}35^\circ$, foi sugerida como sendo de oxihidróxidos de ferro. Reinsch et al. (2010) obtiveram imagens XDR de NPF antes e após seu contato com soluções iônicas. Nas imagens das NPF obtidas antes de seu uso se encontrou o Fe^0 como componente majoritário nas partículas e foi sugerido que a magnetita, também identificada nestas partículas, estava em menor quantidade. Imagens XDR de amostras envelhecidas entre um e seis meses indicaram, segundo os autores, um incremento na proporção da magnetita em relação ao ferro. Uma combinação de técnicas foi usada por Sun et al., (2007) para caracterizar as NPF entre outras XDR, ζ potencial e IEP.

Poderia se esperar que não exista uma homogeneidade nas partículas sintetizadas quer seja na distribuição de diâmetros devido à aglomeração, ou na sua composição devido à formação de óxidos na sua superfície, ou ainda pela presença de impurezas. Alguns pesquisadores que usaram o método de redução com BH_4^- de sódio para obter NPF tem sugerido algumas observações tais como: para Ponder et al. (2001) este método é sensível a uma grande quantidade de parâmetros. Sun et al. (2007) também afirmaram que os parâmetros experimentais como pH, concentração de reagentes, agitação, velocidade da mistura das soluções, tempo de reação e temperatura externa podem de alguma forma influenciar a composição e as propriedades das NPF produzidas. Por esta razão, estes parâmetros devem se manter constantes para produzir amostras consistentes. Além do mais, existe um particular interesse em conhecer as características químicas do boro e alguns de seus compostos, já que eles podem estar presentes nas

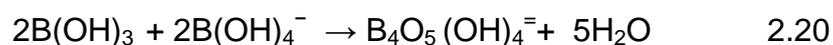
nanopartículas como impureza, devido a seu método de obtenção, o qual pode ser visualizado na reação 2.19.

O boro parece se enlaçar de forma covalente com os não metais (portanto pode se unir com O e H). Na forma de óxido tem propriedades ácidas. O trióxido de boro forma o ácido bórico $B(OH)_3$ que, mesmo tendo a estrutura química similar a um álcali, é um ácido monobásico bastante fraco. A reação ácida do $B(OH)_3$, em soluções aquosas diluídas não é simplesmente a perda de um próton podendo ocorrer a seguinte reação:



Pode ser notado que predomina a molécula não dissociada e monomérica $B(OH)_3$ pois sua constante de equilíbrio é de $\sim 10^{-9}$ (MAHAN, 1990; BOONE apud RAJAKOVIC et RISTIC, 1996). A base conjugada do ácido bórico no sistema aquoso é o anion tetrahidroxiborato $B(OH)_4^-$, que segundo Rajakovik e Ristic (1996) é o principal ânion em soluções contendo bórax (boratos de metais alcalinos).

É importante salientar que uma solução possuindo 0,02M (220 mg/L) de $B(OH)_3$, forma um meio aquoso com pH alcalino conforme a reação 2.20 sugerida por Maham (1990):



Uma ampla variedade de estruturas estáveis de ânions de boro possibilita que o óxido bórico incorpore outros óxidos metálicos na sua estrutura. Glavee et al., (1995) estudaram o mecanismo de redução de diferentes sais de Fe (alógenas) com BH_4^- e, segundo estes autores a existência do B no metal obtido é clara, já que parece estar incorporado ao produto sólido numa relação metal/ boro não definida. Além da influência do pH no tamanho das partículas, estes autores reportaram que a concentração do BH_4^- e sua velocidade de adição altera a composição dos produtos de reação. Os mesmos autores também afirmaram que a superfície das

nanopartículas estava enriquecida com B, o que poderia estar presente como sal na superfície e/ou como boreto de ferro (Fe_2B) ou borohidreto no seio das partículas. Também sugerem que há de 10 a 12,5 átomos de Boro em sua massa e uma proporção 22,5 % átomos de B na superfície. Poderia se pensar, portanto que, a superfície das NPF está enriquecida com Boro, presente como um sal. Dragieva et al. (2001) mencionam ligações M-M, M-B ou M-H, na nucleação NPF sintetizadas pelo método do BH_4^- . Conforme Li e Zhang (2007), o boro sobre a superfície das NPF se oxida a borato e este que é solúvel em água pode eliminar-se ao lavar as partículas com água. Estes autores encontraram um pico de boro no espectro XPS (~200 eV). A ausência de pico de boro depois do ensaio pode indicar a sua dissolução. Os resultados encontrados por eles indicam que, ajustando o pH, a percentagem de boro na superfície das NPF varia, podendo se observar que a maior pH o conteúdo de boro na superfície das NPF diminuiu. O que poderia ser interpretado como uma substituição de OH^- pelo íon borato na superfície das NPF. Boparai et al. (2011) também comprovaram a existência de boro sobre as NPF frescas. Este elemento não foi registrado sobre as NPF logo após ser usadas em ensaios de adsorção, em solução aquosa. Este fato sugeriria que durante o ensaio se produziria a dissolução do boro e conseqüentemente a modificação da superfície das NPF. Contudo, estes autores não mencionam de que maneira a dissolução do boro e a modificação da superfície poderiam afetar tanto as propriedades da solução de estudo quanto o mecanismo de remoção.

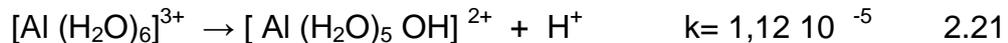
Em estudos não relacionados à síntese de partículas de ferro, tem-se demonstrado que, pode acontecer uma adsorção química do íon borato sobre a superfície do ferro metálico (GOLDBERG e GLAU 1985; MARTINI e MÜLLER 1999). Além disso, também existe evidência na literatura da adsorção do boro sobre óxidos de ferro (BLOESCH et al. apud GOLDBERG, 1997). A capacidade de passivar superfícies metálicas é outra característica importante do íon borato. Por exemplo, existem resultados de um trabalho conduzido a uma concentração de 0,1 mol /L de borato, em que Martini e Muller (1999) avaliaram a corrosão do ferro em solução contendo borato e observaram que, com o aumento da concentração do íon, a passivação aumentou pois o ferro foi menos dissolvido nestas condições. E ressaltaram também que a presença de

OH^- melhora a ação inibidora do borato. Não obstante, existe discussão quanto à forma de atuação do ânion borato como inibidor da corrosão. Alguns autores afirmam que sua ação é determinada pela sua propriedade tamponante, capaz de manter o pH estável em valores no qual a passivação é favorecida. Segundo Martini (1996) o íon borato inibe a dissolução do Fe não apenas pela sua capacidade tampão que mantém o pH alcalino, mas também pela sua adsorção química na superfície do Fe, podendo formar mais de uma camada na superfície obstruindo, assim, a dissolução do metal. Ainda Ponder et al. (2001) sugeriram que o boro, ou alguma outra espécie formada durante a síntese das NPF, tem um papel central na passividade do ferro. Sugerem também que o boro possivelmente se encontra na forma de HBO_2 , H_3BO_3 ou de uma mistura amorfa com óxidos de ferro na superfície das partículas.

Outra impureza a ser considerada na síntese de ferro é o íon cloreto, pois ele poderia se encontrar na superfície das NPF remanescente da reação de síntese. Bardwell e MacDougall (1988) mostraram a adsorção de cloreto sobre a superfície do ferro elementar, prejudicando a sua camada protetora, sendo este anion considerado agressivo para superfícies metálicas contendo ou não óxidos (GALVELE, 1979). Por outro lado, conforme Morais (1982), durante a formação de filmes sobre aço, os produtos da oxidação do ferro, os cátions do próprio ferro e os íons do eletrólito difundem através dos óxidos formados sobre o aço, podendo ser incorporados na estrutura do mesmo. Estes ânions influenciariam a ruptura do filme e, cabe salientar que, se a ruptura do filme de óxido ocorre em pontos preferenciais, dando origem a um tipo de corrosão localizada, esta é denominada como *píte*. Tem-se apontado na literatura especializada que, o mecanismo da iniciação do pite no filme protetor formado sobre o Fe comercial em solução de borato e contendo íons cloreto, ainda é controverso e permanece sob discussão. Foi sugerido, contudo, que o filme de óxidos poderia ser quebrado pela adsorção do cloreto na superfície, embora não tenham sido detectadas espécies de cloro no filme durante o crescimento do óxido. Isto tem sido mostrado extensamente mediante técnicas analíticas (BARDWELL e MacDOUGALL, 1998; DÍEZ-PÉREZ et al., 2006).

Para avaliar a capacidade das partículas de ferro em remover cátions em solução aquosa, decidiu-se utilizar soluções contendo cátions cuja ocorrência seja comum em águas subterrâneas contaminadas. Os íons de alumínio, cobre e níquel se encontram com frequência na composição das DAM. Além disso, estes cátions possuem entre eles comportamentos termodinamicamente diferentes. Devido a estas características os cátions de Al, Cu e Ni foram escolhidos para estudo o presente estudo.

O Alumínio se encontra na natureza na forma de alumino silicatos (feldspato e micas) e a sua ocorrência em DAM é muito comum. Em solução aquosa ele pode se encontrar nas formas solúveis derivadas de sua hidrólise como $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ e $\text{Al}(\text{OH})_3$, os quais se comportam como ácidos e bases fracas, influenciando no controle do pH (RODRIGUEZ e GALVIN, 1999). Este comportamento se deve ao grande campo elétrico associado a seu íon, o qual por ser relativamente pequeno, altamente carregado e pode atrair os elétrons das moléculas vizinhas, permitindo que estas sejam doadoras de H^+ .



A k de equilíbrio desta reação mostra que o íon é quase tão forte como o ácido acético, pois possui uma constante da mesma ordem de grandeza que este sendo a do ácido $\sim 1,8 \cdot 10^{-5}$ (MAHAN, 1990).



Os hidróxidos são anfóteros, e como os óxidos, se dissolvem bem em álcalis e em ácidos.

Segundo Li e Zhang (2007) em relação ao comportamento eletroquímico entre NPF de ferro e o Al^{3+} , o qual possui um potencial padrão de redução mais negativo que o ferro, aludem que não existiria redução do íon metálico na superfície e o mecanismo de remoção principal pode ser a adsorção ou formação de complexo. O estado de oxidação do cátion permaneceria inalterado sobre a superfície das NPF em relação ao que apresenta em solução. Segundo os autores estes íons são atraídos na

superfície para serem adsorvidos ou formarem complexos. Em relação ao exposto e tendo presente a tabela 2.2, pode se deduzir que o sentido da reação entre alumínio e ferro seria o seguinte:



Se a uma solução de Al^{3+} se adiciona a um meio aquoso contendo Fe° , segundo a reação 2.23 se estaria adicionando um dos produtos e assim deslocando o equilíbrio para o sentido inverso, fomentando a dissolução do ferro. Porém o elevado valor da constante de equilíbrio da reação tal como se encontra escrita, é da ordem de $1,1 \cdot 10^{124}$ e a concentração esperada de ferro no equilíbrio seria desprezível como pode se observar na equação 2.22. Cabe lembrar que é mais exato falar em atividades e não em concentrações, contudo, tendo em conta os objetivos do presente trabalho as concentrações podem se considerar uma aproximação aceitável.

$$[\text{Fe}^{2+}]^3 = [\text{Al}^{3+}]^2 / K \quad 2.24$$

Por outro lado, deveria ser levado em consideração o comportamento do Al^{3+} frente aos óxidos de ferro. No processo de formação da goethita o ferro da sua estrutura pode ser substituído pelo alumínio. O nível da substituição depende da relação $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe})$ (SCHWERTMANN e CORNELL, 2000). Poderia se esperar portanto, que no ensaio exista uma dissolução desprezível de ferro e que o alumínio seja incorporado na estrutura dos óxidos de ferro, pois segundo Schulze (1984) a substituição do alumínio pelo ferro na goetita está bem documentada. O intervalo de substituição na goetita, segundo este autor, varia entre zero e 33%. Kairies et al. (2005) em seu trabalho também comprovaram que o alumínio possui uma alta afinidade pela goetita e que isso pode resultar numa substituição isomórfica. Schwertmann e Murad (1990) afirmam que o ferro da lepidocrocita pode ser substituído pelo alumínio em solução de Fe a pH neutro e que a oxidação a pH inferior a 8 levaria à formação de magnetita. Além disso, em soluções de Fe (III) contendo traços de alumínio, este último precipitaria a um pH mais baixos que o esperado em

soluções puras de alumínio. (TAYLOR apud. SCHWERTMANN e MURAD 1990) denominando este fenômeno como hidrólise induzida do Al.

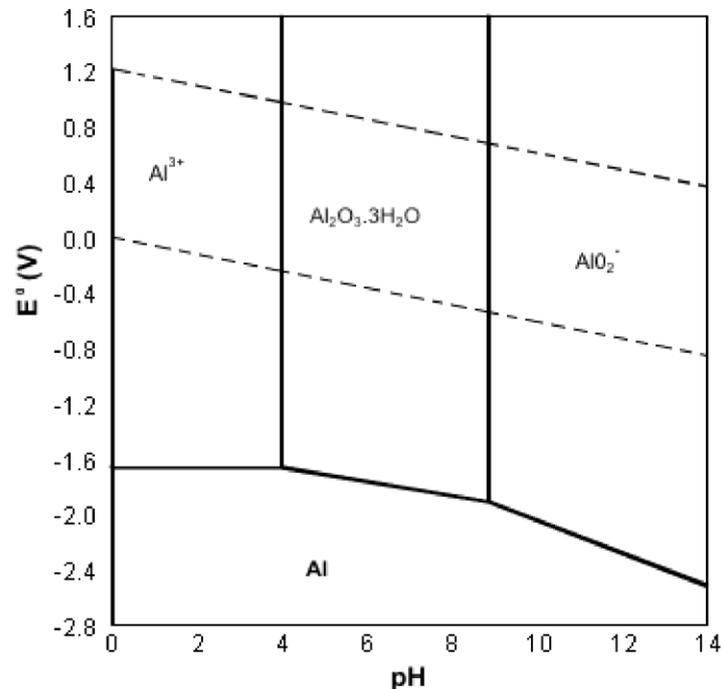


Figura 2.5. Diagrama de Pourbaix para o alumínio em solução aquosa a 25 °C (adaptado de POURBAIX, 1963)

Na Figura 2.5 pode-se observar que termodinamicamente seria possível a obtenção de alumínio em forma de metal, em todo o intervalo de pH e em condições muito redutoras. Contudo nas condições do diagrama, a existência de Al metálico não é observada experimentalmente. Por outro lado, numa região ampla de pH e em condições oxidantes ele pode se encontrar em forma do íon Al^{3+} ou como as espécies hidratadas $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ ou AlO_2^- .

Já o cobre pode se encontrar nos minerais sulfetados, nos arseniados, nos cloretos e nos carbonatos. Na natureza, por vezes, é freqüentemente achado em estado livre. Quando se encontra em solução aquosa não há identificação do íon Cu^+ livre, pois, existem muitos complexos de Cu^+ como, por exemplo, o íon hidratado azul esverdeado $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$.

Observa-se na Figura 2.6 que o cobre pode ser obtido em forma de metal em todo o intervalo de pH e em condições redutoras. Segundo este diagrama, a partir de $E_h > -0,1$ ele pode se encontrar dissolvido como os íons

Cu^{2+} ou Cu^+ . Por outro lado em $\text{pH} > 7$ o cobre pode formar óxidos ou hidróxidos.

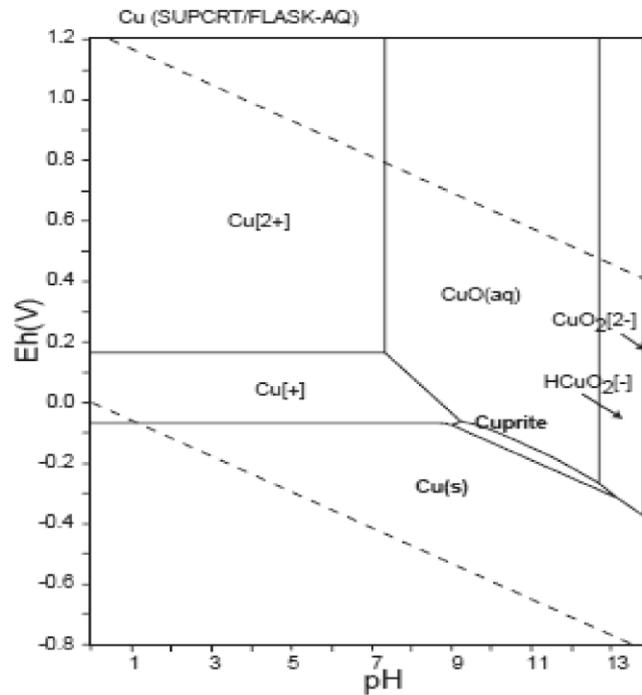
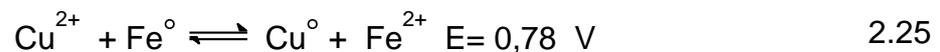


Figura 2.6. Diagrama de Pourbaix para o cobre em solução aquosa a 25 °C (Fonte: TAKENO, 2005)

Frente ao ferro metálico, considerando os dados da tabela 2.2, o potencial de redução do cobre a 25 °C e 1 atm de pressão é de 0,34 V, enquanto o ferro nas mesmas condições possui um potencial de -0,44 V podendo escrever-se a equação redox como:



O valor do potencial redox desta reação é de 0,78 V o que implica um valor da constante de equilíbrio de $2,24 \cdot 10^{26}$ obtida da equação:

$$K = 10^{(nE)/0.0592} \quad 2.26$$

A qual por sua vez é igual a:

$$K = [\text{Fe}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}] \quad 2.27$$

Por tanto, a concentração esperada do ferro no equilíbrio é muito alta. Conforme Li e Zhang (2007) para metais com o potencial padrão de redução mais positivo que o do ferro como o potencial do Cu, o mecanismo predominantemente de remoção com as NPF parece ser o de redução. Nesta situação, o estado de oxidação do íon se encontra no estado reduzido sobre a superfície das NPF em relação ao que se apresentaria em solução. Estes autores baseiam sua afirmação nos espectros XPS em que o cobre aparece apenas com um pico (932,2 eV) correspondente a Cu metálico. Afirmando ainda que os metais deste grupo são retidos na superfície mediante redução e precipitação. Outros trabalhos têm confirmado a adsorção do cobre sobre óxidos de ferro o que poderia sugerir que isso também aconteça na superfície das NPF. No trabalho realizado por Peacock e Sherman (2004) foi reportada a adsorção de cobre sobre óxidos de ferro (goetita, hematita e lepidocrocita), o mesmo confirmaram Huang et al. (2007). Gilbert et al. (2009) observaram a adsorção de cobre sobre nanopartículas de ferrihidrita. No trabalho de Sen et al. (2002), as isothermas de Langmuir e Freundlich ajustaram os dados da adsorção de Cu^{+2} sobre óxidos de ferro. Cabe mencionar também que, o Cu^{+2} também pode ser incorporado na estrutura do óxido particularmente na goetita (SCHWERTMANN e CORNELL, 2000).

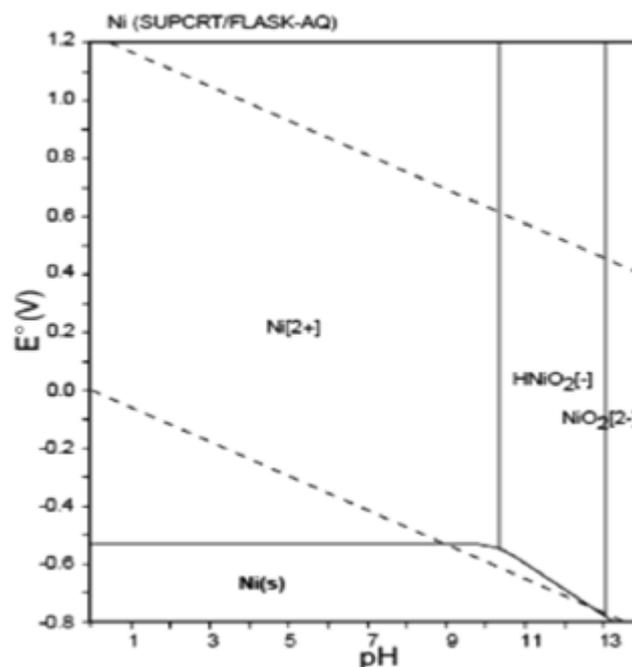
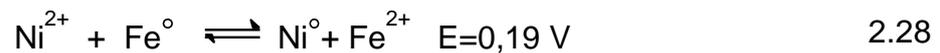


Figura 2.8. Diagrama de Pourbaix para o níquel. (TAKENO, 2005)

O níquel e o ferro têm comportamentos parecidos devido a sua proximidade na tabela periódica e à sua proximidade dos potenciais padrões de uma série eletroquímica. Para o Ni o único estado de oxidação importante é o +2. Alguns compostos se mostram no diagrama de Pourbaix na Figura 2.7. Na figura pode-se observar que é termodinamicamente possível obter níquel metálico num amplo intervalo de pH. Além disso, a partir de valores de Eh, de -0,5 o níquel pode se encontrar dissolvido em forma do íon Ni^{2+} . Entretanto a valores de pH alcalinos ele se encontra como os íons HNiO_2^- ou NiO_2^{2-} . A tendência de formar íons complexos é devido a seus números de coordenação de 6, 5 e 4 com uma geometria complicada. Um dos complexos mais comuns é o íon azul esverdeado $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Da tabela 2.2 poderia se inferir que a reação de redução do Ni na presença de ferro pode ser escrita como:



O valor do potencial padrão do par redox é de 0,19 V, pois a reação de redução do Ni é de $V=-0,25\text{V}$ e a do Fe é $-0,44\text{V}$. Por tanto o valor da constante de equilíbrio se exprime da seguinte forma:

$$K = 10^{(nE)/0.0592} \quad 2.29$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = K * [\text{Ni}^{2+}] \quad 2.30$$

Obtendo-se um valor da constante de $2 \cdot 10^6$. Pode-se deduzir observando a equação 2.30 e o elevado valor da constante, que a dissolução de ferro esperada é alta. Por outro lado, conforme a bibliografia especializada tem-se conhecimento que para os metais como o níquel, com o potencial padrão de redução levemente mais positivo que o do ferro, não existiria um único mecanismo predominante de remoção. Isto foi confirmado por Li e Zhang (2007) tendo reportado dois estados de oxidação sobre a superfície das NPF. Nos espectros XPS que eles apresentaram aparece um pico (852,1 eV) correspondente a Ni metálico e outro pico (855,5eV) que corresponde a Ni(II). Esse fenômeno foi esquematizado por eles na figura 2.8 onde se mostra o

mecanismo pelo qual o níquel é adsorvido sobre os óxidos e é reduzido sobre o ferro metálico que fica remanescente na superfície das NPF.

Li e Zhang (2007) afirmam que a remoção de Ni(II) sobre a camada de óxidos da NPF se comporta similarmente à sorção de cátions em superfícies hidratadas nas quais a troca de íons ou a formação de complexos é o mecanismo de adsorção na superfície das NPF. Segundo Li e Zhang (2006) a escala nanométrica das NPF ofereceria grande área de superfície e alta reatividade de sorção e reações de redução. Além disso, eles afirmam que a característica das NPF de possuir tanto propriedades de adsorção quanto de redução, poderia oferecer soluções eficientes e exclusivas para a separação e transformação de Ni (II) e outros cátions em águas contaminadas.

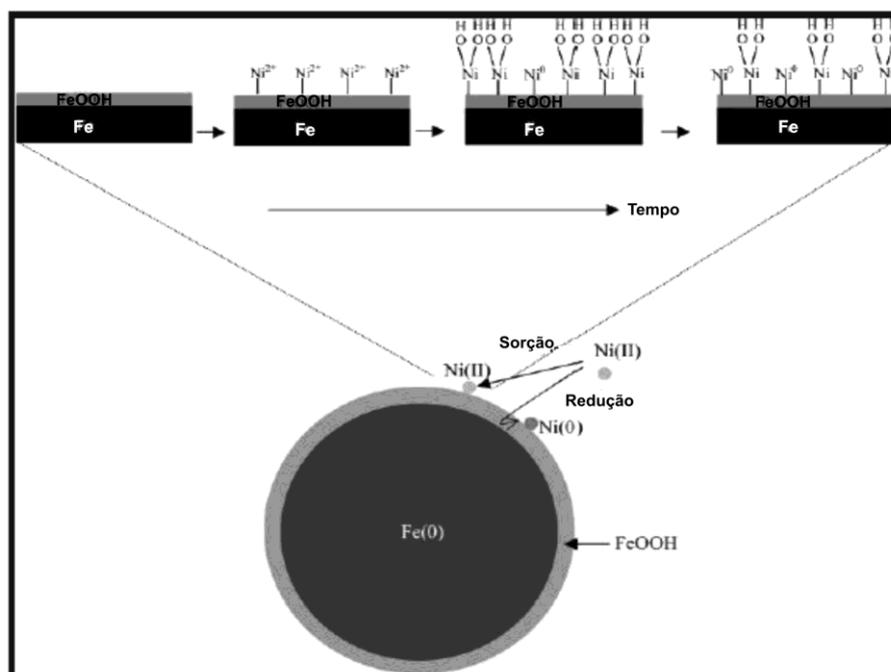


Figura 2.8. Modelo conceitual para a deposição do níquel sobre as nanopartículas de ferro segundo Li e Zhang (2006).

A Figura 2.8 mostra o esquema proposto por Li e Zhang (2006) que explicaria o mecanismo de deposição do níquel sobre as NPF. Segundo este, o níquel é atraído para a superfície de ferro por adsorção física, sendo que o ferro e o níquel estariam fortemente ligados por quimissorção, e gradativamente o níquel seria reduzido a sua forma metálica. Por outro lado, a

camada de óxidos de ferro facilitaria a adsorção do níquel. Além do mais, pode se mencionar que no trabalho de Sen et al. (2002) as isotermas de Langmuir e Freundlich se ajustaram os dados da adsorção de Ni^{2+} . O ferro metálico, por outro lado, forneceria o poder redutor para a estabilização permanente e imobilização do níquel. Este mecanismo serviria para outros íons metálicos que possuem potencial de redução padrão maior ao do ferro. O Ni^{2+} poderia também ser incorporado na estrutura dos óxidos de ferro particularmente na goetita (SCHWERTMANN e CORNELL, 2000).

CAPÍTULO 3

3- MATERIAIS E MÉTODOS

3.1- Reagentes

Todos os reagentes químicos usados no presente trabalho foram reagentes padrão analítico (P.A.). A água utilizada, tanto para o preparo das soluções quanto para a lavagem da vidraria (erlenmeyers, beckeres, funis, bastões, balões volumétricos, pipetas, etc.), era deionizada. Foi usado HNO_3 fornecido pela QUIMEX (0,1M), ácido oxálico (0,01M) fornecido pela MERCK e/ou etanol fornecido pela VETEC para lavagem da vidraria que apresentava maior dificuldade de limpeza devido aos produtos de corrosão do ferro. O etanol (99,8%) também foi empregado para lavagem das partículas de ferro produzidas. Cabe lembrar que no presente trabalho será utilizada a denominação PFC para as partículas de ferro comercial, PFNL para as partículas de ferro não lavadas e PFL para as partículas de ferro lavadas, cujos procedimentos de obtenção serão descritos posteriormente.

Os sais metálicos contendo os cátions de estudo foram: sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), sulfato de níquel ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), ambos fornecidos pela LABSYNTH e sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (14-18)\text{H}_2\text{O}$), fornecido pela VETEC. Na síntese das partículas de ferro foram usadas soluções dos sais NaBH_4 e $\text{Cl}_3\text{Fe} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ambos fornecidos pela VETEC. Eventualmente foi usado citrato de sódio fornecido pela VETEC como dispersante.

3.2- Metodologia

3.2.1 EQUIPAMENTOS

A água foi deionizada com um deionizador marca Permutation Modelo DE 1800 Evolution. Este utiliza resinas de troca iônica removendo, assim, os sais dissolvidos.

Um aparelho de ultrassom modelo T500 da marca Eletrônica Ltda. foi usado para evitar a agregação das partículas sintetizadas.

Uma estufa da marca Biomatic foi utilizada no procedimento de síntese das partículas de ferro para a sua secagem. Este equipamento também foi utilizado para a secagem das PFC, PFL e PFNL, após seu uso nos ensaios de remoção.

Nos ensaios de adsorção foi utilizado um agitador orbital Tecnal TE-420 s, com o objetivo de manter em suspensão as partículas durante todo o tempo de ensaio.

A área superficial das PFNL foi medida mediante o método Brunauer-Emmet-Teller - BET, usando N_2 , num equipamento de fabricação própria do instituto de química da UFRGS.

Na obtenção da distribuição de diâmetros - das PFL, PFNL, PFA e PFC - foi empregado um equipamento a laser marca CILAS modelo 1064. Ele abrange uma ampla faixa de valores, indo desde 0,4 até 500 μm de diâmetro de partículas, tendo sido utilizado com um mínimo de 0,2 g de amostra por medição. As condições das medições eram escolhidas mediante o *software* "The Size Expert" o qual mostrava uma representação simbólica das diferentes funções do analisador de partículas, incluindo os estágios de leitura com laser, ultrassonicação, bombeado (no modo úmido) ou alimentador vibratório (no modo seco). No presente trabalho, o modo úmido foi utilizado, pois as partículas foram medidas diretamente dentro da solução aquosa da síntese.

Para determinar o PIE das partículas sintetizadas, o potencial zeta (ξ) foi medido num equipamento Zeta-Meter 3.0+, equipado com célula tipo GT-2. As partículas foram suspensas em soluções, variando o seu valor de pH. Para isso, as suspensões contendo as partículas foram reguladas com soluções padrão de Na(OH) e HNO_3 para controlar o pH. Após medir o pH, as amostras foram colocadas na célula de eletroforese com dois eletrodos encaixados nos extremos da célula e esta era observada sob um microscópio conectado ao medidor de potencial, contendo uma grade em seu visor. Os eletrodos foram energizados para criar um campo elétrico através do qual as

partículas movimentavam-se em direção relativa ao seu potencial zeta, diretamente relacionado com sua carga superficial. Por seguimento visual de uma partícula media-se a distância que ela percorria entre dois pontos da grade do visor e o dispositivo registrava instantaneamente o valor do potencial zeta. Portanto, para cada solução obtinha-se um valor de potencial zeta. Entre as medições a câmera era lavada com água duplamente destilada e as medições eram realizadas iniciando com a solução mais diluída para a mais concentrada.

As análises de difração de raios-X - DRX foram realizadas no Instituto de Geociências da UFRGS. Para esse fim, as amostras, em forma de pó, foram analisadas com uma radiação $\text{CuK}\alpha$, utilizando um difractômetro Siemens-Bruker-AXS modelo D-5000. A varredura começava a 2° e finalizava a 72° , com uma velocidade de varredura de $0.02^\circ \text{ s}^{-1}$. Esta técnica possui um limite de detecção de 5% em peso.

As imagens obtidas no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) foram usadas para avaliar a superfície das amostras. Este método possibilitava observar diretamente a morfologia e o tamanho das partículas produzindo imagens tridimensionais a magnificações moderadas. Com este objetivo, as partículas de ferro foram preparadas convenientemente sendo embutidas e lixadas e logo eram encaminhadas ao Laboratório de Metalurgia Física (LAMEF) do Departamento de Metalurgia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). O equipamento MEV foi o da marca PHILIPS, modelo XL20. Para a análise elementar foi utilizado um Espectrômetro de Dispersão de Energia - EDS acoplado ao MEV.

3.2.2 DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES IÔNICAS

Em todas as alíquotas retiradas para determinar as concentrações dos cátions de alumínio, cobre, níquel, boro e/ou ferro total, foi usada a técnica de espectroscopia óptica de emissão atômica com fonte de plasma acoplada indutivamente (ICP-OES). Estas determinações foram realizadas no laboratório

de análise de solos– Faculdade de Agronomia da Universidade Federal de Rio Grande do SUL-UFRGS.

Já para a determinação do íon sulfato - proveniente dos sais com que foram preparadas as soluções catiônicas - o método turbidimétrico foi usado conforme o recomendado nos *Standard Methods* Edição Nº 21 (2005). A mesma recomendação foi seguida para a determinação de ferro ferroso. A determinação de cloreto foi realizada mediante o método de volumetria de precipitação segundo norma NBR 13797 (1997). As concentrações destes foram analisadas no Centro de Ecologia pertencente ao Instituto de Biociências da UFRGS.

Foi realizada uma digestão ácida em 0,1376 g de PFL com a finalidade de verificar se os compostos de boro tinham sido removidos mediante o procedimento de lavagem múltipla. A solução utilizada para a digestão teve um volume de 80 ml e estava composta por H₂O, HNO₃ e H₂SO₄ (62 ml, 8 ml e 10 ml respectivamente). A solução resultante da digestão foi enviada para determinação da concentração de cátions.

3.3- Síntese das partículas de ferro: PFNL, PFL e PFA

Antes de apresetar a metodologia da síntese das partículas de ferro, será descrito, com o auxílio do diagrama da Figura 3.1, o modo como foram realizados os diferentes estágios da metodologia. Numa primeira fase, foram sintetizadas as PFA e PFNL, seguindo os procedimentos descritos nos itens 3.3.1 e 3.3.3. Em seguida, as PFA e PFNL foram submetidas a DRX e à obtenção de distribuição de diâmetros (item 3.2.1); após essa caracterização foi decidido que apenas as PFNL seriam usadas nos ensaios denominados preliminares descritos no item 3.4.1.

Depois de realizados os ensaios preliminares (item 3.4.1) usando as PFNL, optou-se por sintetizar as PFL da maneira descrita na seção 3.3.2. Foi obtida, também, a distribuição de diâmetros e espectros DRX das PFL e das PFC.

Um segundo estágio na metodologia foi a utilização das PFNL, PFL e PFC nos ensaios de remoção. Estes se dividiram em ensaios cinéticos (descritos no item 3.4.2) e ensaios de adsorção (3.4.4). Assim, tanto nos ensaios cinéticos quanto nos ensaios de adsorção foram usadas as PFNL, PFL e PFC para avaliar o comportamento de soluções contendo os cátions de Al, Cu e Ni de forma separada.

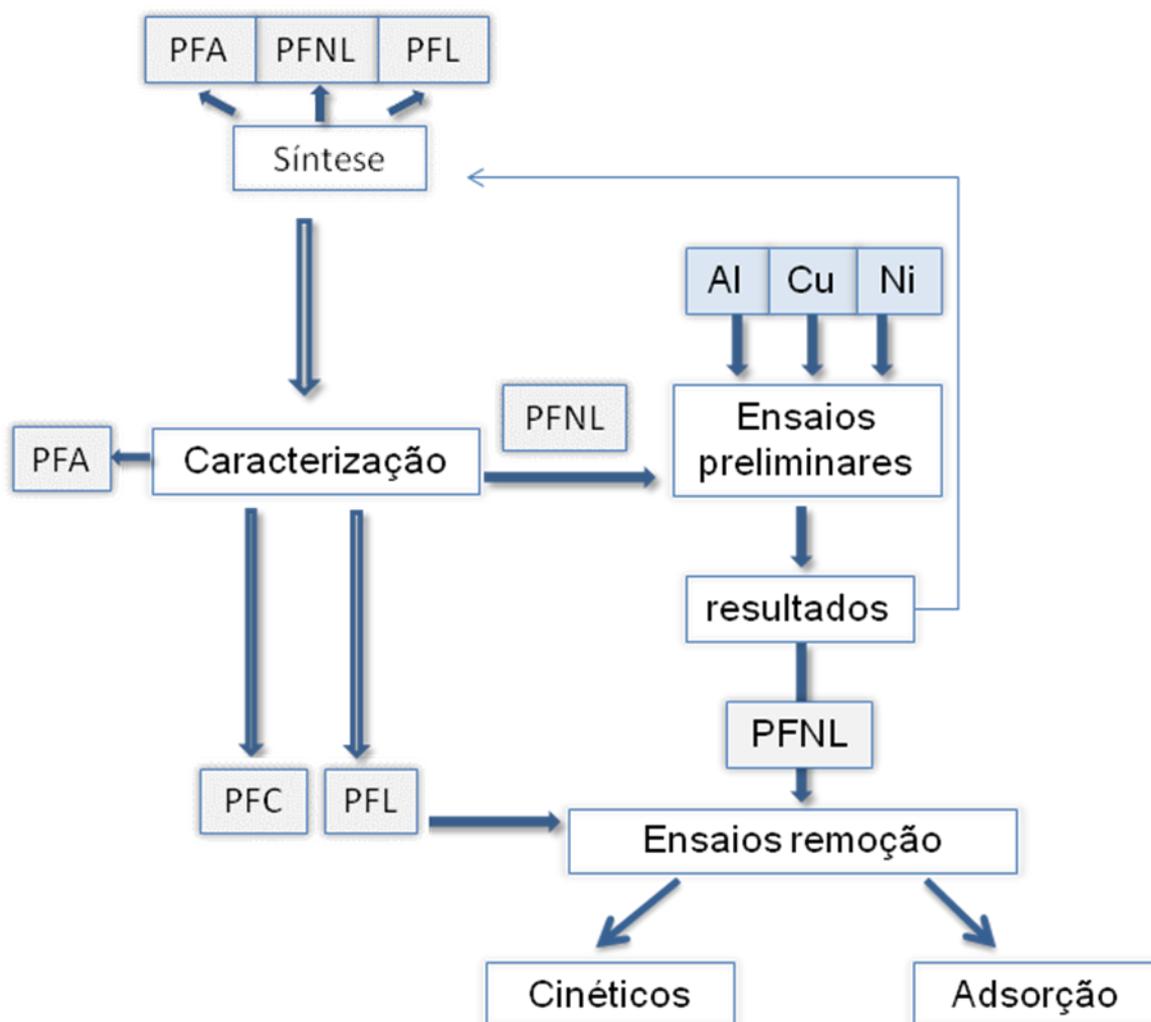


Figura 3.1. Representação esquemática do método experimental.

Nos ensaios descritos no item 3.4.3 e no item 3.4.4 foi necessário utilizar uma quantidade de ferro maior à utilizada nos demais ensaios. Assim, para conseguir maiores quantidades de partículas sintetizadas, optou-se por manter a relação das quantidades de reagentes empregada no processo de síntese. Em compensação, foi necessário repetir a operação até atingir a

quantidade desejada de produto. Dessa forma pretendeu-se ter maior controle nas condições da síntese e assim evitar a corrosão das partículas produzidas. Este critério foi sugerido por outros autores, conforme já comentado na revisão bibliográfica na seção 2.3.2. A estocagem das partículas produzidas era realizada em forma de pó seco e em recipientes tampados, também conforme a recomendação de outros autores mencionada no item 2.4.3.

3.3.1- PRECIPITAÇÃO REDUTORA COM BORETO: PFNL

A síntese das partículas de ferro foi obtida adotando a metodologia usada nos trabalhos de WUANG e ZHANG (1997), LIEN e ZHANG (2001), KAN et al. (2005), entre outros. Este processo é denominado método de precipitação redutora com boreto. No presente trabalho, as soluções contendo os sais de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e de NaBH_4 foram preparadas separadamente em beakers de 100 ml, sendo usadas logo após a sua obtenção. A solução contendo o NaBH_4 foi adicionada lentamente à outra solução contendo o $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ na relação em volume de 1:1. No becker contendo a solução mistura se observava a imediata aparição de partículas sólidas pretas após a adição da solução com NaBH_4 com a liberação de gás. De acordo com a reação 2.17, isto se deve à formação de ferro elementar e hidrogênio. O becker contendo a solução mistura logo foi colocado no aparelho de ultrassom por 5 minutos. As diferentes massas ensaiadas são mostradas na tabela 3.1. O objetivo de testar diferentes massas de reagentes foi o de observar se, ainda mantendo a relação volumétrica entre as soluções, a mudança nas concentrações afetaria o seu grau de oxidação ou de aglomeração das NPF.

Tabela 3.1. Síntese de NP: Relação molecular de reagentes e concentração da mistura.

Produto comercial	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$			NaBH_4		
	(g)	moles	M (mol/L)	(g)	moles	M (mol/L)
Balanço 1	0,5	0,002	0,04	0,5	0,013	0,26
Balanço 2	0,9	0,003	0,06	0,9	0,023	0,46
Balanço 3	1	0,004	0,08	1	0,026	0,52

As concentrações tiveram base em 50 ml de cada solução.

Logo após ser submetido ao processo de ultrassom, o produto sólido particulado, ainda precisava ser separado da fase aquosa e lavado. Os processos testados para separação sólido-líquido foram: a centrifugação, a decantação, a filtração a vácuo e a filtração normal. A filtração a vácuo foi escolhida porque, num único passo produzia-se concomitantemente a filtração e a lavagem. A lavagem podia ser simples ou múltipla e ambos os tipos serão descritos posteriormente. A possibilidade de realizar simultaneamente a filtração e a lavagem permitia agilizar a filtração e assim minimizar a probabilidade de oxidação das partículas. Contudo, existia a possibilidade de se perder a fração de partículas de menor diâmetro. A filtração das NPF sintetizadas foi realizada com papel de filtro não quantitativo de filtragem rápida. As NPF retidas no papel foram lavadas uma vez com água deionizada e a continuação uma única vez com etanol. Esta última lavagem - com álcool - foi realizada para evitar a oxidação conforme o sugerido em trabalhos prévios mencionados na seção 2.3.2. Esta lavagem será denominada no presente trabalho como lavagem simples. O filtrado era descartado. Após a filtração e a lavagem simples, o filtro contendo as NPF produzidas foi colocado num vidro de relógio. Este foi disposto na estufa a uma temperatura de 70 °C durante 3 h. As partículas assim obtidas, ou seja, sintetizadas mediante o método de precipitação redutora, filtradas, submetidas à lavagem simples e logo à secagem foram denominadas, no presente trabalho, como partículas de ferro não lavadas - PFNL para diferenciá-las das PFL submetidas à lavagem múltipla a qual será descrita na continuação.

3.3.2- PARTÍCULAS DE FERRO LAVADAS-PFL

Para produzir as partículas de ferro lavadas - PFL seguiu-se o mesmo procedimento das PFNL até o estágio da filtração. Logo após, as PFNL foram submetidas à lavagem múltipla para assim obter as PFL. A lavagem múltipla consistia em lavar as PFNL retidas no filtro com água, coletar esta água de lavagem num becker e medir seu pH. Entre cada lavagem com água, se realizava uma lavagem com álcool e este foi descartado. O procedimento se repetia até que o filtrado aquoso contido no becker apresentasse um pH próximo à neutralidade; completando-se a lavagem múltipla com uma última lavagem com álcool. O propósito da lavagem múltipla era o de garantir que as

impurezas iônicas associadas à reação de sínteses, principalmente os compostos de boro, fossem removidas. Esta operação aumentava consideravelmente o tempo usado da lavagem se comparado com o tempo usado na lavagem simples.

3.3.3- PARTÍCULAS DE FERRO COM DISPERSANTE -PFA

Conforme já relatado na revisão bibliográfica, em alguns trabalhos têm sido usado substâncias estabilizadoras para evitar a agregação das partículas sintetizadas e obter assim partículas com diâmetros na escala nanométrica. Contudo, estas substâncias podem ser fonte de impurezas para as partículas de ferro sintetizadas. Para confirmar a existência de impurezas introduzidas pelo uso de antifloculante, no presente trabalho foram sintetizadas e caracterizadas as denominadas partículas de ferro com dispersante (PFA). Para a síntese das PFA foi usado o mesmo procedimento que o usado para obter as PFNL, porém, na solução contendo o reagente NaBH_4 foi adicionado 0,01M de citrato de sódio.

3.4- Ensaio de remoção

Antes de descrever cada ensaio em particular que foi realizado no presente trabalho, pretende-se neste item descrever alguns procedimentos e condições em comum a todos os ensaios de remoção. As PFNL e PFL foram usadas em todos os ensaios no tempo máximo de uma semana logo após a sua preparação. Todos os ensaios foram feitos em duplicata. Todos os ensaios de remoção foram feitos a 25 °C e sem agitação com exceção dos ensaios de adsorção nos que foi usado agitação e cuja descrição apresenta-se no item 3.4.5. Todas as soluções contendo os cátions de estudo foram usadas logo após de sua preparação e em cada uma destas foi retirada uma alíquota de amostra. A retirada da alíquota tinha como objetivo medir tanto o pH, como a concentração inicial dos íons avaliados na solução. Basicamente todos os ensaios consistiam em verter a solução contendo o cátion de estudo sobre uma massa determinada de partículas de ferro -comerciais ou sintetizadas - num recipiente de vidro com tampa. O tempo total de contato, entre as soluções e

as partículas, variava dependendo do objetivo específico de cada ensaio. Todas as alíquotas das soluções que foram retiradas para determinação de cátions foram extraídas com seringa provida de filtro com membrana Millipore de 0,45 μm com um volume ~ 5 ml. Logo após extraídas estas eram acidificadas, estocadas em tubo de vidro tampado e conservadas a -4°C para ser enviadas para análise. O mesmo tipo de filtro foi usado para a extração de amostras para determinar os ânions sulfato e cloreto. Contudo, o volume necessário para determinar estes ânions era de ~ 500 ml – conforme norma adotada e mencionada no item 3.2.2. A retirada de amostras para determinação de ânions foi realizada mediante filtração a vácuo e cujo procedimento se encontra descrito no item 3.4.3. O sistema, definido como Al-PFNL, se refere ao ensaio no qual foi avaliado o comportamento da solução contendo Al^{3+} em contato com as PFNL. Esta denominação também se aplicou aos ensaios nos quais o Cu^{2+} e o Ni^{2+} eram avaliados. Do mesmo modo esta nomenclatura foi aplicada quando usadas as PFC e PFL. A designação de Al-PFNL*, Cu-PFNL*, Ni-PFNL* faz referência aos sistemas Al-PFNL, Cu-PFNL, Ni-PFNL, contudo o asterisco, deve-se a ter sido realizados com diferentes escalas volumétricas.

3.4.1- ENSAIOS PRELIMINARES

Uma avaliação preliminar foi feita para definir a massa de PFNL a ser usada nos ensaios de remoção. Na realização destes ensaios foram utilizados três valores diferentes de massa de PFNL, para observar o comportamento de cada solução catiônica. Estes ensaios visaram constatar se existia uma relação direta entre a mudança da massa de PFNL e o aumento na percentagem de remoção de cada cátion.

Os ensaios foram realizados em beakers de 100 ml. De cada becker contendo as diferentes massas de PFNL foram tiradas duas amostras. A primeira foi retirada aos 5 minutos e a segunda foi retirada após 170 horas de ensaio. Os valores de concentração catiônica e pH inicial, assim como do volume de ensaio e da massa de PFNL usados são mostrados resumidamente na tabela 3.2. As concentrações iniciais de cada solução contendo um único cátion foram definidas simulando a proporção aproximada em que estas se

encontram numa DAM real. Este critério foi adotado a fim de comparação devido ao interesse de realizarem futuramente ensaios de remoção contendo os três cátions de estudo numa mesma solução. Nestes ensaios, além de ser monitorados o pH e as concentrações catiônicas, foi monitorado o Eh.

Tabela 3.2. Condições iniciais do ensaio preliminar

	Co (ppm)	pHo	V (ml)	Massa Fe(g)		
Al-PFNL	130	3,8	100	0,1	0,3	0,6
Cu-PFNL	54	4,9	100	0,1	0,3	0,6
Ni-PFNL	220	5,4	100	0,1	0,3	0,6

3.4.2- ENSAIOS CINÉTICOS

Estes ensaios foram realizados para avaliar o comportamento em função do tempo de cada solução contendo Al^{3+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} - de forma separada - quando se encontravam em contato com uma concentração de 1 g/L de partículas de ferro. As partículas de ferro ensaiadas foram as PFC, PFL e PFNL. No total foram realizados nove ensaios deste tipo. A metodologia consistia em retirar amostras em diferentes períodos de tempo para monitorar os parâmetros pH e concentração iônica. As concentrações iniciais de cada solução foram de 130 mg/L para o alumínio, 50 mg/L para o cobre e 200 mg/L para o níquel. Estes valores de concentração foram conferidos mediante medição ICP, apresentando exatamente os valores amostrados nas tabelas 3.3, 3.4 e 3.5. Nestas são apresentados os valores iniciais da concentração catiônica e do pH de cada sistema. O volume usado de solução em todos os ensaios foi de 200 ml e a massa das partículas foi de 0,2 g.

Os ensaios dos sistemas usando as PFC foram realizados para fins de comparação. Isto se deve a que tais partículas ao ser obtidas por um método distinto ao descrito nos itens 3.3.1 e 3.3.2 aparentemente podiam se encontrar livres das impurezas decorrentes da reação de sínteses (2.17).

Tabela 3.3. Condições iniciais dos ensaios cinéticos com PFC

	C inicial	pH inicial
Al-PFC	137	3,5
Cu-PFC	55	4,9
Ni-PFC	225	5,0

Tabela 3.4. Condições iniciais dos ensaios cinéticos com PFL

	C inicial	pH inicial
Al- PFL	130	3,6
Cu- PFL	51	4,8
Ni- PFL	200	4,7

Tabela 3.5. Condições iniciais dos ensaios cinéticos com PFNL

	C inicial	pH inicial
Al- PFNL	130	3,7
Cu-PFNL	54	4,9
Ni- PFNL	220	5,42

3.4.3- ENSAIOS CINÉTICOS MODIFICADOS: PFNL*

Como já foi mencionado, os sistemas denominados PFNL* se referem aos ensaios que foram realizados utilizando uma escala volumétrica maior a aquela usada no item 3.4.2. Assim, estes ensaios cinéticos modificados, permitiram acompanhar a variação das concentrações dos ânions cloreto e sulfato além do cátion de estudo e do pH. Conforme a norma mencionada, no item 3.2.2, a quantificação do íon cloreto pelo método de volumetria de precipitação requer um mínimo de 500 ml de amostra e o mesmo volume é necessário para a quantificação do sulfato. Estes volumes requeridos para a obtenção de amostras geraram a necessidade de uma nova escala no tipo de ensaio cinético conservando, porém, a concentração de partículas de ferro, em 1 g/L. A observação da tendência dos diferentes parâmetros foi realizada mediante gráficos destes em função do tempo. Desta forma, os parâmetros medidos na amostragem de cada erlenmeyer representavam um ponto na curva de tendência. Conforme o procedimento adotado:

primeiramente o ferro foi adicionado em todos os erlemneyes; logo após, no mesmo instante em todos os recipientes foi adicionada a solução e, a partir deste passo, começava a contagem do tempo. O processo de amostragem também precisou ser reformulado para a extração de volumes de 500 ml, realizando-se a filtração auxiliada por uma bomba a vácuo. Transcorrido o tempo t de amostragem, a solução do ensaio (solução iônica mais partículas) era disposta num funil conectado à boca de um kitasato. O funil estava provido com um filtro de membranas millipore. O kitasato por sua vez estava acoplado à bomba de vácuo mediante uma mangueira. Quando a bomba era ligada, produzia-se a sucção desde o lado do kitasato e a filtração da solução era facilitada. O funil possibilitava a montagem das membranas de tal modo que podiam ser trocadas logo após seu uso. O tempo médio de cada ensaio foi de 10 dias. Uma amostra da água deionizada usada para o preparo das soluções foi encaminhada junto com as amostras do ensaio, para determinação de íons cloreto. O volume usado da solução catiônica era de 1100 ml e a massa de PFNL foi de 1,1 g.

Tabela 3.6. Condições iniciais dos ensaios cinéticos modificados

	Co	pHo
Al-PFNL*	75	3,5
Cu-PFNL*	50	3,5
Ni- PFNL*	200	4,5

As amostras foram encaminhadas, no mesmo dia, para análise dos íons sulfato e cloreto. Além disso, uma pequena alíquota era usada para medição de pH, ferro total, ferro ferroso, boro e o cátion de estudo. O tempo de filtração era de aproximadamente 20 min por amostra.

3.4.4. ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Nos ensaios de adsorção, a seis erlenmeyers contendo cada um 0,2 g das partículas de ferro de estudo, foram adicionados ao mesmo tempo, 200 ml da solução catiônica. Os valores das concentrações catiônicas iniciais se mostram nas tabelas 3.7, 3.8 e 3.9

Tabela 3.7. Condições iniciais dos ensaios de adsorção sobre PFC

Fe (g)	Al-PFC		Fe (g)	Cu-PFC		Fe (g)	Ni-PFC	
	Co (mg/L)	pH ₀		Co (mg/L)	pH ₀		Co (mg/L)	pH ₀
0,2001	191	3,6	0,2010	450	5,5	0,2000	270	5,6
0,1996	134	3,7	0,2008	335	5,5	0,2002	190	5,7
0,2002	57	3,8	0,2010	214	5,6	0,2006	132	5,7
0,2001	46	3,9	0,2003	92	5,7	0,2007	73	5,8
0,1999	20	4,1	0,1996	44	5,7	0,2005	33	5,8
0,1997	4	4,6	0,2015	10	5,9	0,2003	6	5,8

Em seguida os erlenmeyers, contendo as solução em diferentes concentrações e as partículas de ferro, foram tampados e colocados no agitador sob controle de temperatura e uma agitação de 110 rpm necessária para manter os colóides em suspensão e assim atingir o estado de equilíbrio rapidamente.

Um período de 3 h a 25 °C foi suficiente para atingir o equilíbrio (este tempo foi baseado nos resultados de ensaios anteriores), logo do qual foram retiradas as amostras. A quantidade de íon metálico adsorvido foi calculada mediante a diferença entre a concentração inicial e a concentração remanescente do íon na solução e que foi considerada como a concentração no equilíbrio. O parâmetro q , com unidades [mg/g], definido previamente na seção 2.3.2 foi variado para levantar curvas q vs concentração de equilíbrio. Para se variar este parâmetro foi decidido variar a concentração do cátion e não a massa das partículas devido a que assim as condições experimentais eram mais fáceis de controlar, e também devido á suspeita que uma variação na massa podia refletir no valor de pH estabelecido na soluções.

Tabela 3.8. Condições iniciais dos ensaios de adsorção sobre PFL

Fe (g)	Al-PFL		Fe (g)	Cu-PFL		Fe (g)	Ni-PFL	
	Co (mg/L)	pH ₀		Co (mg/L)	pH ₀		Co (mg/L)	pH ₀
0,2008	194	3,7	0,1995	463	4,8	0,2005	250	6,1
0,2007	150	3,7	0,1996	350	4,8	0,1994	175	6,4
0,1999	64	3,9	0,2009	240	4,9	0,2005	100	6,4
0,2001	44	4,0	0,1994	110	5,0	0,2001	67	6,5
0,2004	22	4,1	0,2003	65	5,2	0,1998	33	6,5
0,2002	5	1,5	0,2001	13	5,7	0,2000	7	6,6

Cabe ressaltar que nestes ensaios de adsorção foi necessária no mínimo uma quantidade de 2,5 g de partículas (considerando as duplicatas). As PFNL e PFL foram sintetizadas no máximo uma semana antes de seu uso. Foi realizado um total de nove bateladas de ensaios de adsorção: uma batelada de ensaio para cada solução catiônica por cada tipo de ferro: PFNL, PFL, e FC.

Tabela 3.9. Condições iniciais dos ensaios de adsorção sobre PFNL

Fe (g)	Al-PFNL		Fe (g)	Cu-PFNL		Fe (g)	Ni-PFNL	
	Co (mg/L)	pH ₀		Co (mg/L)	pH ₀		Co (mg/L)	pH ₀
0,2001	201	3,7	0,1998	400	4,7	0,2007	272	5,4
0,2004	135	3,7	0,1994	254	4,8	0,1999	202	5,6
0,2004	73	3,8	0,1997	185	4,8	0,1998	102	5,6
0,2001	51	4,0	0,1996	85	4,9	0,2001	65	5,7
0,1996	24	4,1	0,1995	68	4,9	0,2001	34	5,8
0,1998	4	4,6	0,1999	35	5,1	0,2000	6	5,8

CAPÍTULO 4: APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo expõem-se, em forma de gráficos ou tabelas, os resultados dos ensaios realizados, segundo a metodologia mencionada no Capítulo 3. Apresentam-se, em primeiro lugar, as imagens e dados correspondentes à caracterização do meio reativo fresco, isto é, dos diferentes tipos de ferro antes de testar seu comportamento em soluções contendo cátions. Foram usadas no presente trabalho partículas de ferro comercial - PFC, partículas sintetizadas não lavadas de ferro - PFNL e partículas sintetizadas lavadas de ferro - PFL. Apresentam-se, numa primeira fase, os ensaios denominados preliminares, cujos resultados forneceram uma idéia do comportamento das concentrações e do pH, quando dispostos em contato com as diferentes partículas. Logo, avaliou-se o comportamento de cada concentração iônica em contato com as partículas e, para isso foram observadas as concentrações em função do tempo.

4.1- Síntese e caracterização das partículas obtidas

Como mencionado anteriormente, numa síntese habitual, no becker onde acontecia a reação de síntese, se observava a aparição de partículas sólidas pretas, junto com a liberação de gás, imediatamente após da adição da solução com NaBH_4 . Isto se deve à formação de ferro elementar e hidrogênio, segundo a reação 2.17 e está de acordo com os resultados obtidos em trabalhos prévios (WUANG e ZHANG, 1997; LIEN e ZHANG, 2001; KANEL, 2006). Para avaliar a possível existência de impurezas sobre a superfície das partículas, foi realizada uma análise estequiométrica da reação 2.17. Por outro lado, os resultados de DRX das PFNL, após a sua síntese, foram obtidos para verificar se essas possíveis impurezas se encontravam efetivamente nas partículas. Por último, foram avaliadas as imagens MEV das PFNL, para observar a topografia das partículas logo após sintetizadas. Os valores de

ponto isoelétrico - PIE obtidos nas PFNL e PFL também trouxeram informações sobre a composição da superfície das partículas frescas.

Deve ser lembrado que, na produção das partículas do presente trabalho, foram utilizados como reagentes FeCl_3 e NaBH_4 sendo que, em solução aquosa, ambos se dissociam resultando nos íons que efetivamente vão reagir, que são o íon férrico e o íon boreto. Poderia se presumir, portanto, que o cloreto e o sódio fiquem dissolvidos na solução sem interferir na reação que dará lugar à produção de ferro elementar, acompanhado de ácido bórico e hidrogênio gasoso, segundo o descrito previamente na reação 2.17. Da mesma maneira, não deveria se esperar que as partículas se encontrassem livres dos subprodutos da reação. Os subprodutos da reação poderiam interferir no mecanismo de remoção dos cátions. Segundo o balanço de massas de uma síntese habitual, exposto a seguir, existiriam impurezas, em forma de subprodutos, que deveriam ser separadas das partículas de ferro antes de seu uso na remoção de cátions.

Com a finalidade de identificar o reagente limitante, no presente trabalho, utilizou-se o parâmetro N, mostrado na tabela 4.1, o qual leva em conta as quantidades de reagente usadas numa reação. Um número menor de N de um composto A, se comparado com outro B, implica que esse reagente A vai se consumir totalmente na reação e que o outro B se encontra em excesso e, portanto, uma porcentagem de B ficará sem reagir. Na tabela 4.1, a segunda e terceira colunas referem-se às quantidades de reagente adicionado, em gramas. A quarta e a quinta são às quantidades em moles, enquanto que na sexta e na sétima se mostra o parâmetro N, cujo menor valor indica qual é o reagente limitante. As concentrações de reagentes utilizadas na síntese se basearam em trabalhos prévios (WUANG e ZHANG, 1997; LIEN e ZHANG, 2001; KANEL et al., 2006).

Tabela 4.1. Reagente limitante segundo a reação de síntese

	Produto comercial		Reagentes (moles)		N= moles/ ν *	
	FeCl_3	NaBH_4	Fe^{3+}	BH_4^-	FeCl_3	NaBH_4
Balanço	0,5	0,5	0,002	0,033	0,002	0,01
Balanço	0,9	0,9	0,005	0,060	0,005	0,02
Balanço	1	1	0,006	0,067	0,006	0,02

* ν : coeficiente estequiométrico na reação 2.12.

Como já mencionado, numa síntese habitual (lote) as soluções foram preparadas com uma massa de 0,5 g de FeCl_3 e 0,5 g de NaBH_4 , para garantir um excesso de NaBH_4 . Este fato pode ser conferido observando os valores de N da tabela. Se na reação de síntese se adicionasse 0,5 g de FeCl_3 a 0,5 g de NaBH_4 , comparando os fatores N, o FeCl_3 é o reagente limitante ($0,002 < 0,01$), pois ele reagiria completamente enquanto que o NaBH_4 se encontraria em excesso. Como a relação estequiométrica é 1:3 ($\text{Fe}^{3+} : \text{BH}_4^-$), os 0,002 moles de Fe^{3+} , por outro lado, reagiriam apenas com 0,006 moles de BH_4^- tendo-se portanto um excesso de 0,027 moles de BH_4^- , conforme a quantidade de moles deste adicionados. Na tabela 4.2 mostram-se os moles de reagentes e dos produtos (Fe^0 e B(OH)_3) durante o percurso da reação.

Tabela 4.2. Relação molar de reagentes e produtos segundo a reação de síntese

Momento da	Reagentes (moles)		Produtos (moles)	
	Fe^{3+}	BH_4^-	Fe^0	B(OH)_3
Início	0,002	0,033	0	0
Durante	0,002-	0,033- X_B	X_A	X_B
Final	0	0,027	Forma-se 0,002	0,006

Logo que a reação se realiza, há na solução os produtos da reação: Fe^0 sólido (0,002 mol) e B(OH)_3 (0,006 mol). Nesta ainda há 0,027 mol de BH_4^- que permanecem sem reagir. Foi constatado experimentalmente, que as soluções em todas as bateladas da síntese assumiam valores de pH ~8,5, o qual poderia ser explicado pela presença da base em excesso BH_4^- . Portanto, conforme as tabelas 4.1 e 4.2 e para evitar a oxidação das partículas sintetizadas, a massa máxima de NPF obtida por cada batelada foi de ~0,1 g.

Em vista das quantidades de BH_4^- em excesso e ainda do B(OH)_3 formado, existe a necessidade de lavar as partículas após o processo de filtração. Se as partículas não fossem lavadas, os compostos BH_4^- e B(OH)_3 poderiam ficar aderidos às partículas. Uma vez em solução aquosa, estes compostos poderiam se dissolver e reagir conforme a reação:



Conforme referido previamente, devido à ocorrência desta reação, quando o ácido bórico se encontra em solução em concentrações maiores a 0,02 M, a solução torna-se básica. Portanto, se o ácido bórico não for removido completamente das partículas (dependendo do volume de ensaio e da quantidade utilizada destas), ele poderia também ser responsável em aumentar o pH da solução. Confirmando a avaliação estequiométrica, existe evidência da presença de compostos de boro na superfície das partículas. Como mencionado, no trabalho de Li e Zhang (2006) foi assumido a presença de boro nas partículas de ferro sintetizadas pelo mesmo método do presente trabalho. O boro, segundo estes, encontrava-se em forma de borato e sugerem que, devido a ser solúvel em água, ele pode ser removido da superfície ao ser solubilizado. Contudo, mesmo tendo sido lavadas as partículas com água deionizada, uma única vez (no momento do filtrado) e logo com álcool, seguindo o recomendado, foram detectadas impurezas sobre elas, como pôde se observar no espectro DRX correspondente às PFNL, Figura 4.1. Na mesma, foi verificada a formação de ferro metálico. Além do mais, o íon Cl^- e o Na^+ , que se encontravam nas moléculas dos reagentes e não participaram na reação de formação do ferro, precipitaram na forma de NaCl . Já o composto identificado como $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, poderia ter se formado a partir de alguma reação do tipo 4.1, sobre a superfície das partículas. Os picos de intensidade correspondem nesta figura a Fe^0 (●), a $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (▼) e a NaCl (■).

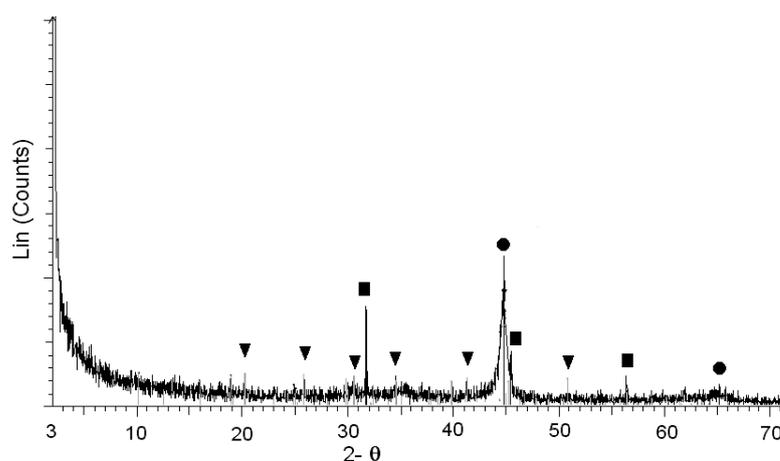


Figura 4.1: Espectro DRX das PFNL após síntese ● Fe^0 ▼ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ■ NaCl

Nurmi et al. (2005) sugeriram que além da presença de uma camada de óxidos de ferro nas NPF -obtidas com o mesmo método usado no presente trabalho- existiria uma outra camada externa que estaria composta predominantemente por borato de sódio. Esta afirmação vem ao encontro do achado na Figura 4.1, a qual demonstra a presença de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sobre as PFNL. A presença de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ nos espectros DRX pode ser explicada, considerando o afirmado por Rajakovik e Ristic, (1996). Eles notaram que dependendo do valor de pH as espécies de boro dissolvidas podem variar e em valores de pH altos, o boro encontra-se como uma molécula simples e monomérica, formando borato. Contrariamente, em pH baixos o boro possuiria uma estrutura polivalente, formando anéis, coerente com as estruturas formadas pelo ácido bórico. Conseqüentemente algumas superfícies possuem afinidade de adsorver ácido bórico ou borato.

Além disso, logo após da lavagem e secagem, as PFNL foram estocadas segundo o recomendado na forma de pó seco. Contudo, também foi observado no presente trabalho que, se a estocagem se prolongava em contato com ar, elas se oxidavam. Este fato poderia se atribuir, segundo o constatado por Li e Zhang (2007), ao conteúdo de água das NPF que varia de 50% a 40%. Sabe-se também que o ferro metálico, em contato com a atmosfera, se transforma gradativamente em hematita ou goetita: sendo assim é possível a formação destes óxidos numa estocagem prolongada (SCHWERTMANN e CORNELL, 2000).

No espectro DXR da Figura 4.1 não foram identificados óxidos de ferro. Entretanto na Figura 4.2, correspondente à imagem obtida por MEV de PFNL, com estocagem inferior a 5 dias, pode se observar, que há formação de agregados de grandes dimensões compostos por outros agregados menores. A dimensão individual das partículas nesta imagem não pode ser identificada, sugerindo a existência de uma camada de compostos, que poderia agregar as partículas individuais e impedir a sua visualização. Uma aparência similar foi reportada na imagem MEV de NPF sintetizadas, pelo mesmo método que o realizado no presente trabalho, obtida por Boparai et al. (2011). As NPF,

segundo os autores, estão compostas de partículas individuais e esféricas, com tamanhos que vão desde 20 até 200 nm, as quais formam agregados.

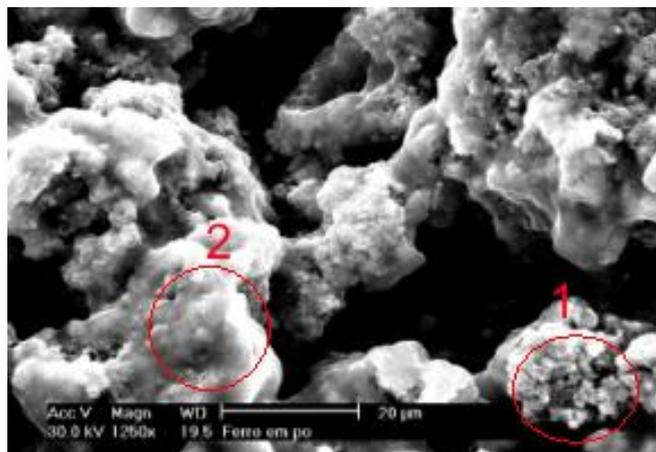


Figura 4.2: imagem de microscopia eletrônica de varredura das PFNL sintetizadas.

Estes agregados podem ser atribuídos à formação de uma camada de óxidos de ferro. Poderia se esperar que a formação desta camada de óxidos seja desfavorável à remoção de cátions devido à diminuição da área superficial das partículas. Entretanto, Kanel et al. (2006) avaliando partículas de ferro sintetizadas pelo mesmo método usado no presente trabalho, encontraram em partículas oxidadas, uma área superficial de 37,2 m²/g. Este valor foi maior ao encontrado em partículas sem oxidar, sendo a área destas últimas de 24,4 m²/g. Uma explicação para esta aparência amorfa da imagem pode ser, o fato que as condições usadas na síntese das partículas de ferro no presente trabalho, induzem à formação de ferrihidrita. A ferrihidrita é um óxido de ferro instável e amorfo, que se forma com a rápida oxidação do ferro e que promove a formação de outros óxidos de ferro, como por exemplo, a hematita. Nas condições da síntese também poderia ter se promovido a agregação das partículas por estar o pH da solução perto do PIE (~8). O espectro de XDR (Figura 4.3) realizado sobre PFNL estocadas por 20 dias indicaram além da presença de borato e cloreto, a existência de hematita. Estas partículas também apresentaram a cor marrom - alaranjado, característico da hematita. Por esse motivo, foi evitado o uso das partículas sintetizadas com uma estocagem superior a 5 dias. Foi notada também esta cor nas partículas sintetizadas quando foram usadas quantidades maiores que 0,5 g dos reagentes na sua síntese.

Do observado experimentalmente e do exposto na revisão bibliográfica pode se esperar a formação de óxidos de ferro, durante a produção das partículas, durante a sua estocagem ou ainda durante o seu uso nas soluções de estudo.

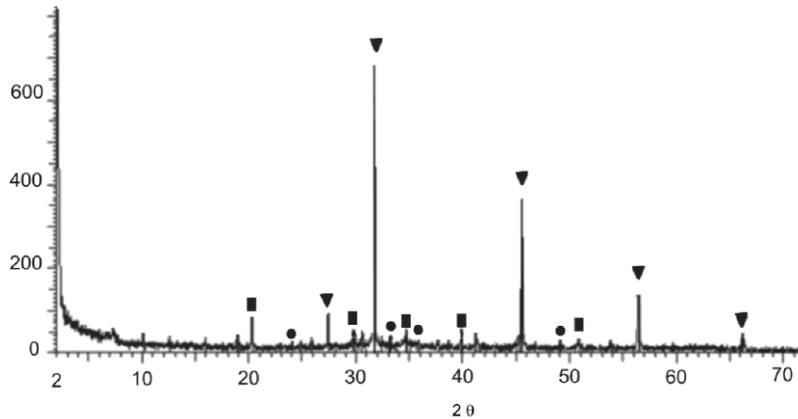


Figura 4.3. Espectro XDR para PFNL envelhecidas. ● Hematita ■ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ▼ NaCl

Na Figura 4.3 também se observa que o pico do NaCl em 2θ igual a 45° coincide com o pico principal do ferro metálico. Baseando-se apenas neste pico não é possível confirmar a presença do ferro. Porém a existência de um segundo pico em 2θ com valor de 65° indica que as partículas mesmo após um período de estocagem prolongado continuam estando constituídas por uma percentagem de ferro metálico.

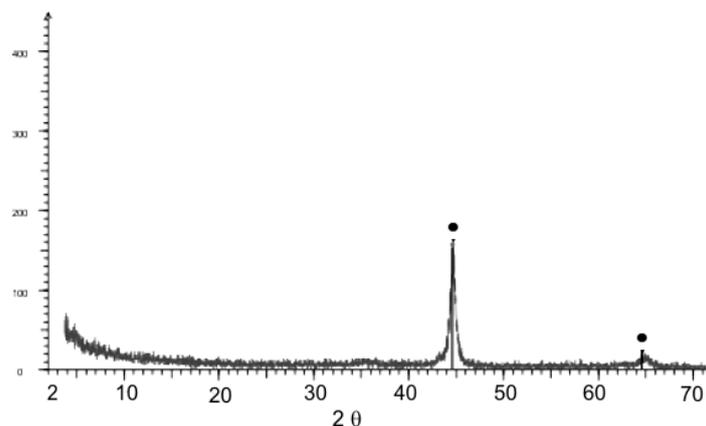


Figura 4.4: Espectro XRD de PFL ● Fe^0

No espectro DRX da Figura 4.4 observa-se o resultado das sucessivas lavagens com água deionizada e álcool sobre as PFNL. Assim foram obtidas as denominadas PFL cujo procedimento detalhado foi descrito

anteriormente. Não observou-se a presença de impurezas na superfície e os dois picos correspondem ao do ferro metálico.

Embora esta última imagem (Figura 4.4) não comprove impurezas na superfície, procurou-se constatar a ausência de compostos de boro no interior das PFL por causa do observado por alguns autores citados na revisão bibliográfica. Segundo estes, o boro poderia se encontrar não apenas na superfície como também no seio das partículas sintetizadas. O resultado da digestão ácida sobre as PFL realizada conforme o descrito no item 3.2.2 mostrou 0,02 g/l de boro quando uma quantidade equivalente a 1,775 g/l de PFL foi digerida. Esses dados implicam um 1,1% de boro sobre a massa total de PFL digeridas.

Como resultado desse mesmo ensaio foi constatado que, o valor da massa digerida de PFL não concordou com o valor da massa de ferro total dissolvido, acusado pela análise ICP. Como resultado da digestão foi deduzida uma massa de ferro de 1,775 g porém, do resultado analítico foi deduzida uma massa de 0,995 g. Supondo que, a massa digerida fosse unicamente ferro elementar contendo 1,1% de boro, e ainda considerando um erro de ± 5 na medida, a divergência persiste. O maior valor calculado a partir da massa digerida indicaria que as PFL não estariam compostas apenas por ferro e boro. A formação de óxidos de ferro, não detectados no XDR nas PFL, também poderia explicar um aumento de massa devido à incorporação de oxigênio na amostra.

O resultado obtido da análise DRX para constatar a possível adsorção de impurezas sobre as PFA é mostrado na Figura 4.5. Nesta figura, pode-se identificar ferro elementar, porém a imagem apresenta uma região de 2θ entre os valores 25° e 30° onde o espectro não está definido o que implicaria a presença de compostos amorfos devido possivelmente às impurezas introduzidas com o citrato.

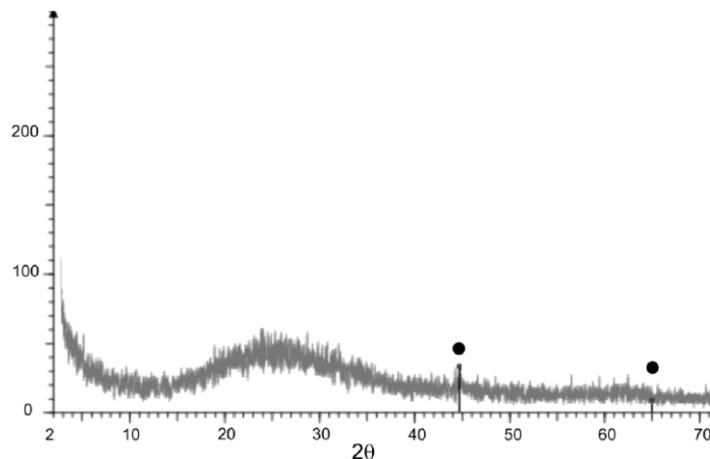


Figura 4.5. Espectro XDR para as PFA. • Fe 0

Parâmetros como a composição da superfície e a distribuição dos diâmetros das partículas comerciais e das partículas produzidas neste trabalho foram avaliados, já que se supõe que a distribuição dos diâmetros pode influenciar na velocidade de remoção dos cátions e que a composição da superfície pode interferir no mecanismo de remoção dos mesmos. Além disso, há diferentes variáveis a ser consideradas na hora de definir o método de síntese das partículas a ser adotado. Um método pode resultar numa distribuição de diâmetros uniforme das partículas, mediante a introdução de dispersante e conseqüentemente de impurezas. Outro método pode resultar numa distribuição de diâmetros não uniforme, contudo, pode fornecer uma maior pureza na composição das partículas. No presente trabalho foi escolhido o método de síntese que forneceu maior pureza nas partículas obtidas.

Segundo Schwertmann e Cornell (2000), o método escolhido para a obtenção da distribuição de diâmetros de colóides de óxido de ferro deveria abranger um número suficiente de partículas na amostra para que esta seja representativa. E, além disso, para que a dimensão medida não mude quando uma partícula nova for incluída. Sendo que o dito número depende da uniformidade das partículas. No presente trabalho foi usado, para obter a distribuição de diâmetros, um equipamento reconhecido tecnicamente e que se ajusta aos critérios acima citados. A determinação da distribuição do tamanho

das partículas sintetizadas foi obtida com um mínimo de 0,2 g de massa. A distribuição de diâmetros das PFA é exposto na Figura 4.6. Nesta a abscissa corresponde aos diâmetros e a ordenada aos valores cumulativos e percentuais.

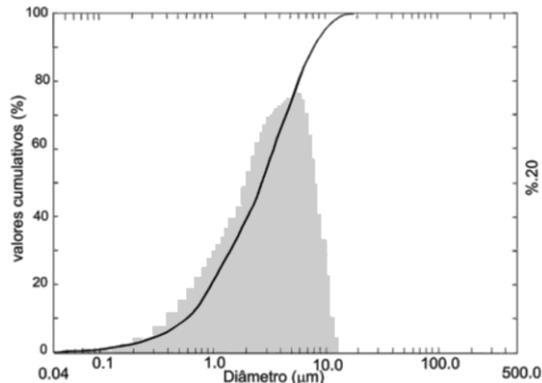


Figura 4.6. Distribuição de diâmetros das PFNL sintetizadas com dispersante.

Como se observa na Figura 4.6 a distribuição de diâmetros do lote das PFA teve um aspecto bem graduada se comparado com o da Figura 4.7. Esta distribuição apresentou-se uniforme e sem intervalos que signifiquem aglomeração, contudo o diâmetro médio não se encontra na região nanométrica. Devido a este fato, foi decidido não adicionar um estabilizante no método de síntese escolhido e as PFA não foram usadas para realizar os ensaios de remoção de cátions. Já a Figura 4.7 mostra a distribuição de diâmetros das PFNL onde se diferenciam claramente duas regiões. A primeira região abrange desde diâmetros de 1 μ m a 10 μ m e a segunda região, com diâmetros menores, se encontra no intervalo 200 - 300 nm. Estas duas regiões podem indicar que as partículas tenham sofrido aglomeração. As PFL apresentaram uma distribuição similar à da Figura 4.7, correspondente às PFNL.

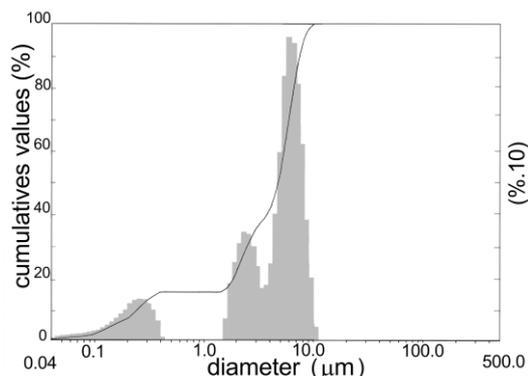


Figura 4.7. Distribuição de diâmetros das PFNL

Um cálculo estimativo da área superficial pode ser feito mediante a equação A.1 (apresentada no Apêndice A). Considerando um diâmetro médio igual a 6 e 0,2 μm e usando a equação, as áreas superficiais resultam nos valores 0.13 m^2/g e 3.8 m^2/g . O resultado da análise BET encontrado no presente trabalho, de 17 m^2/g não concorda com as áreas superficiais calculadas. A divergência entre a área calculada e a encontrada pode ser devida à porosidade das partículas, a qual é considerada no método empregado no presente trabalho para a medição de área superficial. Se a porosidade numa partícula é considerada no cálculo da área superficial, apresentaria um valor maior ao obtido considerando a partícula uma simples esfera, sem poros. O valor medido coincide com os valores obtidos em trabalhos prévios, nos quais os autores obtiveram áreas superficiais nos intervalos de 14 até 55 m^2/g (HE e ZHAO, 2005; SUN et al., 2007, BOPARAI et al., 2011).

O intervalo de valores de diâmetros encontrados concorda com trabalhos anteriores como o de Sun et al. (2007) no qual os diâmetros das NPF se encontravam no intervalo de 5 nm a 1000 μm . As duas regiões visualizadas no presente trabalho vem ao encontro também dos resultados da distribuição encontrada por Kanel et al. (2006) onde foram observados dois agrupamentos com diâmetros diferentes atribuindo-se uma região às partículas individuais e a outra região aos agregados.

Cabe lembrar que o PIE reportado por Li e Zhang (2007) das NPF em solução aquosa é de 8 e que o pH médio estabelecido nas soluções de sínteses do presente trabalho foi de $\sim 8,5$. Nestas condições as partículas teriam perdido a carga superficial na solução de síntese - por se encontrar num pH próximo do valor de PIE - e assim uma porcentagem considerável de partículas teriam se agregado. Pode se esperar que, embora pequena, a fração de $\sim 0,2 \mu\text{m}$ encontrada na Figura 4.7, confira à solução um comportamento coloidal e adquira algumas propriedades dos colóides como a adsorção de íons na superfície das partículas (VILLAR, 1963).

Outro parâmetro utilizado para avaliar a pureza das PFL e para constatar a formação de óxidos sobre elas foi o PIE cujo princípio, e forma de ser medido, foi detalhado anteriormente. Como já foram publicados valores de PIE para as partículas de ferro sintetizadas com o mesmo método do presente trabalho (PIE 8), a fim de comparação se obteve o PIE das PFNL e PFL envelhecidas. No gráfico mostrado na Figura 4.8 observa-se o potencial zeta em função do pH. A intersecção da curva na abscissa, mostra para as PFL envelhecidas o valor de PIE de ~6,7. Este gráfico significa que para obter-se uma suspensão coloidal moderadamente estável e assim as partículas não precipitem, é preciso ter na solução um valor de pH afastado dos 6,7.

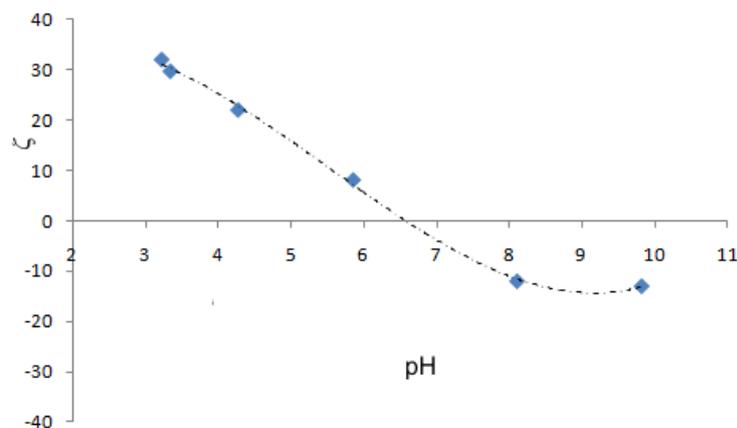


Figura 4.8. Potencial zeta de PFL envelhecidas em função do pH. Ponto isoelétrico.

O valor de PIE encontrado para as PFL da Figura 4.8 é coerente com os valores da tabela 2.1, que mostra os PIE para óxidos de ferro. Por exemplo, pode-se notar que os PIE da goetita e lepidocrocita, encontrados em trabalhos prévios, foram de ~ 6,7. Deste resultado poderia se sugerir que sobre as PFL há oxidação e a goetita e lepidocrocita podem estar presente, embora a porcentagem de ambas pudesse ser baixa por ser um lote com tempo de estocagem inferior a 5 dias, o que explicaria sua ausência no espectro DRX da Figura 4.4.

Conforme este resultado, em pH menores que 6,7 a superfície das PFL se encontra carregada positivamente e, em pH maiores que 6,7 a superfície se carrega negativamente. Poder-se-ia inferir, portanto que, se nas soluções de ensaio há um pH menor que 6,7 a superfície das PFL estará

carregada positivamente e também estará possibilitada para atrair ânions. De acordo com os valores de PIE de 6,7, achado neste trabalho e de 8, encontrado por Li e Zhang, (2006), existem as seguintes situações. O ζ é positivo em pH igual ou inferior a 6,7 ou 8 respectivamente e para adsorver cátions deve trabalhar-se em pH alcalinos. Porém, tem-se demonstrado a adsorção de cátions ainda em pH menores a 8 com nanopartículas de ferro (LI e ZHANG, 2006).

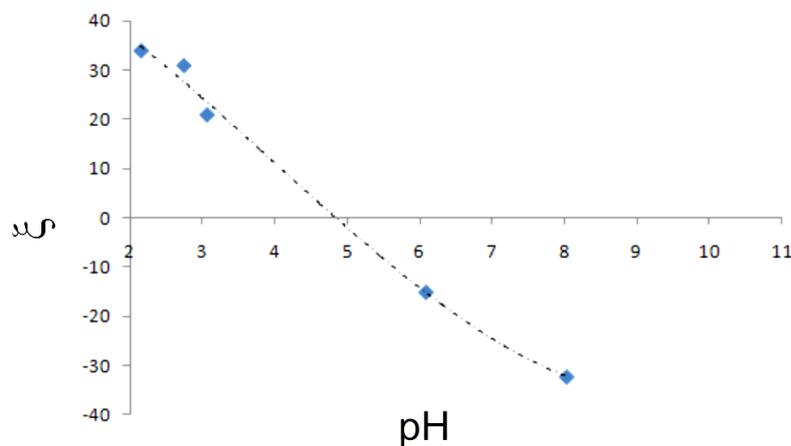


Figura 4.9: potencial zeta de PFNL oxidadas em função do pH. Ponto isoelétrico.

Observando a Figura 4.9 pode se notar que em soluções com pH maior que 4,8 o valor de ζ é negativo e assim as PFNL se encontram carregadas negativamente. Íons carregados positivamente, portanto, poderiam se atraídos à superfície das PFNL em soluções com pH maiores a 4,8. O valor obtido de PIE para as PFNL apresenta um valor inferior ao PIE correspondente às PFL. A diferença entre os valores de PIE das PFL e das PFNL, indicaria diferenças também na sua carga superficial. A adsorção de espécies carregadas poderia ser uma causa desta diferença na carga superficial, modificando também o valor de PIE. O deslocamento do valor de PIE das PFNL para valores mais negativos em relação ao PIE das PFL concorda com o encontrado no trabalho de Sun et al. (2006). Neste foi mencionado que a adsorção de cloreto teria modificado o valor de PIE das partículas de ferro sintetizadas, levando-o a um valor menor em relação as que não adsorveram cloreto.

Segundo os resultados expostos até aqui, pode sugerir-se que, as partículas de ferro obtidas neste trabalho (PFNL) estão constituídas por uma porcentagem de ferro elementar, podendo possuir também óxidos, como a goetita e lepidocrocita, e que, a superfície pode conter impurezas como o borato, além de cloreto. Estes compostos podem ser removidos da superfície mediante lavagens sucessivas com água deionizada e álcool se obtendo assim as PFL.

4.2- Caracterização das partículas de ferro comercial -PFC

Os resultados da caracterização das PFC serão usados como base de comparação das partículas de ferro sintetizado no presente trabalho. É de se esperar que as PFC possuam diâmetros maiores e que sua distribuição seja mais homogênea em relação às partículas sintetizadas. Acredita-se também que a superfície das PFC não contenha impurezas, embora se espere isto nas partículas sintetizadas devido ao método de produção destas.

A Figura 4.10 mostra o espectro XDR das PFC frescas (sem uso nos ensaios) tendo sido identificado nele, os dois picos que correspondem ao ferro metálico. Contudo, deve se considerar que, em caso de haver alguma impureza, esta se encontre em baixa porcentagem e não tenha sido possível identificá-la em função da grande quantidade de ferro evidenciado na amostra.

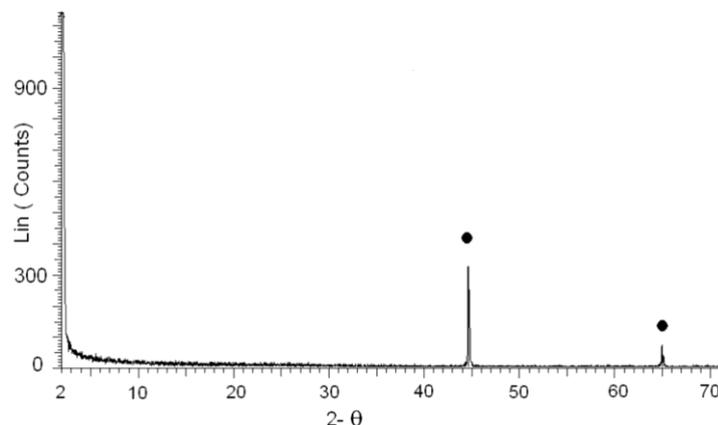


Figura 4.10: Espectro XRD para ferro comercial. •Ferro elementar.

Por outro lado, também para as PFC, pode se observar na figura 4.2 que a curva de distribuição dos diâmetros apresenta uma forma Gaussiana

(isto é, simétrica em relação à média e apresentando apenas uma única região) sendo a média dos diâmetros de 80 μm ($80 \cdot 10^{-6} \text{ m}$).

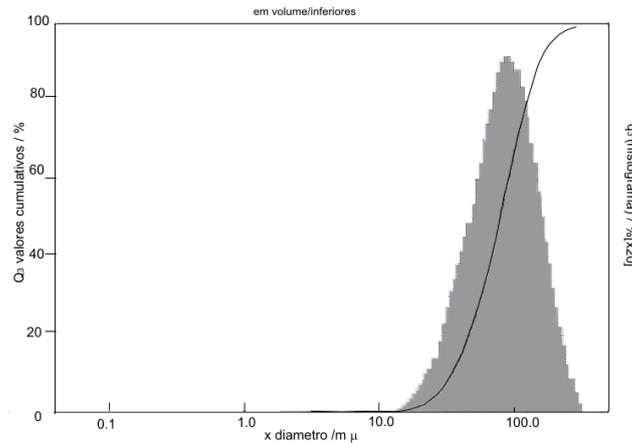


Figura 4.11: Distribuição de diâmetros do Fe comercial.

É possível enunciar algumas conclusões destes ensaios. Uma delas é que as PFC possuem uma distribuição de diâmetros Gaussiana e com magnitudes micrométricas, sendo a sua composição predominantemente ferro elementar. Estas características deverão ser consideradas no presente trabalho na denominação de PFC frescas. Além disso, estas PFC podem apresentar oxidação. Por outro lado, as PFNL e as PFL possuem uma distribuição de diâmetros não uniforme, composta de duas regiões, uma na magnitude micrométrica e outra na nanométrica. As PFL estariam compostas apenas de ferro elementar, porém elas também podem apresentar oxidação e possuem neste último caso um PIE de 6,7. Já as PFNL, além de poder se oxidar, podem conter impurezas apresentando um PIE de 4.8.

4.3- Ensaios preliminares

Os resultados destes ensaios tiveram a finalidade de obter parâmetros definidos no que se refere à massa de PFNL a ser utilizada nos ensaios de remoção. Com este fim foram levantadas curvas do parâmetro q_r definido com a equação A.2 (Apêndice A). A Figura 4.12 mostra nas ordenadas, a capacidade de remoção (q_r) das PFNL e nas abscissas, a concentração final do Al^{3+} . Os valores ao lado dos pontos correspondem a diferentes massas de PFNL colocada. Pode-se observar na figura 4.12.a, na qual os dados expostos correspondem ao tempo de 5 minutos, que a

concentração final aumenta com a diminuição da massa de PFNL colocada, sendo que a menor concentração final (maior remoção) corresponde à maior quantidade de PFNL adicionadas. A capacidade de remoção, no entanto, permaneceu praticamente constante em torno de 40 mg de alumínio removido por cada grama de PFNL. Por outro lado, na figura 4.12.b observa-se que, após um tempo de 170 h de contato, as concentrações finais são praticamente zero o que implica uma remoção quase total. A menor quantidade de íon alumínio foi retirada usando apenas 1 g/L de PFNL. A capacidade de remoção diminui junto com a massa adicionada, indicando que existiria uma quantidade de PFNL a partir da qual uma adição destas não provocaria um aumento na remoção.

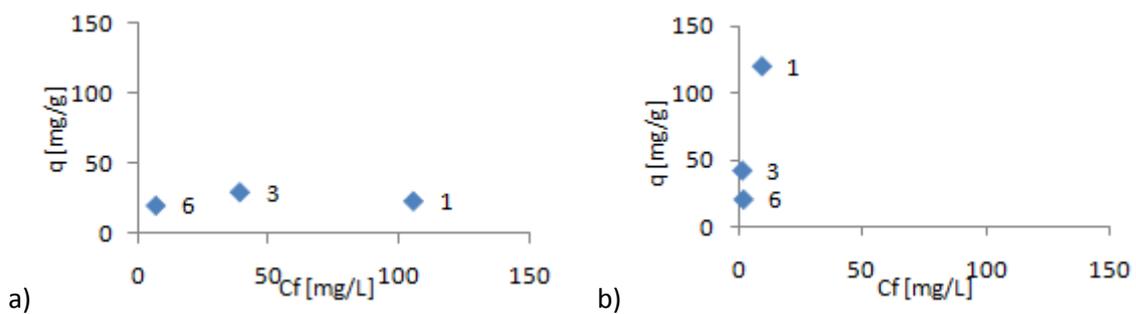


Figura 4.12. Capacidade de remoção (q) em função da concentração final do alumínio após a) 5 min e b) 170 h de contato com as NPFNL. $C_o=130$ mg/L

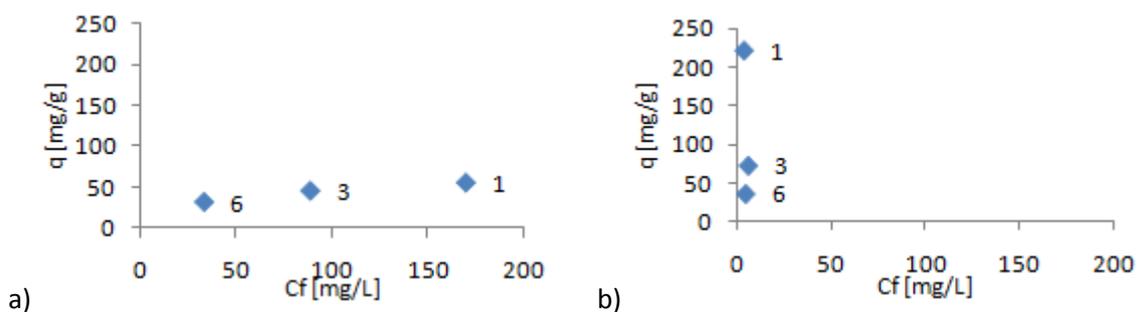


Figura 4.13: Capacidade de remoção (q) em função da concentração final do níquel após a) 5 min e b) 170 h de contato com as NPFNL. $C_o=220$ mg/L

Da Figura 4.13 pode se notar que o comportamento do níquel é similar ao comportamento do alumínio apresentando duas curvas diferentes

nos diferentes tempos de amostragens. Logo após 5 minutos (Figura 4.13.a) o parâmetro q_r diminui levemente com o aumento de massa. Portanto se a massa de PFNL aumenta, a concentração de Ni^{2+} dissolvido diminui. Porém das três massas avaliadas sugere-se que a quantidade de Ni^{2+} removida por unidade de massa das PFNL diminui. Por exemplo, com 1 g de PFNL, a quantidade de Ni^{2+} removida por unidade de PFNL é de ~52mg; com 3 g a quantidade de Ni^{2+} removida por unidade de PFNL é de ~48mg; e com 6 g a quantidade de Ni^{2+} removida por unidade de PFNL é de ~40mg. Por outro lado logo após 170 min de contato (Figura 4.13.a) as diferentes massas removeram o total dos íons dissolvidos, pelo que poderia se deduzir que adicionando apenas 1 g/L de PFNL poderia se remover a mesma quantidade de Ni^{2+} que se fosse adicionado de 6 g/L pois a concentração final atingida em ambos casos é praticamente zero.

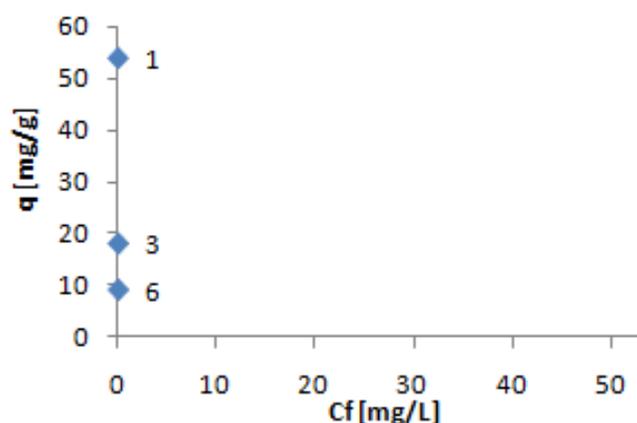


Figura 4.14. Capacidade de adsorção (q) em função da concentração final do cobre após a) 5 min e b) 170 h de contato não apresentaram diferenças. $\text{Co}=54$ mg/L

Já para o cobre (Figura 4.14) a remoção é praticamente total, no tempo mínimo de ensaio, cujo comportamento se assemelha ao do Ni e ao do Al depois de 170 minutos.

Como o valor do pH das soluções assumido mudava espontaneamente nos tempos definidos de ensaio, optou-se por avaliar também a sua variação com a quantidade de massa de PFNL. A tabela 4.3 apresenta os resultados dos ensaios preliminares para os sistemas Al-PFNL, Cu-PFNL e Ni-PFNL. Podem-se observar as mudanças no pH e no potencial redox em diferentes tempos para diferentes concentrações de ferro (1, 3 e 6 mg/L). Foi observado que os valores de pH aumentavam, em todas as

soluções, atingindo valores de $8,5 \pm 0,5$ e que o potencial redox se situava numa região em que a oxidação do Fe^{2+} para Fe^{3+} comumente ocorre, porém a valores de pH suficientemente ácidos. Esta última afirmação pode ser visualizada tendo em conta que os valores da tabela devem ser acrescentados em 195 mV (GEMELLI, 2001) e convertidos a V para serem localizados em alguma região do diagrama de Pourbaix, previamente mostrado na Figura 2.2. Nas três situações, portanto, pode-se inferir que um processo químico está em andamento e que este poderia ser o da oxidação do ferro.

Portanto, observando a tabela advertem-se as seguintes situações claras: considerando o valor do pH para as três soluções se observa que no tempo zero todos se situam na região ácida, em maior ou menor extensão. Além disso, ao variar o tempo de contato com uma mesma massa de partículas de ferro (1 g/L), há uma alteração considerável nos valores de pH nas soluções contendo cobre e níquel, mas não na que contém alumínio, se comparados aos valores obtidos no tempo zero. Contudo os valores de potencial redox diminuem consideravelmente. Depreende-se da tabela 4.3, também, que a tendência de aumento de pH e da diminuição do potencial redox se manteve nas soluções ao se utilizar uma concentração de 3 a 6 g/L de partículas de ferro. Por outro lado, os valores do potencial redox ao se comparar às três concentrações de ferro independentemente, com o passar do tempo de ensaio, mostram a mesma magnitude de diminuição.

Tabela 4.3 resultado dos ensaios preliminares de massa

Sistema	T min	$M_0(\text{g/L})=$		$M_1(\text{g/L})=1$			$M_2(\text{g/L})=3$			$M_3(\text{g/L})=6$		
		pH	Eh	pH ₀	Eh ₀	^a	pH ₀	Eh ₀	^a	pH ₀	Eh ₀ ^a	Eh ₀ ^b
Al-PFNL	0	3,	59									
	5			4,3	550	0,75	6,0	550	0,75	8,7	530	0,73
	170			4,7	330	0,53	8,3	270	0,47	8,5	180	0,38
Cu-PFNL	0	4,	57									
	5			8,9	430	0,63	9,2	440	0,64	9,2	420	0,62
	170			8,3	290	0,49	8,8	250	0,45	8,8	210	0,41
Ni-PFNL	0	5,	57									
	5			8,6	540	0,74	8,8	500	0,70	8,8	440	0,64
	170			7,9	240	0,44	8,5	210	0,41	8,7	290	0,49

Eh₀^a: Medição direta (mV), Eh₀^b convertido para eletrodo de referencia Ag/AgCl saturado
 ^ ^

Estes resultados sugerem que no sistema Al-PFNL parece haver um entrave para o aumento do pH no início dos ensaios, como se observa nas duas outras soluções após cinco minutos. Pelas condições físico-químicas da solução de Al^{3+} pode-se esperar que ocorra a dissolução do ferro, visto que o ambiente é oxidante (alto potencial redox e pH ácido). É provável que o ferro após um tempo de indução dissolva-se e assim o pH não aumente como acontece nos sistemas Cu-PFNL e Ni-PFNL. Pela tabela 2.2 de potenciais redox pode se ver que o cobre e o níquel são catódicos (se reduzem) em relação ao ferro enquanto que frente ao alumínio é o ferro quem assume características de cátodo. Por outro lado, com maior tempo de ensaio (e massas a partir de 3 g/L de PFNL) os valores de pH e de potencial redox se mantêm todos na mesma faixa de valores em todas as concentrações de ferro testadas, o que indicaria que um mesmo processo esteja ocorrendo nas três situações. O fato de o potencial redox diminuir deve estar relacionado, por um lado, à dissolução do ferro. Por outro lado, o consumo de oxigênio como reagente catódico em ambientes arejados também facilita a oxidação do ferro. Como neste caso o ambiente é ácido, a redução de H^+ - devido à formação de água - é essencial para a formação de óxidos (reação 2.9). Algumas conclusões, embora parciais, obtidas destes ensaios são mencionadas a seguir.

Para os três sistemas, a adição de PFNL resulta na diminuição das concentrações catiônicas e do aumento de pH. Nos três sistemas se observou a diminuição das concentrações com o aumento do tempo de contato e com a massa adicionada. Porém, nos três sistemas, observou-se que a adição de uma massa maior à equivalente a 1 g por litro de PFNL não resulta no aumento significativo da quantidade de cátions removidos por unidade de massa. As três soluções iônicas proporcionam um ambiente oxidante para o ferro elementar. O contato entre as soluções e as PFNL resultaria na dissolução (oxidação) do ferro acompanhado de uma diminuição no valor de pH. Porém o que foi observado para a massa de 1 g/L de PFNL foi um pH aproximadamente constante no sistema Al-PFNL e um aumento de pH nos outros dois sistemas.

Nos três sistemas com as três massas de PFNL, observou-se uma mudança no valor de Eh de ~0,2 V registrada entre zero e 170 h de contato. Esta mudança no valor de Eh poderia indicar que está acontecendo uma reação redox como, por exemplo, a oxidação do ferro.

4.4- Remoção de íons de alumínio com partículas de ferro.

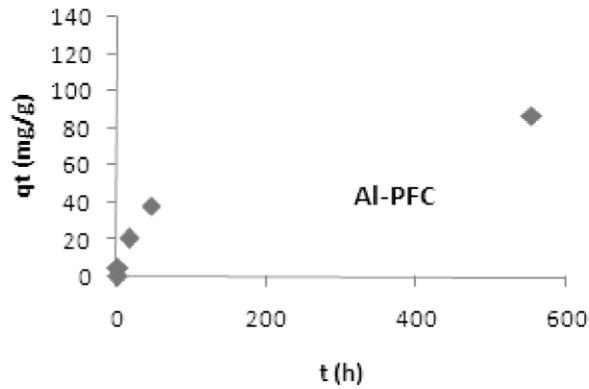
Como foi demonstrado nos ensaios preliminares, existe uma diminuição na concentração de Al^{3+} quando a solução se encontra em contato com as PFNL. Pode se pensar que a quantidade removida dependa do tipo de partículas de ferro usadas. Por outro lado, sabe-se que o alumínio possui um potencial de redução mais negativo que o do ferro, pelo que não pode se esperar que a redução da concentração de Al^{3+} seja devida a uma reação redox entre os íons alumínio e o ferro elementar. Por exemplo, se a uma solução contendo ferro metálico se adiciona Al^{3+} , logo que transcorrido o tempo necessário, atinge-se um equilíbrio entre estas duas espécies e a concentração dos íons Al^{3+} e Fe^{2+} é estabelecida pela expressão da constante de equilíbrio da reação 2.24. A julgar pela expressão, o Al^{3+} permaneceria em solução enquanto que o ferro metálico se dissolveria até atingir a concentração de equilíbrio do Fe^{2+} (equação A.3). No ensaio foi constatada uma concentração de ~ 140 mg/l de ferro total dissolvido, e este resultado é da ordem da concentração de 70 mg/L de ferro dissolvido encontradas no trabalho de Shelp et al. (1995), mencionado previamente. Contudo, o elevado valor da constante de equilíbrio da reação, tal como se encontra escrita na eq. 2.24, é da ordem de $1,1 \cdot 10^{124}$ e a concentração esperada de ferro dissolvido, no equilíbrio, seria desprezível segundo a expressão A.3 (Apêndice A). Cabe lembrar, também, que conforme o diagrama de Pourbaix da Figura 2.6, o Al^{3+} se mantém dissolvido em um amplo intervalo de potenciais redox quando se encontra em solução aquosa e com um pH inferior a 3,8. Tendo presente, além disso, que o pH inicial da solução era próximo a este valor, não se poderia esperar a sua remoção da solução.

Portanto, mecanismos diferentes à reação redox, como são a adsorção, precipitação, co-precipitação ou a formação de complexos, seriam

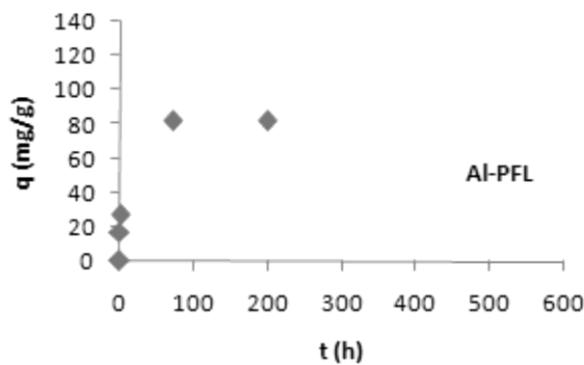
capazes de explicar a redução da concentração do Al^{3+} . Concordando com isso, a adsorção ou a formação de complexos sobre o ferro metálico são sugeridas por Li e Zhang (2007), como os mecanismos de remoção principais para metais como o alumínio, o qual possui um potencial padrão de redução mais negativo que o do ferro.

Em consequência e considerando que a superfície das partículas de ferro, tanto as de origem comercial quanto as sintetizadas, se comportam como um adsorvente dos íons Al^{3+} e que, ainda, outros mecanismo possam interferir na remoção do cátion, foi avaliada a quantidade de cátion removido por grama de partícula. Assim o parâmetro q_a definido, segundo a equação A.2 (Apêndice A), foi plotado em função do tempo. Por outro lado, segundo o mostrado nas Figuras 4.1 e 4.6, as partículas de ferro comercial e as partículas denominadas PFL frescas possuem a mesma composição na sua superfície, isto é, ambas estão compostas apenas de ferro elementar. Em decorrência dever-se-ia esperar que o Al^{3+} se comporte com ambos os tipos de partículas, de maneira similar.

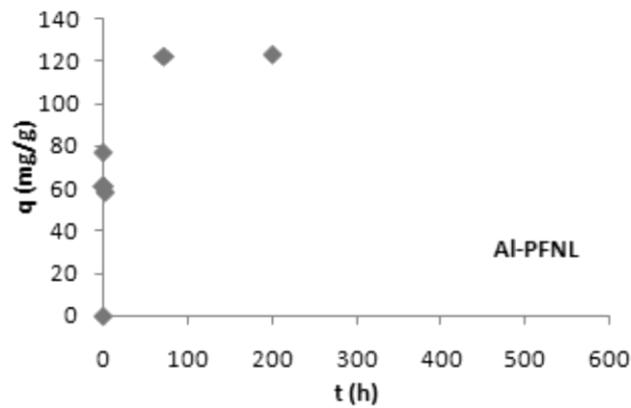
Uma comparação do comportamento da capacidade de remoção nos diferentes ensaios pode-se visualizar, observando as figuras 4.15.a, 4.15.b e 4.15.c que correspondem aos sistemas Al-PFC, Al-PFL e Al-PFNL respectivamente. Segundo os gráficos, a densidade de adsorção (q_a) aumenta com o tempo de contato, gradativamente com as PFC até atingir um valor 80 mg/g, em torno de 600 h. Esse valor também foi atingido com as PFL embora ele tenha sido alcançado apenas após ~75 h de ensaio. Observando as curvas, poder-se-ia dizer também que as capacidades de remoção das PFL e das PFNL apresentaram comportamentos diferentes, pois a capacidade de remoção máxima atingida com as PFNL foi de 120 mg/g.



4.15.a



4.15.b



4.15.c

Figura 4.15: quantidade de Al^{3+} removido em mg por grama de a) partículas de ferro comercial b) PFL c) PFNL

O fato de que a densidade de adsorção se comporte de maneira similar com as PFL e as PFNL, poderia indicar que o grau de impurezas na superfície não afetaria a capacidades de remoção. Segundo o demonstrado anteriormente, a superfície das PFL frescas estavam compostas unicamente por ferro elementar sendo que as PFNL continham impurezas. A diferença na velocidade de remoção das partículas comerciais em relação ao das partículas

sintetizadas, poderia ter relação com a diferente distribuição de diâmetros dos tipos de partículas. Contudo, este parâmetro não será avaliado com detalhe no presente estudo, pois o objetivo principal do mesmo é avaliar a influência da composição da superfície no mecanismo de remoção.

Tabela 4.4. Parâmetros dos ensaios cinéticos com partículas de ferro e íons Al^{3+}

Tipo Fe	q_r (mg/g)	pH_f	(mg/L)		
			B	Fe_t	Co
Al-PFC	85	3,5	0	140	137
Al-PFL	85	3,7	15	160	130
Al-PFNL	120	4,6	140	37	130
Al-PFNL [*]	75	4,0	30	22 ^d	75

Resultados obtidos nos ensaios para a remoção do Al^{3+} nos sistemas contendo os diferentes tipos de partículas de ferro são expostos na tabela 4.4. Nesta, se expõem os principais parâmetros de cada ensaio sendo Co a concentração inicial de Al^{3+} na solução, pH_f o pH final, B a concentração medida de boro dissolvido ao final do ensaio e Fe_t a concentração de ferro total dissolvido. Os valores dos pH iniciais foram de ~3,5 para todas as soluções. Da tabela depreende-se que, parâmetros como o pH e as quantidades de ferro e boro dissolvidos atingiram valores diferentes para cada ensaio. Por outro lado, não foi observado um aumento de pH nestes o que poderia ser devido à presença de espécies químicas solúveis derivadas tanto da hidrólise do Al como da do Fe. Por exemplo, os íons $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)^{4-}$, $Al(OH)^{+2}$, $Al(OH)_3$, etc., os quais podem se comportar como ácidos e bases fracas influenciando no controle do pH (MARÍN e RODRÍGUEZ, 1999).

Observando os valores de pH atingidos nos ensaios com partículas de ferro comercial e PFL, pode-se notar que ambos tem-se mantido em torno de 3.7. Nestes mesmos ensaios observa-se que a quantidade de ferro dissolvido se encontra na mesma ordem e que a quantidade de boro dissolvido é baixa na solução com PFL e nula quando usadas as partículas de ferro comercial. Devido a não ter registrado compostos de boro sobre as PFL, o valor registrado de 15 mg/l de boro no sistema Al-PFL poderia ser devido à

difusão do elemento desde o seio das partículas até a sua superfície e logo a sua dissolução.

A dissolução do ferro observada nos ensaios com partículas de ferro comercial e das PFL poderia ser conseqüência da inexistência de uma camada protetora em ambas as superfícies. Em contraste, quando usadas as PFNL, notou-se que a dissolução de ferro total foi quatro vezes menor e que dissolução de boro foi oito vezes maior que nos sistemas Al-PFC e Al-PFL.

Sabe-se da Figura 4.3, a qual apresenta o espectro XDR das PFNL frescas, que estas possuem além do ferro metálico, NaCl e $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Em estudos prévios, os quais pesquisaram o comportamento eletroquímico do ferro elementar em soluções contendo borato, têm-se notado que a dissolução do ferro é inibida pelo borato, dependendo de sua concentração, como mencionado na revisão bibliográfica (MARTINI e MULLER, 1999). O menor valor de concentração de ferro total dissolvido no ensaio com as PFNL em relação tanto das PFL e das comerciais sugere que poderia ter se formado uma camada protetora sobre as PFNL mais efetiva na presença de borato em relação à possível camada formada no outro tipo de partículas de ferro ensaiadas.

No espectro XDR das partículas de ferro comercial após o ensaio pode-se notar, ainda, além da goetita, a existência ferro metálico na superfície, havendo assim uma porcentagem desta que não estaria coberta por óxidos de ferro.

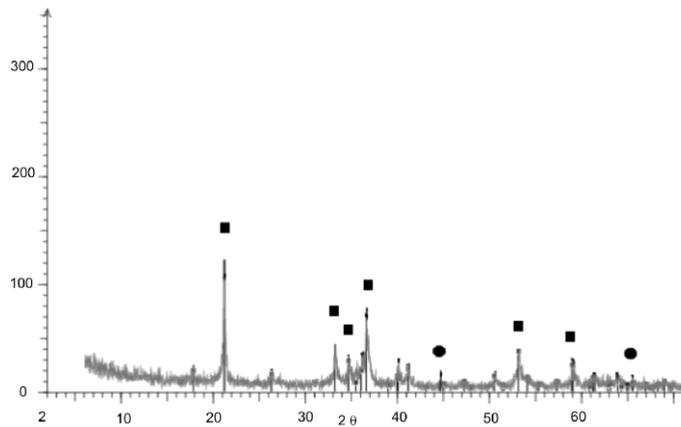


Figura 4.16. Espectro DRX das PFC, após o ensaio com Al^{3+} . • Ferro metálico ■Goetita.

Já no espectro DRX correspondente às PFNL (Figura 4.17) constatou-se a ausência de ferro elementar e de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. A presença de lepidocrocita e goetita pode ter relação com a camada protetora. Por outro lado, a formação de goetita, acontece mediante a precipitação diretamente na solução dos íons de ferro (SCHWERTMANN e CORNELL, 2000), também pode-se esperar que a menor concentração de íons de ferro encontrada no ensaio com as PFNL se deva a um processo de sucessivas dissoluções / precipitações deste íon.

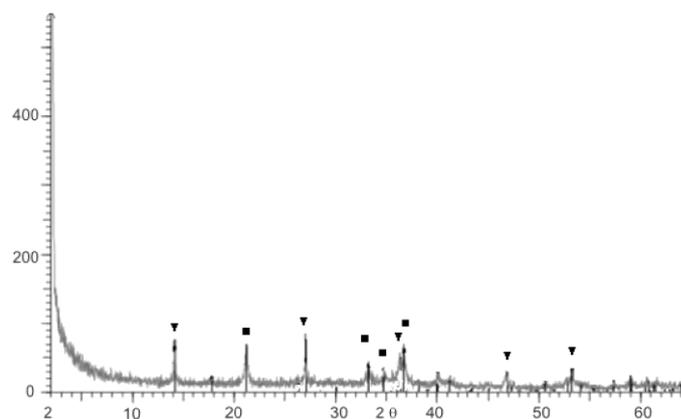


Figura 4.17. Espectro DRX das partículas das PFNL após o ensaio com o Al^{3+} . ■ Goetita
▼ Lepidocrocite

No processo de formação de goetita, ainda, pode ser substituído o ferro da sua estrutura por um metal tri valente como, por exemplo, o alumínio e diferentes níveis de substituição se obtêm variando a relação $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe})$ (SCHWERTMANN e CORNELL, 2000). O Al^{3+} presente na solução do ensaio,

portanto, poderia ter substituído o ferro da goetita quando esta estava se formando durante o ensaio onde foram usadas as PFNL, contribuindo assim a diminuição do Al^{3+} dissolvido.

Tendo-se em conta que a dissolução de ferro poderia derivar na presença de íons ferrosos ou férricos na solução, outro fenômeno poderia ter ajudado na redução da concentração do Al^{3+} . Conforme Taylor (1988) apud Schwertmann e Cornell (2000), em soluções de Fe (III) contendo alumínio, este precipita a pH mais baixos que o esperado em soluções puras de alumínio. Ele chama este fenômeno de hidrólise induzida do Al. Este fato poderia justificar a diminuição do Al^{3+} nos ensaios com partículas de ferro comercial e PFL cujos pH oscilavam em 3,5. Por outro lado, Wilkin e Mc Neil (2003) observaram, em seu trabalho de remoção de Al^{3+} com ferro comercial, a diminuição do cátion em um intervalo de pH entre 4 e 7. E atribuíram este comportamento à precipitação do cátion e à formação de $\text{Al}(\text{OH})_3$ amorfo, podendo se esperar que no presente trabalho, uma percentagem do Al^{3+} removido seja também atribuída à precipitação.

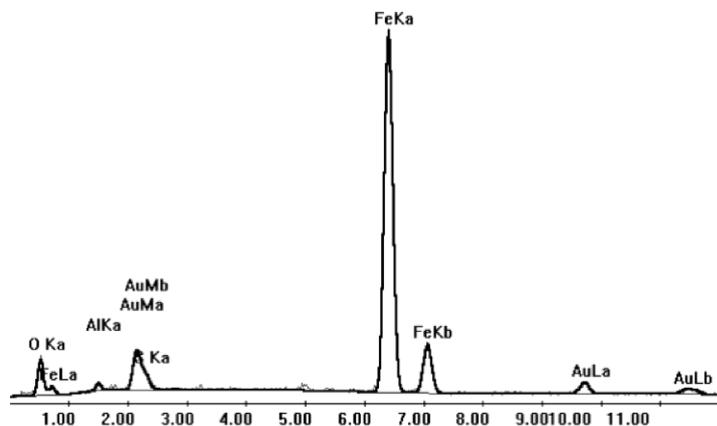


Figura 4.18. Espectro EDS em PFNL após ensaio no sistema Al-PFNL.

Na Figura 4.18 mostra-se o espectro EDS realizado nas PFNL após o ensaio, e visualiza-se o alumínio na composição das partículas.

Existe, portanto, a possibilidade de que o mecanismo pelo qual o Al^{3+} é removido da solução seja o de hidrólise induzida, o da substituição do Al na estrutura da goetita ou o da precipitação para a formação de $\text{Al}(\text{OH})_3$

amorfo. Contudo, os resultados dos ensaios de adsorção foram submetidos a ajustes mediante as isothermas de Freundlich e Langmuir em um intervalo total de 200, 135, 73, 51, 25 e 4 mg/L, a fim de avaliar se o mecanismo predominante na remoção do Al^{3+} pode ser o da adsorção.

Tabela 4.5 Parâmetros das isothermas dos modelos de Langmuir e Freundlich para adsorção do Al^{3+}

Sistema	R^2	
	Freundlich	Langmuir
Al-PFC	0,853	0,571
Al-PFL	0,862	0,864
Al-PFNL	0,624	0,194

Os coeficientes de correlação (R^2) na tabela 4.5 mostraram valores inferiores a 0,9; isso pode indicar que a adsorção em nenhum dos sistemas é o mecanismo predominante. Conforme estes resultados, o Al^{3+} seria removido da solução mediante um mecanismo diferente.

Na figura 4.19 mostra-se a imagem MEV das PFNL. Nela, observam-se partículas oxidadas e aglomeradas. Porém elas aparentam um aspecto diferente ao que apresentam as PNL frescas da Figura 4.4, sugerindo um reordenamento na estrutura sólida. Este reordenamento, possivelmente tenha sido consequência da dissolução seguida da precipitação do ferro.

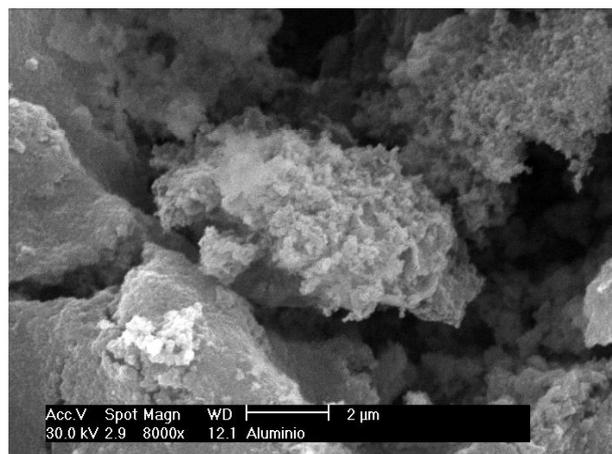


Figura 4.19: Imagem MEV obtida nas partículas após seu uso no sistema Al-PFNL

Os resultados dos ensaios cinéticos modificados no sistema Al-PFNL* para determinação de sulfato indicaram que a concentração deste ânion diminuiu desde uma concentração inicial de 400 mg/L para 250 mg/L. Isso é um indicativo de ter ocorrido sua remoção parcial do seio do líquido, provavelmente pela sua precipitação junto com o íon de alumínio.

A Figura 4.20 corresponde ao sistema Al-PFNL*. Nesta pode-se observar que a tendência de q é similar à obtida no sistema Al-PFNL (Figura 4.15) .

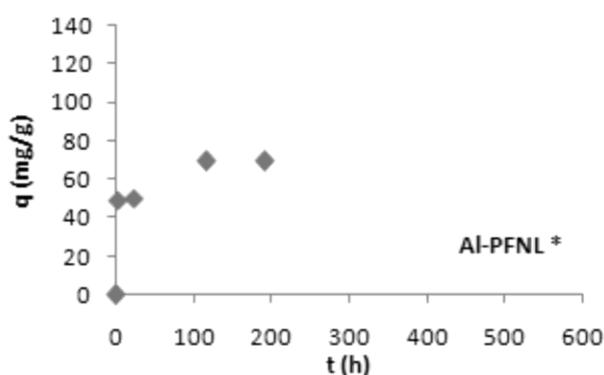


Figura 4.20.tendência de q no sistema Al-PFNL modificado.

Além disso, como mostrados previamente na superfície das PFNL frescas encontrava-se NaCl, por outro lado a determinação do potencial zeta nas PFNL sugeriu a adsorção do íon cloreto sobre a superfície destas partículas. A dissolução deste íon presente também nas PFNL foi confirmada no sistema Al-PFNL* em concentração de 20 mg/L. Este valor manteve-se constante até o término do ensaio. Foi analisada a água deionizada usada para o preparo das soluções verificando a sua ausência.

A Figura 4.21 correspondente também ao sistema Al-PFNL*. Nesta, representa-se nas abscissas o tempo no qual as amostras foram tomadas e nas ordenadas, as concentrações de ferro total e do íon ferroso. Nesta figura conseguiu-se constatar a dissolução de ferro em forma de Fe^{2+} e Fe^{3+} e observa-se como varia a concentração de Fe^{2+} com o tempo. Pode-se advertir que existe uma mudança nas concentrações dos íons ferroso e férrico

(valor deduzido por subtração) como também da relação entre elas não sendo clara a sua tendência. Coerentemente com estes resultados, os resultados obtidos nos ensaios preliminares e mostrados na tabela 4.4 indicam também a oxidação do ferro.

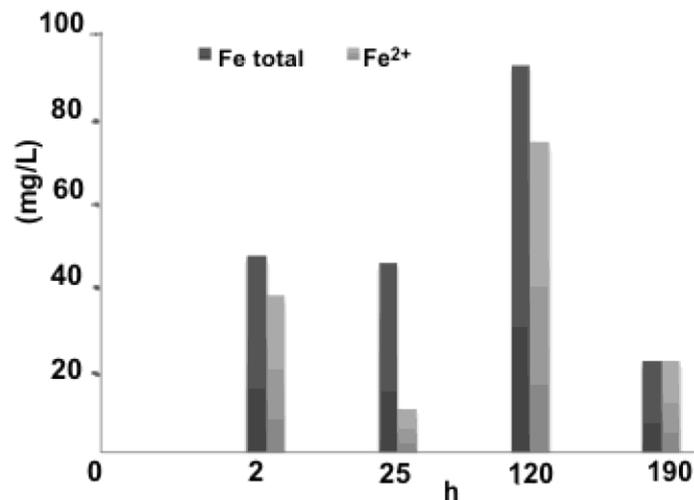


Figura 4.21. Tendência as concentrações de Fe²⁺ e Fe total com o tempo no ensaio AI-PFNL modificado.

Por outro lado, se apenas se considera a concentração de ferro total ele apresenta o valor de ~40 mg/L às 2 horas mantendo este valor praticamente constante até às 23 horas, contudo ele aumenta consideravelmente até atingir os ~95 mg/L às ~120 horas para diminuir novamente ao final do ensaio. Ponderando a dissolução de ferro, de valor significativo neste ensaio, não poderia se falar da existência de uma camada de óxidos protetora. A baixa concentração de ferro ao final do ensaio seria consequência de outro fenômeno. Tendo presente este comportamento poder-se-ia pensar que o ferro sofre uma dissolução nas primeiras horas do ensaio para logo precipitar e assim diminuir sua concentração na solução. A formação de goetita mostrado na Figura 4.16, correspondente ao ensaio de PFNL em menor escala, poderia ser explicada tendo em conta a precipitação diretamente na solução dos íons de ferro (SCHWERTMANN e CORNELL, 2000). Segundo a concentração de Fe²⁺ medida às duas horas de ensaio onde esta predomina, o resultado concordaria com o encontrado por Li e Zhang (2007) os quais confirmaram que, o Fe²⁺ é o primeiro que se forma, quando NPF são dispostas em solução aquosa.

4.5- Remoção de íons de níquel com partículas de ferro.

Conforme Li e Zhang (2007), para os metais como o níquel, com o potencial padrão de redução levemente mais positivo que o do ferro, não existiria um único mecanismo predominante de remoção. Poder-se-ia esperar que a remoção do Ni^{2+} com ferro elementar, já constatada nos ensaios preliminares, tenha sido realizada mediante uma combinação de mecanismos entre eles, o de redução e o de adsorção. Observando a Figura 2.6, pode-se ver que, quando o Ni^{2+} se encontra em solução aquosa e a pH maiores a 5, o cátion poderia ser removido levando a solução em que se encontra a condições redutoras. Como o ferro se comporta frente ao níquel como um agente redutor, a adição de Ni^{2+} , a uma solução contendo ferro metálico resultaria na redução do Ni^{2+} estabelecendo-se o equilíbrio dado pela equação 2.30.

Observando na tabela 4.6, a concentração inicial de Ni^{2+} em todos os ensaios foi de ordem de $4 \cdot 10^{-3}$ M (200 mg/L), mas a concentração de ferro dissolvido não superou, em nenhum ensaio, os 40 mg/L ($\sim 5 \cdot 10^{-4}$ M). Este resultado não concorda com a ocorrência de um mecanismo redox, pelo menos em toda a superfície, pois segundo a expressão acima, a concentração de ferro dissolvido deveria estar na ordem de $1 \cdot 10^4$ M (equação A.5), o que sugere a existência de outro mecanismo de remoção. Por essa razão foi calculado o parâmetro q (mg de níquel /g de ferro), supondo a adsorção do cátion sobre a superfície.

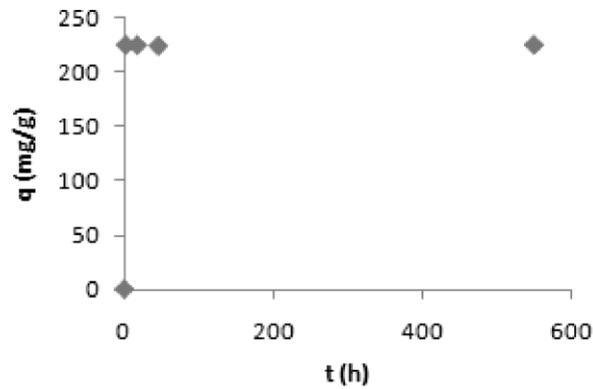
Na tabela 4.6, que detalha os resultados nos diferentes sistemas com Ni^{2+} , pode-se observar que, mesmo tendo começado todos os ensaios com pH~5, eles atingiram valores diferentes entre si ao final de cada ensaio. Quando usadas as partículas comerciais, o pH permaneceu constante enquanto foi constatado um leve aumento nos ensaios contendo as PFL. Já, quando usadas as PFNL, o pH atingiu o valor maior, de 8. O boro dissolvido também apresentou seu maior valor no ensaio contendo as PFNL com uma concentração de 130 mg/l, sendo que, nos outros casos, a concentração foi baixa (15 mg/l - PFNL) ou nula, como era de se esperar com as PFC.

Tabela 4.6. Parâmetros dos ensaios cinéticos com partículas de ferro e íons Ni^{2+}

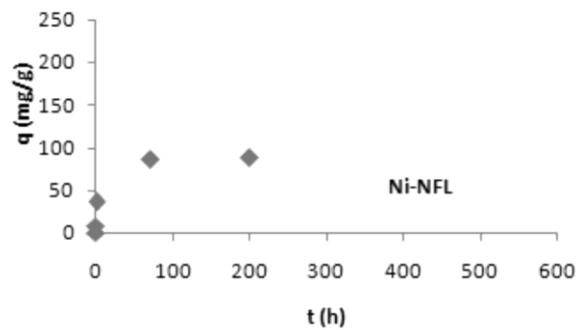
Tipo Fe	q_r (mg/g)	pH_f	Fe_t (mg/L)		
			B		Co
PFC	225	5	-	32	225
PFL	85	6	15	40	200
PFNL	200	8	130	0,04	220
PFNL*	120	6	3,4	23	200

Como mencionado previamente, considerando um processo integralmente redox, a dissolução do ferro deveria ter sido muito maior à que foi observada experimentalmente. Na tabela vê-se que o menor valor de ferro total dissolvido foi obtido no ensaio com as PFNL (0,04 mg/l). Poder-se-ia supor que a camada protetora de óxidos tenha sido formada neste sistema, diminuindo a dissolução do ferro. Valores superiores foram constatados nos outros ensaios, apresentando 32 mg/L com as comerciais e 40 mg/L com as PFL. Por outra parte, os valores de pH estabelecidos nos sistemas com PFNL (8 e 6) são maiores ao PIE das PFNL (4,8) e, assim, a superfície estaria carregada negativamente podendo atrair cátions. Seguindo o mesmo argumento, o baixo valor de q_f obtido no sistema com PFL pode se atribuir ao pH da solução pois ele é inferior (6) ao PIE das PFL (6,7).

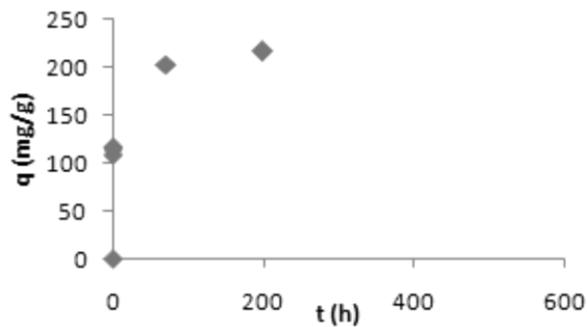
A Figura 4.22 mostra a tendência de q_a para os sistemas Ni-PFC, Ni-PFL e Ni-PFNL. Pode-se notar no gráfico 4.22.a, o qual descreve o comportamento da capacidade de remoção das PFC, que a densidade de remoção máxima é de 225 mg/g. Este valor é atingido nos primeiros minutos de ensaio permanecendo constante até seu final. Pode se observar, no gráfico 4.22.b que as PFL mostraram uma capacidade de remoção máxima de ~85mg/g atingidos após 80 h de ensaio. Em contraste, a densidade de adsorção atingida com as PFNL (figura 4.22.c) foi de 220 mg/L, alcançados também em ~80h.



4.22.a



4.22.b



4.22.c

Figura 4.22. Quantidade de Ni²⁺ removido em mg por grama de a) partículas de ferro comercial b) PFL c) PFNL

O espectro XDR da Figura 4.23 mostra a composição das partículas de ferro comercial ao final do ensaio. Pode-se observar a presença de óxidos de ferro (lepidocrocita e goethita) e de ferro metálico. Este resultado indicaria que o Ni²⁺ poderia interagir tanto com o ferro metálico como com seus óxidos. A existência dos óxidos de ferro na composição das partículas,

portanto, tem um papel importante na remoção do Ni^{2+} como comprovado por Xu e Zhao (2007), no qual foi demonstrada a capacidade das NPF de adsorver este íon.

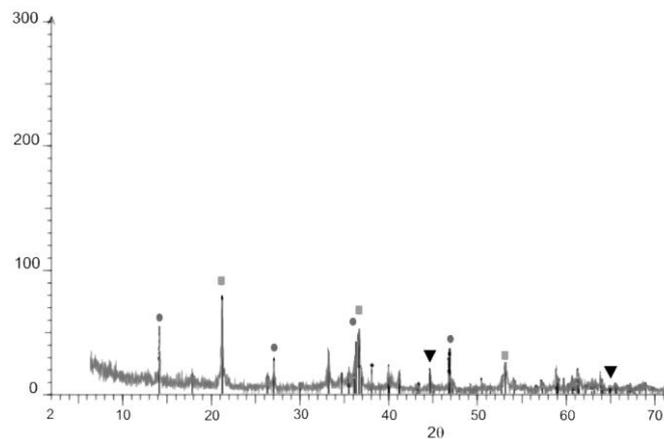
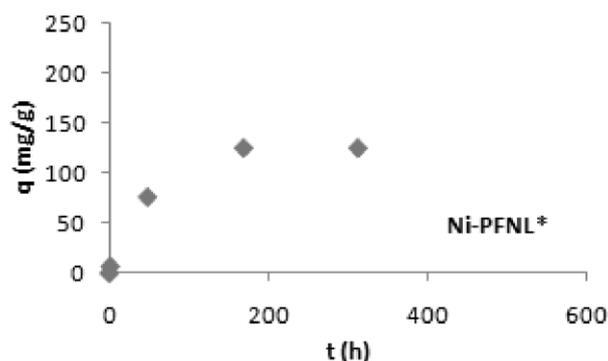


Figura 4.23. Espectro XRD para ferro comercial, depois do ensaio com níquel. ▼ Ferro metálico
●Lepidocrocita ■Goethita.

A Figura 4.23 mostra o espectro XRD para as PFNL depois do ensaio com Ni. Nesta figura pode ser observado que nem todo o ferro metálico reagiu e que a sua superfície poderia estar recoberta com uma camada de óxidos e/ou compostos de boro. Esta ainda pode ter na sua superfície íons cloreto (que não aparecem no espectro XDR) que podem romper o filme (BARWELL e MACDOUGALL 1988).

A Figura 4.24 mostra a tendência de q_a no sistema Ni-PFNL*. Pode ser notado observando esta figura e os resultados expostos na tabela 4.6 que o pH final atingido no sistema Ni-PFNL*, foi de 6, portanto alcançou um valor menor que o atingido no sistema Ni-PFNL (cujo valor foi de 8). O comportamento da densidade de adsorção no sistema Ni-PFNL* apresentou uma tendência menos rápida (Figura 4.22 e Figura 4.25), comparado com os outros ensaios, o que implicaria problemas de difusão.

Figura 4.24. Tendência de q_a no sistema Ni-PFNL*.

No sistema Ni-PFNL*, obteve-se apenas 3,4 mg/L de boro dissolvido sendo que no sistema Ni-PFNL esse valor foi de 130 mg/L, o que pode, também, estar associado a problemas de difusão. Resultados destes ensaios também registraram apenas uma queda de 20% na concentração de sulfato. Por outro lado, o comportamento do íon cloreto registrado no sistema Al-PFNL* também evidenciou-se com o sistema Ni-PFNL*, atingindo ao final do ensaio a mesma concentração (20 mg/L). Foi constatada também a ausência de ions Cl^- na água deionizada.

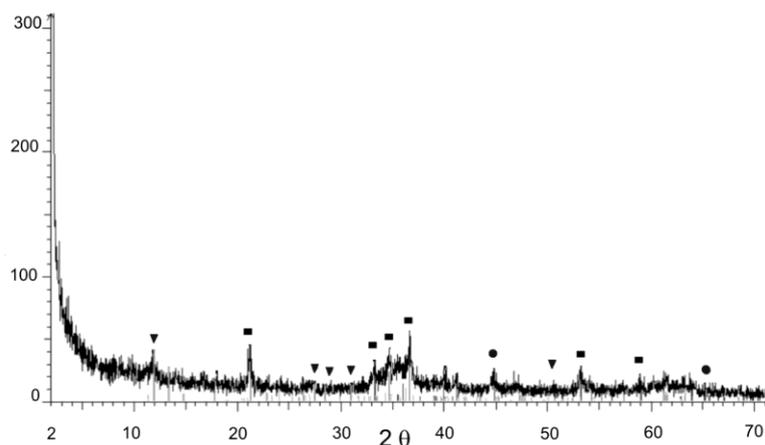


Figura 4.25. Espectro XRD para PFNL, depois do ensaio com níquel Ni. ▼ Lepidocrocite • Ferro metálico ■ Goethita.

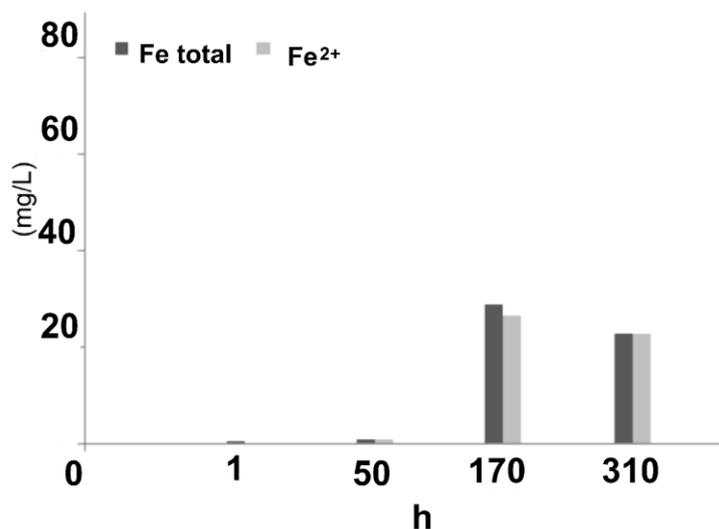


Figura 4.26. Tendência do Fe^{2+} e Fe_T no sistema Ni-PFNL*

A Figura 4.26, correspondente também ao sistema Ni-PFNL* representa nas abscissas o tempo no qual as amostras foram tomadas e nas ordenadas, as concentrações de ferro total e do íon ferroso mostra que a dissolução de ferro no sistema Ni-PFNL* está composta majoritariamente pelo íon ferroso e acontece após um tempo de indução de 170 h.

A tabela 4.7. mostra os parâmetros decorrentes dos ajustes dos ensaios de adsorção, mediante as isotermas de Freundlich e Langmuir. Estes mostraram que as PFC obedeceram melhor à isoterma de Langmuir. Já as PFNL e PFL ajustaram-se à isoterma de Freundlich. O qual pode ser conferido observado os coeficientes de correlação. O valor k_a (equação A.4, Apêndice A) entre zero e a unidade indicaria uma adsorção favorável do cátion sobre as PFC (HALL et al., 1996). O valor de k_L é da mesma ordem de grandeza que o valor de k_L obtido por Boparai et al., (2011) no sistema NPF e Cd^{2+} .

Tabela 4.7. Parâmetros das isotermas dos modelos de Langmuir e Freundlich para adsorção do Ni^{2+} sobre:

Sistema	Freundlich			Langmuir			
	k_f	n	R^2	Q_m	k_L	K_a	R^2
Ni-PFC			0,803	0,809	0,095	0,149	0,992
Ni-PFL	0,023	0,809	0,964				0,095
NI-PFNL	14,09	1,610	0,960				0,551

Parâmetros definidos no item 2.3.3. Os ajustes destes ensaios foram plotados no Apêndice B.

Por outro lado, conforme Sen et al., (2000), o ajuste de um sistema contendo óxidos de ferro mediante a isoterma de Freundlich indicaria que a adsorção de íons é altamente dependente do pH. Os autores também afirmam que o valor de k_f aumenta quando o pH aumenta. Observando na tabela, pode-se ver que nas partículas sintetizadas (PFL e PFNL) isso se aplicaria, pois a um pH de 6 correspondente às PFL corresponde um k_f de 0,023, enquanto que, para o sistema com PFNL e pH de 8, o valor de k_f foi de 14,09. Além disso, o valor de n menor que a unidade, segundo os mesmos autores, é uma característica dos valores assumidos em sistemas com superfícies contendo óxidos de ferro. Em relação ao parâmetro n , obtido no sistema Ni-PFL o valor de 0,809 indicaria interação entre o Ni^{2+} e os óxidos de ferro (já que a superfície encontra-se livre de impurezas). Também conforme Boparai et al., (2011) um sistema ajustado com a isoterma de Freundlich poderia sugerir tanto uma adsorção química quanto física. Sendo que valores maiores à unidade pode ser atribuído a uma adsorção química. Assim, no sistema contendo as PFNL ajustado com a isoterma de Freundlich e com o valor de n de 1,61, poderia sugerir uma interação química.

Por outro lado, para constatar se o mecanismo de adsorção é possível de acontecer nestes sistemas os dados da curva de densidade da adsorção em função do tempo, mostrado na Figura 4.22 foram ajustados com o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, correspondendo a Equação 2.13. Assim foram obtidas as constantes de adsorção de pseudo-segunda ordem (k_2) e da densidade teórica de adsorção em equilíbrio ($q_{e,cal}$), a partir da inclinação e interceptação da regressão. Os valores são mostrados na tabela 4.8.

Tabela 4.8 Modelo cinético de pseudo-segunda ordem para o níquel

Sistema	R ²	K ₂ (1/h)	K ₂ ·(q _{e,cal}) ² 10 ⁻³	q _{e,cal}	q _{e,exp}	X ²	Co (mg/L)
Ni-PFC	1	0,273	17	250	225	2,77	225
Ni- PFL	1	1,044	8,8	91	85	0,42	200
Ni-PFNL	0,999	1,220	76	250	200	12,5	220

Conforme Boparai et al. (2011), um bom ajuste entre os dados experimentais e calculados implica um valor de X² pequeno. A expressão deste parâmetro apresenta-se na equação A.7 (Apêndice A). Os valores obtidos no

trabalho mencionado foram da ordem de 3,7 o qual foi considerado apropriado. Em conseqüência, os valores deste parâmetro amostrados na tabela 4.8 podem também considerarem-se correspondentes a um ótimo ajuste para os sistemas Ni-PFC e Ni- PFL e um ajuste bom para o sistema Ni-PFNL.

Na Figura 4.27 mostra-se a imagem ao MEV das PFNL após seu uso no sistema Ni-PFN. Nesta observam-se partículas oxidadas e aglomeradas. Entretanto na Figura 4.28 da imagem EDS das mesmas partículas é evidenciado que as PFNL possuem Ni na sua composição embora não se consiga especificar que estado de oxidação ele possui.

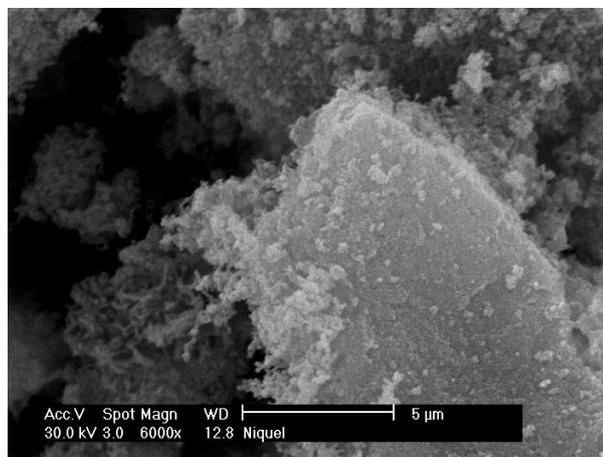


Figura 4.27: Imagem MEV obtida nas partículas após seu uso no sistema Ni-PFNL.

Os resultados que avaliaram a remoção do Ni^{2+} nos sistemas contendo PFNL, PFNL* e PFC concordam com trabalhos prévios realizados em condições similares, como no caso de Xu e Zhao, (2007). Nesse ensaio o sistema de adsorção teve uma concentração inicial de níquel de 590 mg/l e tempos de reação de 4 hs, tendo-se conseguido uma remoção de 206 mg/l. Também Li e Zhang (2006) afirmaram que a capacidade de sorção para remover íons de níquel com NPF é muito favorável se comparadas com as resinas de troca iônica. Deve-se mencionar que estas resinas são consideradas o material comercial disponível que possui a maior capacidade de adsorção.

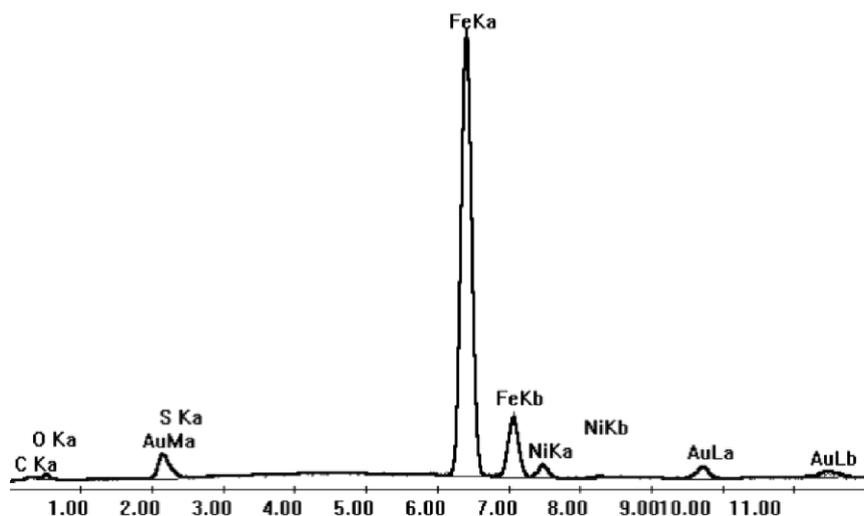


Figura 4.28: Imagem EDS das partículas após seu uso no sistema Ni- PFNL

A idéia de que diferentes mecanismos de remoção podem agir num mesmo sistema também é sugerida em trabalhos anteriores. Por exemplo, Xu et al. (2007) sugerem que a adsorção de íons de níquel seria favorecida em sistemas com a presença de goetita (Figura 4.23 e 4.24). Os autores ainda mencionam que nestes sistemas também ocorreria a substituição de Ni^{2+} pelo Fe^{3+} na sua estrutura. Neste processo, durante o crescimento de cristais de óxido de ferro, o níquel octaédrico central é inserido na rede do ferro octaédrico central. Além disso, afirmam que o Ni(II) poder-se-ia enlaçar na superfície ou co-precipitar junto com *HFO*, podendo inibir a cristalização de ferro amorfo. Cabe lembrar que o *HFO* é uma variedade do óxido de ferro denominado ferrihidrita como já mencionado no item 2.2.1. Estudos de cristalização química sobre a cristalização da ferrihidrita sintética mostraram o níquel co-precipitando com a goetita, inicialmente formadas como óxidos amorfos e logo envelhecidas (SCHWERTMANN E CORNELL, 2000). Coerentemente com isso, na Figura 4.26 foi observada a mudança na concentração de ferro dissolvido, o qual poderia ser atribuído às sucessivas dissoluções e precipitações do íon. Por outro lado, imagens XDR da Figura 4.23 e 4.24 demonstraram a presença de goetita, o qual poderia estar relacionado com a precipitação dos íons, para formar óxidos de ferro.

4.6- Remoção de íons de cobre com partículas de ferro.

Numa solução aquosa contendo Cu^{2+} este se encontra dissolvido em todo o intervalo de pH como pode se observar na Figura 2.7. Para ser removido da solução mediante um processo redox, um agente redutor deveria estar presente no sistema, e neste caso, o ferro metálico age como tal. Portanto, pode-se esperar que num sistema contendo uma solução aquosa com Cu^{2+} dissolvido e ferro metálico aconteça a reação 2.25, cuja expressão da constante de equilíbrio está dada pela equação 2.27, a qual possui um valor de $2 \cdot 10^{26}$. Em conseqüência, a adição de $8 \cdot 10^{-4}$ M de Cu^{2+} [~ 50 mg/L] à solução, segundo a expressão 2.31, deveria resultar na dissolução de $5 \cdot 10^{22}$ M de íons de ferro para manter o equilíbrio (equação A.6). A tabela 4.10 mostra os resultados dos ensaios cinéticos nos diferentes sistemas contendo os íons Cu^{2+} . Isto é: os valores B_f e Fe_f os quais se referem ao boro dissolvido, ferro total dissolvido respectivamente e C_o é a concentração inicial do cobre.

Tabela 4.9 Parâmetros dos ensaios cinéticos com partículas de ferro e íons Cu^{2+}

Tipo Fe	Q_f (mg/g)	pH _f	C_o		
			B	Fe_f (mg/L)	Co
Cu-PFC	55	5,0	-	37	55
Cu-PFL	42	5,5	15	18	51
Cu-PFNL	54	8,7	135	0,04	54
Cu-PFNL	50	6,3	32	0,1	50

Nesta, observa-se que em nenhum caso a dissolução de ferro em solução supera a concentração de 40 mg/L. Este fato indicaria que, mesmo sendo o cobre propenso a se reduzir em presença de ferro metálico, este mecanismo não seria o predominante na remoção e deveriam ser considerados outros mecanismos como a adsorção ou a co-precipitação. Como nos diferentes sistemas as soluções tiveram um pH inicial de ~ 5 , observa-se também que este valor não sofreu alteração no sistema Cu-PFC. Além disso, neste mesmo sistema, como poderia-se esperar, não foi registrado boro dissolvido, observando-se ainda o valor mais alto de ferro dissolvido (37 mg/l).

Os valores de pH de 8,7 e da concentração de boro dissolvido alcançados no sistema com as PFNL, foram os maiores registrados entre os

diferentes sistemas. Também com as PFNL registrou-se o menor valor de ferro dissolvido (0,04 mg/l). O maior valor de pH pode estar relacionado tanto com o menor valor de ferro dissolvido quanto com a maior concentração de boro. Cabe observar que, nos resultados obtidos nos sistemas contendo íons de níquel para estes mesmos tipos de ensaios (tabela 4.6) o pH, a concentração de B e a concentração de Fe apresentaram o mesmo tipo de comportamento.

Assim poderia ser sugerido que a dissolução de boro seria responsável na elevação de pH devido a se encontrar em uma concentração maior a 39 mg/L necessária para a formação de borato devido à reação 4.1. Assim, a presença de boro na solução poderia influenciar tanto na elevação do pH como na formação de uma camada protetora de óxidos sobre as partículas, impedindo ou diminuindo a dissolução do ferro. Coerentemente com o afirmado, resultados do trabalho de Martini e Muller (1999), conduzido com uma concentração de 0.1 mol /L (equivalente a 0,45 g/L de boro) tem mostrado que à medida que a concentração do borato aumenta na solução, a camada protetora de óxidos sobre o ferro metálico faz-se mais eficiente, resultando numa pequena dissolução de ferro. Este comportamento, segundo os autores, pode ser explicado considerando as propriedades do ânion borato e sua adsorção química sobre a superfície do ferro.

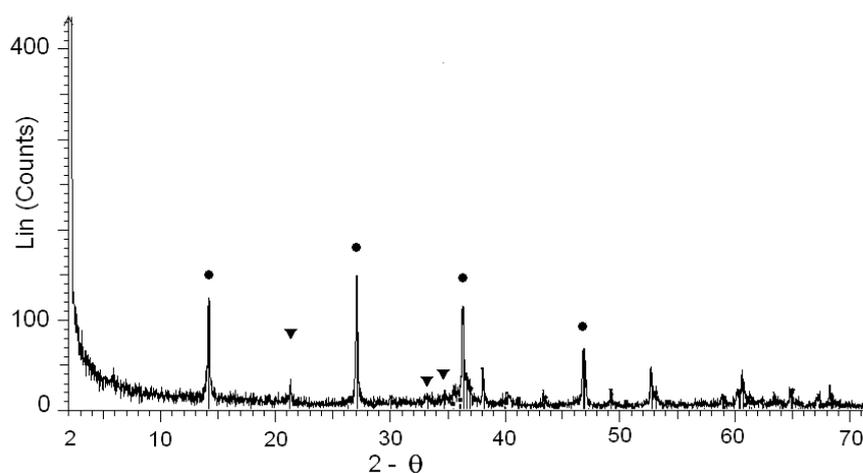


Figura 4.29. DRX espectro das PFC logo do ensaio com cobre. •Lepidocrocite ▼ Goethite

Nas Figuras 4.29 e 4.30 são mostrados os espectros DRX das PFC e das PFNL respectivamente, após os ensaios. Em ambas observa-se a presença dos óxidos de ferro, lepidocrocita e goetita, contudo na Figura 4.30 - correspondente às PFNL - também pode-se notar ferro metálico. A existência de ferro metálico reforça a premissa da ocorrência de reações redox apenas em alguns sítios da superfície. A presença de goetita e de lepidocrocita alentaria a hipótese da existência da camada de óxidos de ferro sobre a superfície das PFNL. Além disso, devido à presença de óxidos de ferro tanto na superfície das PFC quanto nas PFNL, poder-se-ia esperar a adsorção do Cu^{2+} como um mecanismo de remoção, conforme tem sido comprovado em trabalhos prévios (HUANG et al. 2007).

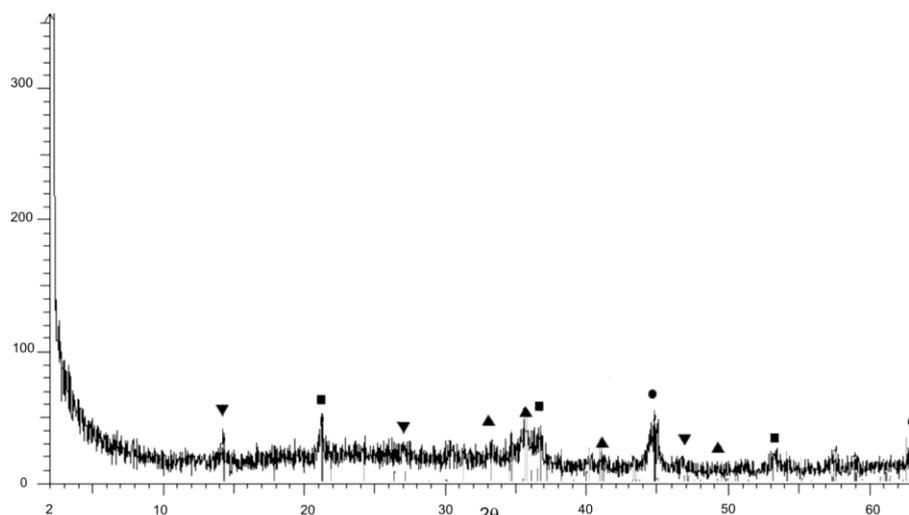
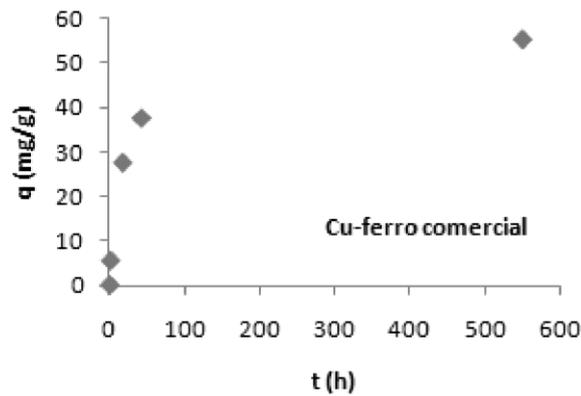


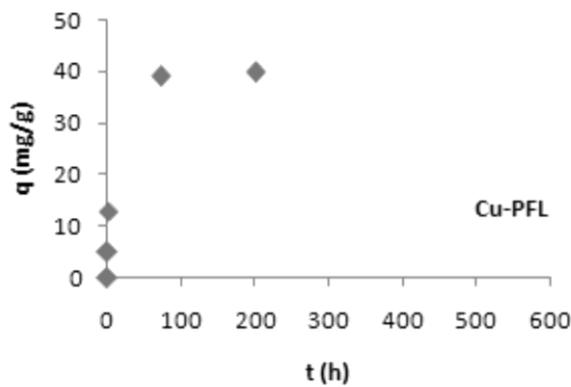
Figura 4.30. Imagem DRX de partículas usadas no ensaio com cobre e PFNL: ● Fe^0 ▼lepidocrocita
■goetita ▲hematita

Seguindo o mesmo tratamento que o utilizado para os sistemas com íons de Ni e Al, os valores de q_a correspondente aos sistemas contendo Cu foram plotados em função do tempo. A Figura 4.31 mostra a tendência de q_a para os sistemas Cu-PFC, Cu-PFL e Cu-PFNL. A Figura 4.31.a mostra a densidade de adsorção das PFC com os íons Cu^{2+} . Nesta figura pode-se observar que os valores aumentam desde um valor nulo e tendem a 55 mg/g estabelecidos após ~600 h de ensaio. Já nas Figuras 4.31.b e 4.31.c observa-se que a densidade de adsorção atinge o máximo após ~75 h, tanto no sistema contendo as PFL quanto no sistema com PFNL, correspondendo os valores de

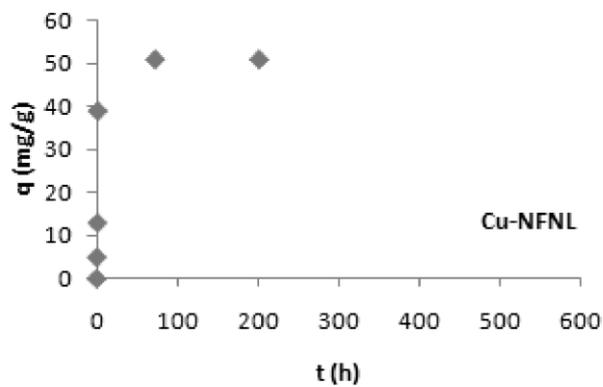
42 mg/g e de 50 mg/g respectivamente. Depreende-se destes gráficos que, embora nos três sistemas remova-se quase todo o cobre da solução, o tempo necessário para alcançar a remoção máxima é menor nos sistemas contendo as partículas sintetizadas.



4.31.a



4.31.b



4.31.c

Figura 4.31. Quantidade de Cu^{2+} removido em mg por grama de a) PFC b) PFL c) PFNL

As concentrações de ferro ferroso e ferro total foram avaliados também no sistema Cu-PFNL*, apresentando valores nulos ao final do ensaio. A concentração de sulfato diminuiu de 75 mg/l para 55mg/l enquanto que o cloreto mostrou um aumento de zero a 20 mg/l. Para este sistema foi constatada também a ausência de Cl^- na água deionizada.

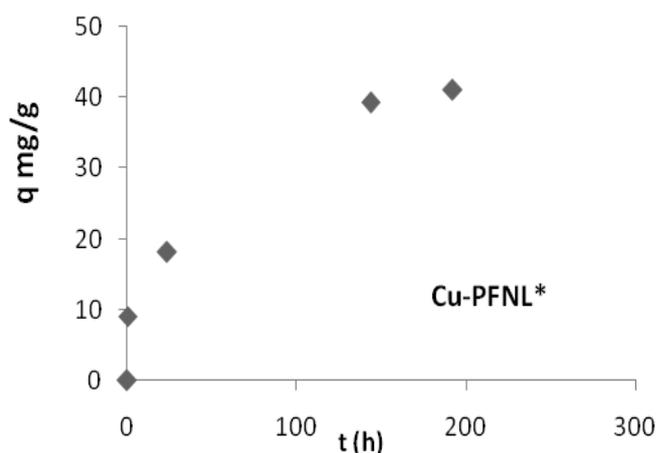


Figura 4.32. Tendência da densidade de adsorção no sistema Cu-PFNL*. $C_0 = 50 \text{ mg/g}$.

Os resultados obtidos nos ensaios de adsorção com Cu^{2+} nos diferentes sistemas foram ajustados com as isotermas de Freundlich e de Langmuir. Os parâmetros que resultaram dos ajustes correspondentes às PFC, PFL e PFNL são apresentados na tabela 4.10. Conforme os fatores de regressão (R^2) obtidos, adverte-se que o sistema contendo PFL e PFNL se ajustaram com Langmuir. Contudo o baixo valor do coeficiente de correlação obtido no sistema com as PFNL igual a 0,8, pode-se considerar um ajuste não satisfatório. De maneira diferente, o sistema de Cu^{2+} contendo PFC foi ajustado com Freundlich. Isso significa que a adsorção dos íons Cu^{2+} sobre a superfície das PFC realizar-se-ia majoritariamente mediante uma adsorção física. Sendo esta hipótese reforçada pelo valor de n menor à unidade, correspondendo também conforme Boparai et al., (2011) a uma adsorção física. Já no sistema Cu-PFL, o valor k_a derivado da equação de Langmuir, assume o valor de 0,337. Ele sugere uma adsorção favorável dos íons de cobre sobre a superfície, pois encontra-se entre zero e a unidade. Pode-se atribuir, por tanto,

uma adsorção física sobre os óxidos de ferro no sistema ajustado por Freundlich e uma adsorção química no sistema ajustado com Langmuir.

Tabela 4.10. Parâmetros das isotermas dos modelos de Langmuir e Freundlich para adsorção do Cu^{2+} sobre:

Sistema	Freundlich			Langmuir			
	K_f	n	R^2	q_m	k_L	k_a	R^2
Cu-PFC	0,254	0,951	0,995	–	–	–	0,084
Cu-PFL	–	–	0,891	8,72	0,033	0,337	0,983
Cu-PFNL	–	–	0,368	–	–	–	0,800

Parâmetros definidos no item 2.3.3. Os ajustes destes ensaios foram plotados no

A tabela 4.11 mostra os parâmetros dos ajustes mediante o modelo cinético de pseudo-segunda ordem para os sistemas contendo íons de cobre. Uma vez que os dados expostos na tabela 4.10 foram satisfatoriamente ajustados com modelos de adsorção, também se aplicaram ajustes com modelos de cinética de adsorção aos dados usados para realizar as curvas q vs. t . (figura 4.28).

Tabela 4.11. Parâmetros dos ajustes com o modelo cinético de pseudo-segunda ordem para o cobre.

Sistema	R^2	K_2 (1/h)	$K_2 \cdot (q_{e, \text{cal}})^2$ 10^{-3}	$q_{e, \text{cal}}$ (mg/g)	$q_{e, \text{exp}}$ (mg/g)	X^2	Co (mg/L)
Cu-PFC	0,9996	4,03	12,64	57	56	0,017	60
Cu- PFL	0,9999	1,09	1,75	40	40	0,0	50

Pode-se observar nesta que os coeficientes de regressão obtidos e os valores de X^2 sugerem um ótimo ajuste mediante a equação de pseudo-segunda ordem.

A fim de comparação, na tabela 4.12 apresentam-se os resultados obtidos em trabalhos prévios em ensaios de adsorção. Os trabalhos de Huang et al., 2007 e Sem et al., (2002) correspondem a sistemas contendo óxidos de ferro e aos cátions de Cu e de Ni. Um trabalho mais recente foi reportado por Boparai et al., (2011). Neste trabalho foram avaliados os dados da adsorção de Cd^{2+} sobre nanopartículas de ferro mediante diferentes modelos. Como resultado, foi encontrado que as isotermas de Freundlich e Langmuir foram as que conseguiram os melhores ajustes dos dados experimentais. Portanto os resultados achados no presente trabalho e mostrados nas tabelas 4.11 e 4.12 são coerentes com o reportado por esses autores.

Tabela 4.12. Comparação de parâmetros de trabalhos prévios

Referência	Sistema	Freunlich			Langmuir		
		Kf	n	R ²	q _m	k _L	R ²
Huang et al., 2007	Cu-FeOOH	2,8	3,10	0,983	10,	0,194	0,974
Sem et al., 2002	Ni- Fe _b O _a	25	0,62	sd	sd	sd	sd
Boparai et al., 2011	Cd-NPF	81	2,13	0,94	77	0,07	1

sd=sem dado; Fe_bO_a: fórmula genérica de óxido de ferro

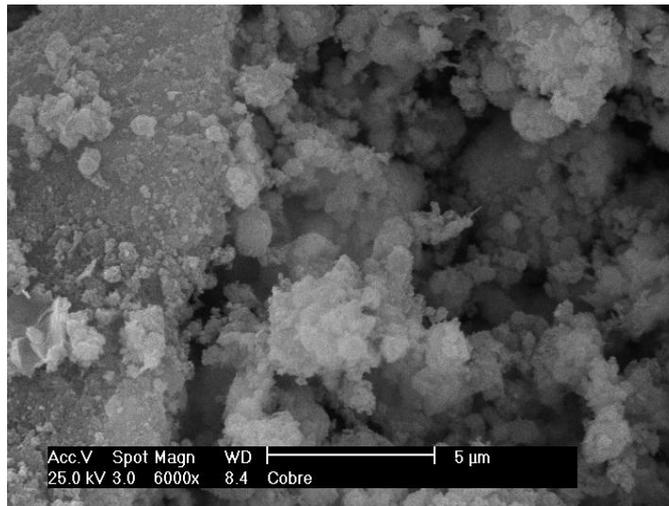


Figura 4.33: imagem MEV das partículas após seu uso no sistema Cu-PFNL

Nas figuras 4.33 e 4.34 mostra-se a imagem ao MEV e o espectro EDS das partículas após seu uso no sistema Cu-PFNL. Na primeira se observam partículas oxidadas e aglomeradas enquanto que na segunda pode-se identificar a presença de cobre, embora não se possa afirmar que ele se encontre em seu estado elementar.

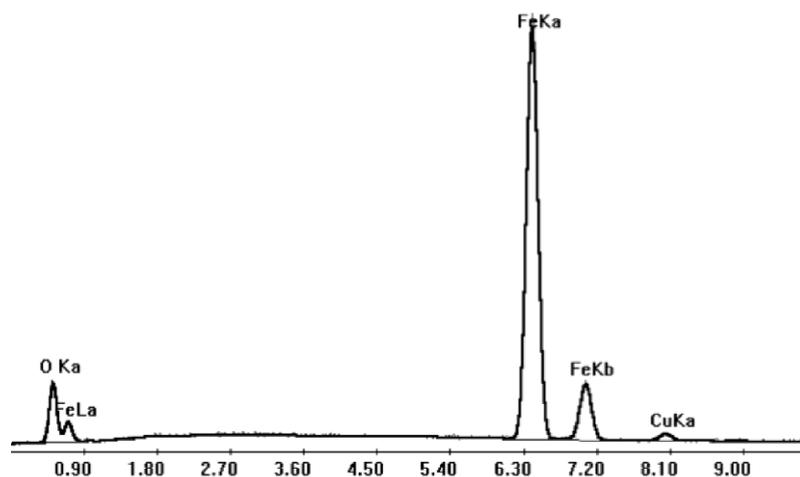


Figura 4.34. Imagem EDS das partículas após seu uso no sistema Cu-PFNL

CAPITULO 5: CONCLUSÕES

A partir da elaboração do presente trabalho obtiveram-se, entre outras, as seguintes conclusões: é possível sintetizar-se em laboratório nanopartículas de ferro mediante o método de redução com tetraidreto de boro. As nanopartículas de ferro sintetizadas por este método são denominadas no presente trabalho como PFNL. As PFNL contêm impurezas na forma de íons ou compostos tais como borato de sódio e íons cloreto e em solução aquosa apresentam óxidos na sua composição. Com relação à distribuição de diâmetros das PFNL, percebem-se duas regiões, bem diferenciadas uma com diâmetros entre 1 – 10 μm e a outra com diâmetros entre 200nm e 300nm - resultado da aglomeração das mesmas - com uma área superficial de 17 m^2/g .

No uso de um valor de massa definida de PFNL na remoção de íons de Al, Cu e Ni em solução aquosa avaliadas em dois tempos de contato diferentes verificou-se que nas alíquotas retiradas no maior tempo de contato, a concentração dos íons de Al, Cu e Ni é menor em relação à concentração no menor tempo. O potencial redox diminui nos sistemas contendo os íons Al, Cu e Ni enquanto o pH aumenta para os sistemas contendo íons de Cu e Ni. Por outro lado, para um mesmo tempo de contato, quando a massa adicionada de PFNL aumenta, a concentração dos íons de Al, Cu e Ni diminui e o pH aumenta enquanto que o potencial redox não mostra mudanças significativas. Estas observações permitem afirmar que à medida que a massa das partículas e o tempo de contato aumentam a concentração iônica diminui, e as impurezas como os íons cloreto e/ou o borato de sódio presentes nas PFNL, afetam às propriedades da solução onde as PFNL se encontram. Estas impurezas podem ser eliminadas mediante lavagens sucessivas de água e álcool obtendo as partículas denominadas PFL. A pureza das PFL é comparável com a correspondente às partículas de ferro comercial (PFC).

Ao se avaliar a remoção de íons de Al, Cu e Ni em solução aquosa com diferentes partículas de ferro que dependendo do método de

obtenção das partículas (PFNL PFL e PFC), se observam comportamentos de remoção diferentes em solução aquosa.

Assim ao serem avaliadas as soluções contendo apenas íons de alumínio é possível afirmar que: para os sistemas contendo Al em presença de PFC e PFL se atinge um valor máximo de 85 mg de alumínio removido por grama de partículas de ferro. Este valor corresponde a uma porcentagem de remoção aproximada de 65 %. Já para o sistema Al-PFNL esse valor é de 120 mg/g, isto é 92%, sendo que nos três sistemas partiu-se de uma concentração inicial de ~130 mg/L. Para a remoção do alumínio, não foi constatado um aumento significativo no valor do pH com nenhum tipo de partícula. Contudo no sistema PFNL este parâmetro apresenta um valor de pH superior, de uma unidade de grandeza. Nos sistemas Al-PFC e Al-PFL existe dissolução de ferro de aproximadamente 150 mg/L sendo que no sistema Al-PFNL este valor é menor, da ordem de 37 mg/L. A presença de boro se faz evidente nas concentrações medidas ao final dos ensaios de 0, 15 e 140 mg /L nos sistemas Al-PFC, Al-PFL e Al-PFNL respectivamente. Nos espectros DRX das partículas após seu uso nos ensaios constata-se além de ferro metálico, a presença de óxidos de ferro. Nestes espectros não se registram compostos de boro nem cloreto de sódio, o que sugere a sua dissolução. O espectro EDS das partículas após o ensaio no sistema contendo PFNL mostra a presença de alumínio. Devido ao valor do potencial padrão de redução do alumínio, se comparado com o do ferro, a remoção dos íons Al^{3+} não ocorre por mecanismo de reação redox. Por outro lado, o não ajuste dos dados experimentais mediante as isotermas de adsorção implica que a adsorção não é um mecanismo possível de remoção dos íons Al^{3+} com partículas de ferro, devendo ser considerados outros mecanismos.

A partir do uso de partículas de ferro obtidas por diferentes métodos para a remoção apenas de íons Ni^{2+} em solução aquosa pode-se dizer que: para os sistemas Ni-PFC e Ni-PFNL obtém-se um valor máximo de ~200 mg de níquel removido por grama de partículas de ferro (~100%) . Já para o sistema Ni-PFL esse valor é de 85 mg/g (~43%) . O que é significativo já que os ensaios iniciaram-se com concentrações de ~200 mg/L. Nos sistemas

Ni-PFC e Ni-PFL foi constatado um leve aumento no valor do pH e um aumento considerável foi registrado no sistema Ni-PFNL. Nos sistemas Ni-PFC e Ni-PFL foi registrada dissolução de ferro na ordem de 35 mg /L e um valor de 0,04 mg /L foi medido no sistema Ni-PFNL. Focando a remoção de níquel também foram avaliadas as concentrações de boro ao final dos ensaios, registrando 0, 15 e 130 mg/L nos sistemas Ni-PFC, Ni-PFL e Ni-PFNL respectivamente. Igualmente, como o registrado na remoção de alumínio, os ensaios avaliando a remoção de níquel mostram mediante espectros DRX das partículas após uso, além de ferro metálico, a presença de óxidos de ferro sendo confirmada novamente a ausência de compostos de boro e de cloreto de sódio. A presença de níquel no sistema contendo PFNL, ao igual que nos ensaios com alumínio, foi comprovada nos espectros EDS das partículas após o ensaio. Devido a que o valor do potencial padrão de redução do níquel se encontra próximo ao do ferro, a remoção dos íons Ni^{2+} pode ocorrer em parte por um mecanismo de reação redox, contudo não em magnitude significativa. O ajuste dos dados experimentais mediante isothermas de adsorção sugere que a adsorção é um mecanismo possível de remoção dos íons Ni^{2+} com partículas de ferro.

O comportamento da remoção de íons de cobre em solução aquosa mediante as diferentes partículas de ferro permite elaborar as seguintes conclusões: para os sistemas Cu-PFC e Cu-PFNL alcança-se um valor máximo de ~55 mg de cobre removido por grama de partículas de ferro (100%) . Já para o sistema Cu-PFL esse valor é de 42 mg/g (~65 %) . Tendo-se começado nos três sistemas com um concentração inicial de ~55 mg/L. Nos sistemas Cu-PFC e Cu-PFL constata-se um leve aumento no valor do pH e um aumento considerável é registrado no sistema Cu-PFNL. Nos sistemas Cu-PFC e Cu-PFL foi registrada dissolução de ferro na ordem de 30 mg /L e um valor de 0,04 mg /L foi medido no sistema Cu-PFNL. Novamente as concentrações registradas de boro são de 0, 15 e 135 mg/L nos sistemas Cu-PFC, Cu-PFL e Cu-PFNL respectivamente, além disso o ferro metálico e óxidos de ferro aparecem nos espectros de DRX das partículas após seu uso. Repetindo o observado nos ensaios com Al e Ni, nestes espectros há ausência de boro e de cloreto de sódio e o cobre é identificado mediante espectros EDS das partículas após o ensaio com PFNL. Devido ao favorável valor do potencial

padrão de redução do cobre, se comprado com o do ferro, a remoção dos íons Cu^{2+} pode ocorrer por reação redox, contudo isto não foi observado experimentalmente. O ajuste dos dados experimentais mediante isotermas de adsorção implica que a adsorção é um mecanismo possível de remoção dos íons Cu^{2+} com partículas de ferro.

A partir do comportamento da remoção dos três íons, afirma-se que a tendência do pH e a dissolução de ferro está relacionada com a existência de impurezas sobre as PFNL. Contudo as características do próprio íon removido também interferem no grau de remoção e no pH, como no caso das soluções contendo íons Al. Afirma-se também que a camada de óxidos formada sobre as partículas usadas e pode auxiliar na remoção dos cátions Al, Cu e Ni.

Para finalizar, cabe mencionar que no presente trabalho foi possível atingir os objetivos propostos, dentre os quais se conseguiu sintetizar em laboratório e caracterizar nanopartículas de ferro elementar, utilizar e observar estas partículas em relação ao seu comportamento na remoção dos cátions Al, Cu e Ni e avaliar a contribuição dos produtos da oxidação do ferro na remoção destes.

CAPÍTULO 5: BIBLIOGRAFIA

- AKCIL A., KOLDAS S. (2006). **Acid Mine Drainage (AMD): Causes, treatment and case studies.** Journal of Cleaner Production. 14, 1139-1145.
- ALSHAEBI Y., ZUHAIRI W., YAACOB W., SAMSULDIN A.R. (2009). **Sorption on Zero-Valent Iron (ZVI) for Arsenic Removal.** Fares European Journal of Scientific Research. 33, 214-219
- BARDWELL J.A., MACDOUGALL B. (1988). **Pitting of Iron by Chloride in Borate Buffer Solution Role of the Anodic Oxide Film.** J. Electrochem. Soc. 135, 2157-2161.
- BENNETT P., HE F., ZHAO D., AIKEN B., FELDMAN L. (2010). **In situ testing of metallic iron nanoparticle mobility and reactivity in a shallow granular aquifer.** J Contam Hydrol. 116, 35-46.
- BINOTTO R.B., TEIXEIRA E.C., SANCHEZ J.C.D, MIGLIAVACCA D., NANNI A.S. (2000). **Environmental assessment: contamination of phreatic aquifer in areas impacted by waste from coal processing activities.** Fuel. 79, 1547-1560.
- BLOWES D. W., PTACEK C. J., BENNER S. G., MCRAE C.W.T, BENNETT T. A., PULS R. W. (2000), **Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers.** Journal of Contaminant. 45, 123-137.
- BOPARAI H.K., JOSEPH M., O'CARROLL D. M. (2011). **Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles.** Journal of Hazardous Materials. 186, 458–465.
- BRAGA B., HESPANHOL I., CONEJO J. G. L., BARROS M. T. L., SPENCAR M., PORTO M., NUCCI N. (2002). **Introdução à Engenharia Ambiental.** Pearson Pretice Hall. São Paulo Brasil, 305 p.
- BUNCE N. J., CHARTRAND M., KEECH. P. (2001). **Electrochemical Treatment of Acidic Aqueous Ferrous Sulfate and Copper Sulfate as Models for Acid Mine Drainage.** Water Research. 35, 4410-4416.
- CALABRO P.S., BILARDI S. (2010). **Heavy metals removal and hydraulic performance in zero-valent iron/pumice permeable reactive barriers.** Journal of Environmental Management. 91, 2336-2341.
- CALVIN S., CARPENTER E.E., HARRIS V. G. (2003). **Characterization of passivated iron nanoparticles by x-ray absorption spectroscopy.** Physical Review B, 68, 033411/1- 033411/4.
- CANEDA, R.V. **Cinética química.** Ed.: Washington, D.C. OEA, 1978
- CANTRELL K.J., KAPLAN D. I., WIETSMA T.W. (1995). **Zero-valent iron for the in situ remediation of selected metals in groundwater.** Journal of Hazardous Materials. 42, 201-212.

- ÇELEBI O., ÜZÜM Ç., SHAHWAN T., ERTEN H.N. (2007). **A radiotracer study of the adsorption behavior of aqueous Ba²⁺ ions on nanoparticles of zero-valent iron.** Journal of Hazardous Materials. 148, 761-767.
- CHARTRAND M. M. G., BUNCE N. J. (2003). **Electrochemical remediation of acid mine drainage.** J. Appl. Electrochem. 33, 259–264.
- CHATTERJEE S., LIMB S.R., WOOA S.H. (2010). **Removal of Reactive Black 5 by zero-valent iron modified with various surfactants.** Chem Eng J. 160, 27-32.
- CHRISTIAN P., VON DER KAMMER F., BAALOUSHA M., HOFMANN T. (2008). **Nanoparticles: structure, properties, preparation and behavior in environmental media,** Ecotoxicology. 17 326–343.
- COTTON F.A.; WILKINSON, G., **Química Inorgânica**, título original Basic Inorganic Chemistry, John Wiley & Sons, Inc., Nova Iorque, 1976, tradução de H. Macedo. Ed. LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora, Rio de Janeiro, 1978.
- CRAVOTTA C.A., WATZLAF, G.R. (2002). **Design and performance of limestone drains to increase pH and remove metals from acidic mine drainage,** In NAFTAZ D. L., MORRISON S. J., FULLER C. C., DAVIS J. A. (eds.). In: **Handbook of groundwater remediation using permeable reactive barriers-Application to radionuclides, trace metals, and nutrients:** San Diego, Academic Press, p. 19-66.
- CUMBAL L., GREENLEAF J., LEUN D., SENGUPTA A.K. (2003). **Polymer supported inorganic nanoparticles: characterization and environmental applications.** Reactive and Functional Polymers. 54, 167-180.
- CWIERTNY D. M., HANDLER R. M., SCHAEFER M. V., GRASSIAN V. H., SCHERER M. M. (2009). **Interpreting nanoscale size-effects in aggregated Fe-oxide suspensions: Reaction of Fe(II) with Goethite.** Geochimica et Cosmochimica Acta. 72, 1365–1380.
- DIEZ-PEREZ I., SANZ F., GOROSTIZA P. (2006). **Electronic barriers in the iron oxide film govern its passivity and redox behavior: Effect of electrode potential and solution pH.** Electrochemistry communications. 8, 1595-1602.
- DRAGIEVA I. D., STOYNOV Z. B. KLABUNDE K. J. (2001). **Synthesis of nanoparticles by borohydride reduction and their applications.** Scripta Materialia. 44, 2187-2191.
- ELLIOTT, D. W., ZHANG, W. X., (2001). **Field assessment of nanoscale bimetallic particles for groundwater treatment.** Environ. Sci. Technol. 35, 4922–4926.
- FARRELL J., WANG J., O'DAY, P. CONKLIN M. (2001). **Electrochemical and Spectroscopic Study of Arsenate Removal from Water Using Zero-Valent Iron Media.** Environ. Sci. Technol. 35, 2026–2032.
- FILIP J., ZBORIL R., SCHNEEWEISS O., ZEMAN J., CERNIK M., KVAPIL P., OTYEPKA M. (2007). **Environmental applications of chemically pure natural ferrihydrite.** Environ Sci Technol 41, 4367-4374.
- FIORE S., ZANETTI M.C. (2009). **Preliminary Tests Concerning Zero-Valent Iron Efficiency in Inorganic Pollutants Remediation.** American Journal of Environmental Sciences. 5, 555-560.

- FURUKAWA Y., KIM J., WATKINS J., WILKIN R. T. (2002). **Formation of Ferrihydrite and Associated Iron Corrosion Products in Permeable Reactive Barriers of Zero-Valent Iron.** Environ. Sci. Technol. 36, 5469–5475.
- GALVELE J. R. (1979). **Present state of understanding of the breakdown of passivity and repassivation.** In: FRANKENTHAL R.P., KRUGER J. Passivity of Metals. The Electrochemical Society, Inc., Princeton, N.,J., p. 285-326.
- GAZEA B., ADAM K., KONTOPOULOS A. (1996). **A review of passive Systems for the treatment of acid mine drainage.** Minerals Engineering. 9, 23-42.
- GEMELLI E. (2001) **Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização.** LTC Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. pp 11, 200p.
- GLAVEE G. N., KLABUNDE K. J., SORENSEN C. M., HADJIPANAYIS G. C. (1995). **Chemistry of borohydride reduction of iron(II) and iron(III) ions in aqueous and nonaqueous media. Formation of Nanoscale Fe, FeB, and Fe₂B.** Powders Inorg. Chem. 34, 28–35.
- GILBERT B., ONO R.K., CHING K.A., KIM C.S. (2009). **The effects of nanoparticle aggregation processes on aggregate structure and metal uptake.** J Colloid Interface Sci. 333,285-295.
- GIBERT O., PABLO J., CORTINA J.L. AYORA C. (2010). **In situ removal of arsenic from groundwater by using permeable reactive barriers of organic matter/limestone/zero-valent iron mixtures.** Environmental Geochemistry and Health. 32, 373-378.
- GOLDBERG S. (1997). **Reactions of boron with soils.** Plant Soil. 193, 35–48.
- GOLDBERG S., GLAU R.A. (1985). **Boron adsorption on Aluminum and Iron Oxide Minerals.** Soil Sci Soc Am J. 49, 1374-1379.
- GUB.H., WATSON D.B., WU L.Y., PHILLIPS D.H., WHITE D.C., ZHOU J. (2002). **Microbiological characteristics in a zero-valent iron reactive barrier.** Environ Monit Assess. 77, 293-309.
- HALL K.R., EAGLEYON L.C., ACRIVOS, A., VERMEULEN, T. (1996). **Pore and Solid-Diffusion Kinetics in Fixed-Bed Adsorption under Constant-Pattern conditions.** Industrial & Engineering Chemistry Fundamental. 5, 212-232.
- HERBERT R.B. Jr. (2005) **Seasonal variations in the composition of mine drainage-contaminated groundwater in Dalarna, Sweden.** Journal of Geochemical Exploration. 90, 197-214.
- HE F, ZHAO D. 2005. **Preparation and characterization of a new class of starch-stabilized bimetallic nanoparticles for degradation of chlorinated hydrocarbons in water.** Environmental Science & Technology, 2005 (Vol. 39) (No. 9) 3314-3320.
- HUANG Y.-H. , HSUEH C.-L., CHENG H.-P., SU L.-C., CHEN C.-Y. (2007). **Thermodynamics and kinetics of adsorption of Cu(II) onto waste iron oxide.** Journal of Hazardous Materials. 144, 406–411.
- IJIMA M., SATO K., KURASHIMA K., ISHIGAKI T., KAMIYA H. (2008). **Low-temperature synthesis of redispersible iron oxide nanoparticles under**

- atmospheric pressure and ultradense reagent concentration.** Powder Technology. 181, 45–50.
- JOHNSON D. B., HALLBERG K. B. (2005). **Acid mine drainage remediation options: a review.** Science of the Total Environment. 338, 3–14.
- JOO S. H., FEITZ A. J., WAITE T. D. (2004) **Oxidative degradation of the carbothioate herbicide, molinate, using nanoscale zero-valent iron.** Environ Sci Technol. 38, 2242–2247.
- JOYE J. L., NAFTZ D. L., DAVIS J. A., FREETHEY G. W. ROWLAND R. C. (2002). **Development and performance of an iron oxide / phosphate reactive barrier for the remediation of uranium-contaminated groundwater,** in: NAFTZ D. L., MORRISON S. J., DAVIS J. A. UND FULLER C. C. (Hrg.), **Handbook of groundwater remediation using permeable reactive barriers,** Academic Press, San Diego, 195-219.
- KAIRIES C.L., CAPO C.L., WATZLAF G.R. (2005). **Chemical and physical properties of iron hydroxide precipitates associated with passively treated coal mine drainage in the Bituminous regions of Pennsylvania and Maryland.** Applied Geochemistry. 20, 1445 -1460.
- KANEL S. R., GREÑÈCHE J., CHOI H. (2006). **Arsenic (V) removal from groundwater using nano scale zero-valent iron as a colloidal reactive barrier material.** Environ Sci Technol. 40, 2045–2050.
- KARTHIKEYAN K. G., Elloitt H. A., and Chorover J. (1999) Role of surface precipitation in copper sorption by the hydrous oxides of iron and aluminum. J. of Colloid and Interface Science 209, 72–78.
- KLIMKOVA S., CERNIK M., LACINOVA L., FILIP J., JANCIK D., ZBORIL R. (2011). **Zero-valent iron nanoparticles in treatment of acid mine water from in situ uranium leaching.** Chemosphere. 82,1178-84.
- KOMNITSAS K., BARTZAS G., FYTAS C K., PASPALIARIS I.(2007). **Long-term efficiency and kinetic evaluation of ZVI barriers during clean-up of copper containing solutions.** Minerals Engineering. 20, 1200-1209.
- KONTOPOULOS A. (1998). **Acid Mine Drainage Control. In: Effluent Treatment in the Mining Industry.** Castro, S.H.; Vergara, F.; Sánchez, M.A (Eds.). University of Concepción,. Chile p.57-118.
- KWON J., YUN S., LEE J., KIM S., JO H. (2010). **Removal of divalent heavy metals (Cd, Cu, Pb, and Zn) and arsenic(III) from aqueous solutions using scoria: kinetics and equilibria of sorption.** Journal of Hazardous Materials, 174, 307-13.
- LATTUADA R.M., MENEZES C.T.B., PAVEI P.T., PERALBA M.C.R., DOS SANTOS J.H.Z. (2009). **Determination of metals by total reflection X-ray fluorescence and evaluation of toxicity of a river impacted by coal mining in the south of Brazil.** Journal of Hazardous Materials. 163, 531-537.
- LEI L.-Q, SONG C.-A., XIE X.-L , LI Y.-H , WANG F. (2010). **Acid mine drainage and heavy metal contamination in groundwater of metal sulfide mine at arid territory (BS mine, Western Australia).** Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 20, 1488–1493.

- LIEN H.-L., ZHANG W.-X. (2001). **Nanoscale iron particles for complete reduction of chlorinated ethenes.** *Colloids Surf. A.* 191, 97–105.
- LI X.-Q., ZHANG W.-X. (2007). **Sequestration of Metal Cations with Zerovalent Iron Nanoparticles A Study with High Resolution X-ray Photoelectron Spectroscopy (HR-XPS).** *J. Phys. Chem. C.* 111, 6939–6946.
- LI X.-Q. ZHANG W.-X. (2006). **Iron Nanoparticles: the Core–Shell Structure and Unique Properties for Ni(II) Sequestration.** *Langmuir.* 22, 4638–4642.
- LIN Y.-H., TSENG H.-H., WEY M.-Y., LIN M.-D. (2010). **Characteristics of two types of stabilized nanozero-valent iron and transport in porous media.** *Sci Total Environ.* 408, 2260–2267.
- LIU J., CHENG L., SONG Y., LIU B., DONG S. (2001). **Simple Preparation Method of Multilayer Polymer Films Containing Pd Nanoparticles.** *Langmuir.* 17, 6747 - 6750.
- LUDWIG R.D, SMYTH D.J, BLOWES D.W, SPINK L.E, WILKIN R.T, JEWETT D.G, WEISENER C.J. (2009). **Treatment of arsenic, heavy metals, and acidity using a mixed ZVI-compost PRB.** *Environ Sci Technol.* 43,1970-1976.
- LUNDGREN D.G. (1972). **The microbiology of mine drainage pollution.** In: *Water pollution microbiology.* New York. Wiley-Interscience. p.69-88.
- MAHAN B. H. (1990). **Química (Curso Universitário).** Addison-Wesley, Ed 3ra. Versão em espanhol. Fondo educativo Interamericano S.A. México.
- MARTINI E. (1996). **Estudo do crescimento de filmes sobre o ferro em solução de borato de sódio.** Tese de Doutorado. 203 f. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais. Porto Alegre.
- MARTINI E., MULLER I.L. (1999). **Passivation of Iron in Solutions Containing Borate Using Rotating Ring-Disc Measurements.** *J. Braz. Chem. Soc.* 10, 505-511.
- MCGREGOR R.G., BENNER S., LUDWIG R., BLOWES D.W., PTACEK C. (2002). **Reactive barriers to treat acidity, cadmium, copper, nickel and zinc: Two case studies.** In: NAFTAZ DL, MORRISON SJ, FULLER CC, DAVIS J (ed) **Handbook of groundwater remediation using permeable reactive barriers – applications to radionuclides, trace metals, and nutrients.** Academic Press. California, USA, pp 495–520.
- MITOV M., POPOV A., DRAGIEVA I. (1999). **Nanoparticles produced by borohydride reduction as precursors for metal hydride electrodes.** *Journal of Applied Electrochemistry.* 29, 59-63.
- NAFTZ D.L., MORRISON S.J., FULLER C.C., DAVIS J. (2002). **Sulfate reduction reactive barriers to treat acidity, cadmium, copper, nickel and zinc: Two case studies.** In: NAFTAZ DL, MORRISON SJ, FULLER CC, DAVIS J (ed) **Handbook of groundwater remediation using permeable reactive barriers – Applications to Radionuclides, Trace Metals, and Nutrients.** Academic Press (ed).California. pp. 495–520.

- NEMEROW N. L., DASGUPTA A. (1998). **Tratamiento de vertidos industriales y peligrosos**. Traducido por: Ingeniería Medioambiental. Díaz de Santos. Madrid, España. 822 p.
- NORDSTROM D.K., ALPERS C.N., PTACEK C.J., BLOWES D.W. (2000). **Negative pH and extremely acidic minewaters from Iron Mountain, California**. Environ Sci Technol. 34, 254-258.
- NURMI J. T., TRATNYEK P. G., SARATHY, V., BAER D. R., AMONETTE J. E., PECHER K., WANG C., LINEHAN J. C., MATSON D. W., PENN R. L., DRIESSEN M. D. (2005). **Characterization and properties of metallic iron nanoparticles: Spectroscopy, electrochemistry, and kinetics**. Environmental Science & Technology. 39, 1221-1230.
- PARFITT D., ROCHESTER H., In: PARFITT G.D., ROCHESTER C.H. (Eds.), **Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface**, Academic press, New York, 1983.
- PARKS G. A. (1965). **The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems** Chem. Revs. 65, 177-198.
- PEACOCK C.L., SHERMAN D.M. (2004). **Copper(II) sorption onto goethite, hematite, and lepidocrocite: A surface complexation model based on ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy**. Geochimica et Cosmochimica Acta. 69, 5141-5142.
- PONDER S., DARAB J., MALLOWK T. (2000). **Remediation of Cr(VI) and Pb (II) Aqueous Solutions Using Supported, Nanoscale Zero-valent Iron**. Environ. Sci. Technol. 34, 2564-2569.
- PONDER S. M., DARAB J. G., CAULDER D., CRAIG I., DAVIS L., NEDELSTEIN N., LUKENS W., NITSCHÉ H., RAO L., SHUH D. K., MALLOWK T.E. (2001). **Surface Chemistry and Electrochemistry of Supported Zerovalent Iron Nanoparticles in the Remediation of Aqueous Metal Contaminants**. Chem. Mater. 13, 479-486.
- POURBAIX M. (1963). **Atlas d'équilibres electrochimiques**. Paris. Gauthier-Villars. 963-644 p.
- PULS R.W., PAUL C.J., POWELL R.M. (1999). **The application of in situ permeable reactive (zero-valent iron) barrier technology for the remediation of chromate-contaminated groundwater: a field test**. Applied Geochemistry. 14, 989-1000.
- RODRIGUEZ MELLADO J.M., MARÍN GALVÍN R. (1999). **Fisicoquímica del agua**. Diaz de Santos Eds. 466 p.
- REINSCH B.C., FORSBERG B., PENN R.L., KIM C.S., LOWRY G.V. (2010). **Chemical Transformations during Aging of Zerovalent Iron Nanoparticles in the Presence of Common Groundwater Dissolved Constituent**. Environ. Sci. Technol. 44, 3455-3461.
- RAJAKOVIC V., RISTIC D. (1996). **Sorption of boric acid and borax by activated carbon impregnated with various compounds**. Carbon. 34, 769-774.

- SAHINKAYA E., FATIH M., GUNES, UCAR D., KAKSONEN A. H. (2011) **Sulfidogenic fluidized bed treatment of real acid mine drainage water**. *Bioresource Technology*. 102, 683–689.
- SCHULZE D.G., SCHWERTMANN U. (1984). **The influence of aluminium on iron oxides; X, Properties of Al-substituted goethites**. *Clay Minerals*.19, 521-539.
- SEN T. K., MAHAJAN S.P., KHILAR K.C. (2002). **Adsorption of Cu² and Ni²⁺ on iron oxide and kaolin and its importance on Ni²⁺ transport in porous media**. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 211, 91-102.
- MORAIS, C (1982) **Corrosão de aço comum em soluções aquosas neutras contendo um agente quelante**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. pp 88.
- SASAKI K., BLOWES D. W., PTACEK C.J. GOULD W. D. (2008). **Immobilization of Se(VI) in mine drainage by permeable reactive barriers: column performance**. *Applied Geochemistry*. 23, 1012-1022.
- SHELP G.S., CHESWORTH W., SPIERS G. (1995). **The amelioration of acid mine drainage by an in situ electrochemical method-I. Employing scrap iron as the sacrificial anode**. *Applied Geochemistry*. 10, 705-713.
- SCHEINOST A.C., ABEND S., PANDYA K. I., SPARKS D. L (2001). **Kinetic Controls on Cu and Pb Sorption by Ferrihydrite**. *Environ. Sci. Technol*. 35, 1090–1096.
- SCHULZE D.G. (1984). **The influence of aluminum on iron oxides. VIII. Unit-cell dimensions of Al-substituted goethites and estimation of Al from them**. *Clays and Minerals*. 32, 36-44.
- SCHWERTMANN U., CORNELL R. M. (2000). **Ferrihydrite In: Iron Oxides in the Laboratory. Preparation and characterization**. Willey, New York, p.103–110.
- SCHWERTMANN U., MURAD E. (1990). **The influence of aluminum on iron oxides: XIV. Al-substituted magnetite synthesized at ambient temperatures**. *Clays and Clay Minerals*. 38, 196-202.
- STEPHAN W. (2003). **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. Ed. Edusp. 176 p.
- SHOKES T.E., MÖLLER G. (1999). **Removal of dissolved heavy metals from acid rock drainage using iron metal**. *Environ. Sci. Technol*. 33, 282 –287.
- SUN Y-P., LI X-Q., ZHANG W-X., WANG H. P. (2007). **A method for the preparation of stable dispersion of zero-valent iron nanoparticles, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng Aspects**. 308, 60–66.
- SUN Y.-P., LI X. Q., CAO J., ZHANG W.-X., WANG H.-P. (2006). **Characterization of zero-valent iron nanoparticles**. *Adv Colloid Interface Sci*. 120, 47–56.
- TAKENO N. (2005). **Atlas of Eh-pH diagrams** Geological Survey of Japan Open File Report No.419. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology Research Center for Deep Geological Environments. 285p.

- THIRUVENKATACHARI R. **Permeable reactive barrier for groundwater remediation** (2008) *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 14 145–156
- VILLAR (1963). **Coloides**. Ligu Ed. Montevideo. Uruguay.
- WANG C., ZHANG W. (1997). **Synthesizing Nanoscale Iron Particles for Rapid and Complete Dechlorination of TCE and PCBs**. *Environ. Sci. Technol.*31, 2154-2156.
- WANG Q., SNYDER S., KIM J., CHOI H. (2009). **Aqueous ethanol modified nanoscale zerovalent iron in bromate reduction: synthesis, characterization, and reactivity**. *Environ Sci Technol.* 43, 3292–3299.
- WANG, Q., QIAN, H., YANG, Y., ZHANG, Z., NAMAN, C., & XU, X. (2010). **Reduction of hexavalent chromium by carboxymethyl cellulose-stabilized zero-valent iron nanoparticles**. *Journal of Contaminant Hydrology*, 114, 35–42.
- WILKIN R.T., MCNEIL M.S. (2003). **Laboratory evaluation of zero-valent iron to treat water impacted by acid mine drainage**. *Chemosphere* 53, 715-725.
- XU Y. ZHANG W. (2000). **Subcolloidal Fe/Ag particles for reductive dehalogenation of chlorinated benzenes**. *Ind. Eng. Chem. Res.* 39, 2238 -2244.
- XU Y., ZHAO . (2007). **Reductive immobilization of chromate in water and soil using stabilized iron nanoparticles** .*Water Research.* 41, 2101-2108.
- YAN W., HERZING A.A., KIELY C.J.; ZHANG W. (2010). **Nanoscale zero-valent iron (nZVI): Aspects of the core-shell structure and reactions with inorganic species in water**. *Journal of Contaminant Hydrology.*118, 96-104.
- ZHANG W.X. (2003) **Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview**. *Journal of Nanoparticle Research* 5: 323–332, 2003.
- ZHANG Y., CHARLET L., SCHINDLER P.W. (1992). **Adsorption of protons, Fe(II) and Al(III) on lepidocrocite** . *Colloids and Surfaces.* 63, 259-268.

APÊNDICE A: Métodos analíticos

Cálculo da área superficial: A área superficial das partículas sintetizadas foi estimada usando-se a equação mostrada a seguir:

$$s = \frac{3x2}{\rho.\phi} \quad \text{A.1}$$

Onde s é a área superficial, ρ é a densidade do ferro de 7870 Kg/ m³ e ϕ o diâmetro médio das partículas.

Definição de q_r : Para o método de avaliação da concentração iônica em função do tempo, foi definido q_r (mg / g) como a massa de cátion (mg) removido por unidade de partículas de ferro (g). O cálculo de q_r foi realizado mediante a subtração da concentração inicial (C_0) e da concentração no tempo t (C_t) de cada cátion em mg / L. Este resultado foi dividido pela concentração de partículas que foi acrescentada, em g / L. O parâmetro q_r foi chamado como capacidade de remoção e simbolizado por q_r para ser diferenciado de q_a . Por outro lado, q_a consiste na mesma definição matemática do que q_r , entretanto q_a foi chamado de densidade de adsorção. No presente trabalho aplicou-se este conceito aos ensaios de adsorção.

$$q_r = \frac{C_o - C_t}{\frac{\text{massaFe}}{\text{volume}}} \quad \text{ou} \quad \text{A.2}$$

$$q_a = \frac{C_o - C_t}{\frac{\text{massaFe}}{\text{volume}}}$$

Concentração teórica de ferro dissolvido nos sistemas contendo Al³⁺: O valor da concentração de ferro dissolvido, considerando que ele se encontre na forma de Fe²⁺ pode ser obtido a partir da equação 2.24 segundo a seguinte expressão:

$$[\text{Fe}^{2+}] = \left[\frac{[\text{Al}^{+3}]^2}{K} \right]^{1/3} \quad \text{A.3}$$

Onde: K é constante de equilíbrio da reação 2.23, como se encontra escrita é da ordem de $1,1 \cdot 10^{124}$

Constante adimensional da Isoterma de Langmuir: A constante adimensional, k_a que é definido mediante a equação A.7

$$k_a = \frac{1}{1 + k_L \cdot C_0} \quad \text{A.4}$$

Onde: C_0 é a concentração inicial do cátion em mg / L e k_L é a constante de Langmuir.

Concentração teórica de Fe^{2+} . O valor da concentração de ferro dissolvido, considerando que ele se encontre na forma de Fe^{2+} , pode ser obtido a partir da equação 2.30 e 2.31, para o níquel e o cobre respectivamente.

$$[\text{Fe}^{2+}] = K \cdot [\text{Ni}^{2+}] \quad \text{A.5}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = K \cdot [\text{Cu}^{2+}] \quad \text{A.6}$$

Determinação do parâmetro X^2 : Este parâmetro mede a diferença entre os dados experimentais e os calculados. A forma matemática desta avaliação estatística pode ser expressa como:

$$X^2 = \sum \frac{(q_{e,\text{exp}} - q_{e,\text{cal}})}{q_{e,\text{cal}}} \quad \text{A.7}$$

Nesta equação, $q_{e,\text{exp}}$ é a densidade de adsorção no equilíbrio obtida experimentalmente e $q_{e,\text{cal}}$ é a densidade de adsorção no equilíbrio calculado mediante algum modelo matemático. (BOPARAI et al., 2011)

APÊNDICE B: Isotermas de Freundlich e Langmuir

Neste Apêndice expõem-se, em forma de figuras, os dados dos ensaios de adsorção, ajustados com as isotermas de Freundlich e Langmuir

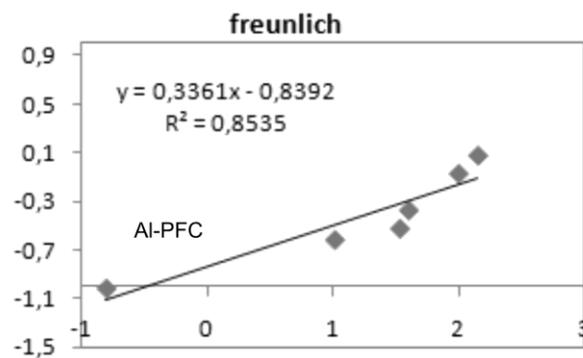


Figura B1: Isoterma de Freundlich para o sistema Al-PFC.

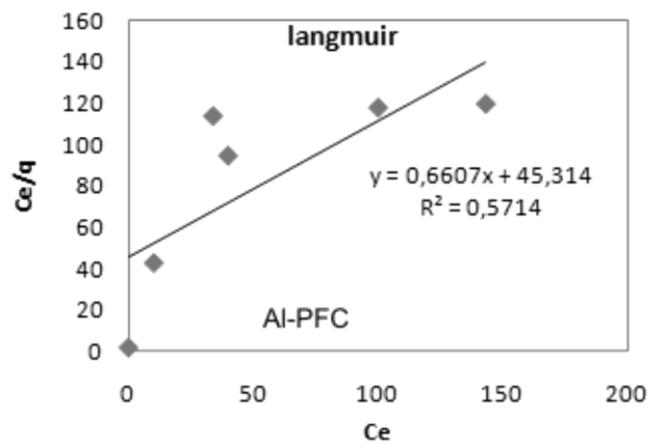


Figura B2: Isoterma de Langmuir para o sistema Al-PFC.

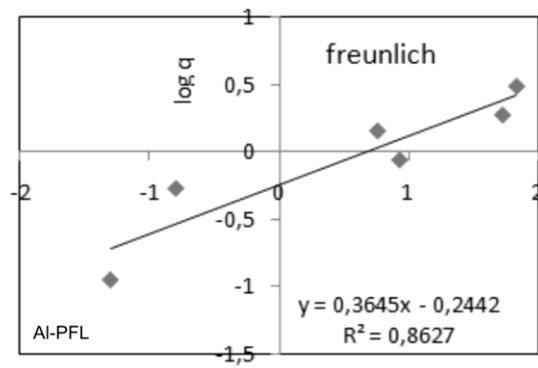


Figura B3: Isotherma de Freundlich para o sistema Al-PFL.

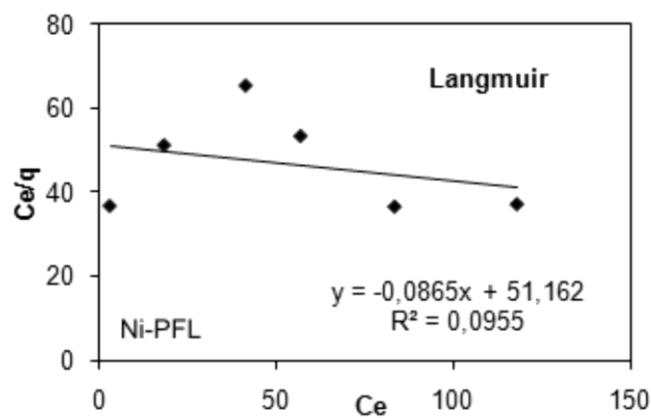


Figura B4: Isotherma de Langmuir para o sistema Al-PFL.

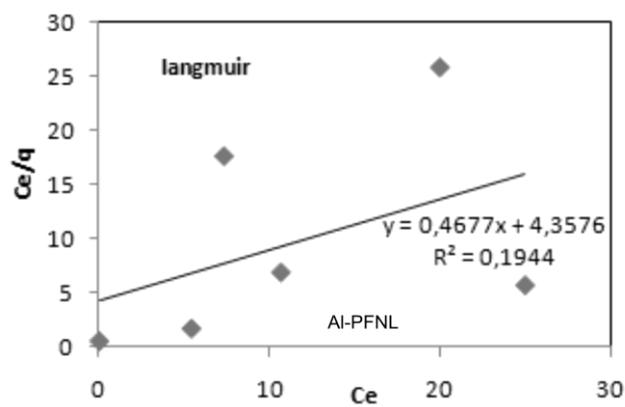


Figura B5: Isotherma de Langmuir para o sistema Al-PFNL.

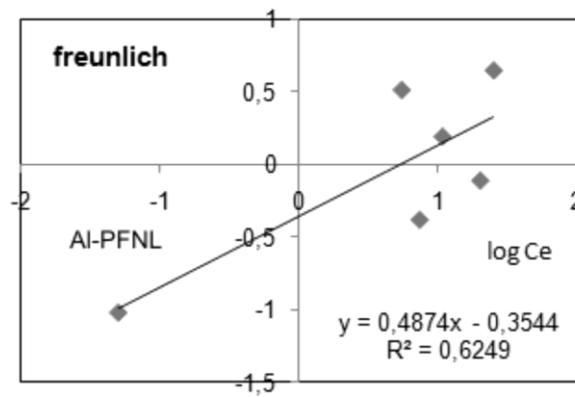


Figura B6: Isoterma de Freundlich para o sistema Al-PFNL.

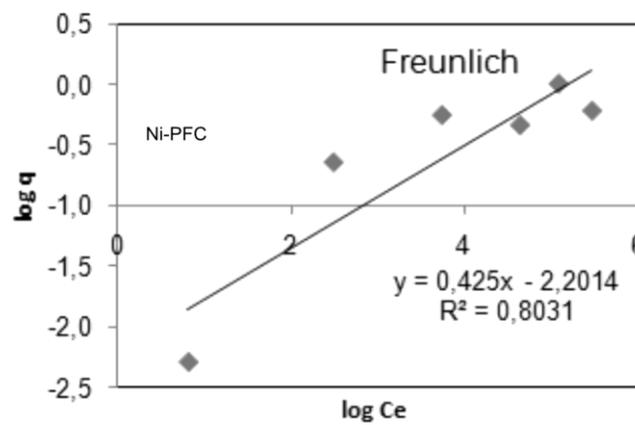


Figura B7: Isoterma de Freundlich para o sistema Ni-PFC.

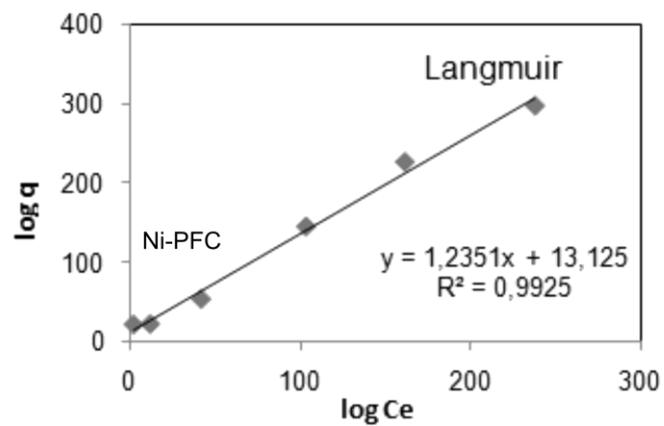


Figura B8: Isoterma de Langmuir para o sistema Ni-PFC.

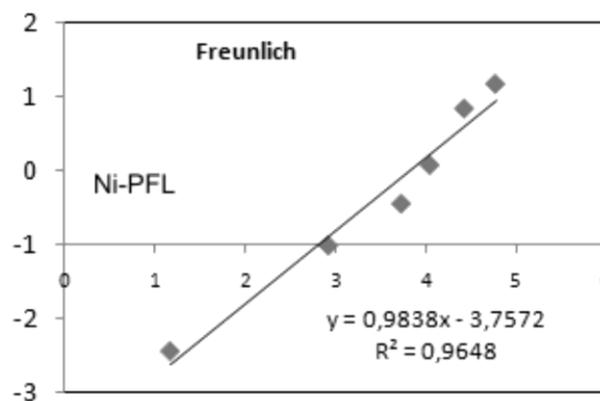


Figura B9: Isoterma de Freundlich para o sistema Ni-PFL.

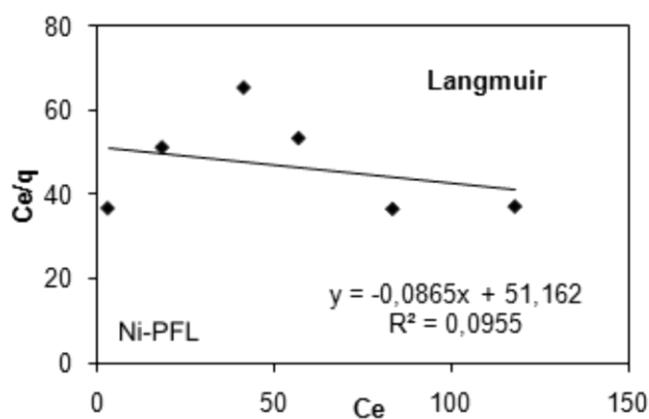


Figura B10: Isoterma de Langmuir para o sistema Ni-PFL.

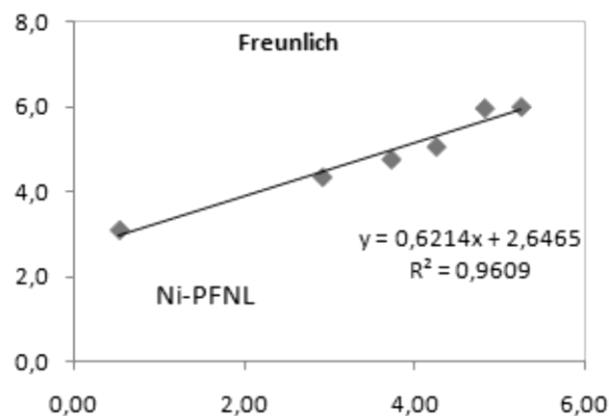


Figura B11: Isoterma de Freundlich para o sistema Ni-PFNL.

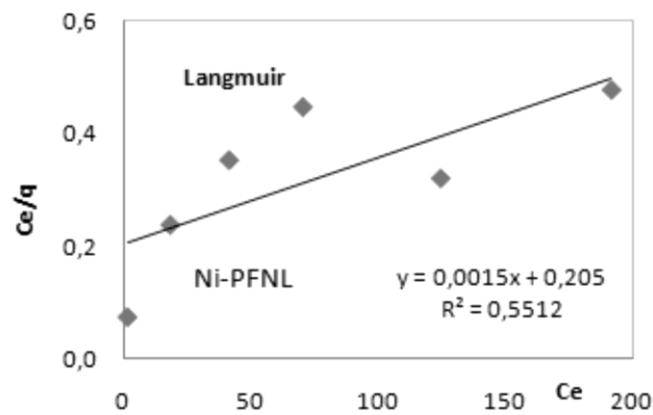


Figura B12: Isoterma de Langmuir para o sistema Ni-PFNL.

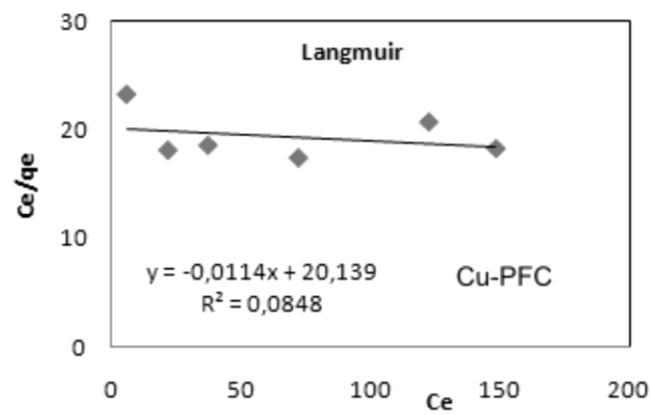


Figura B13: Isoterma de Langmuir para o sistema Cu-PFC.

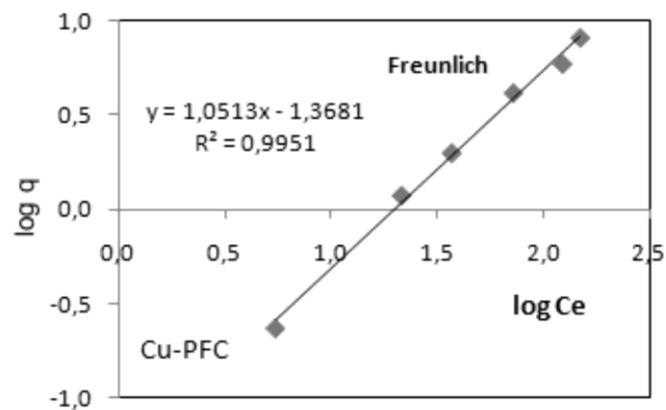


Figura B14: Isoterma de Freundlich para o sistema Cu-PFC..

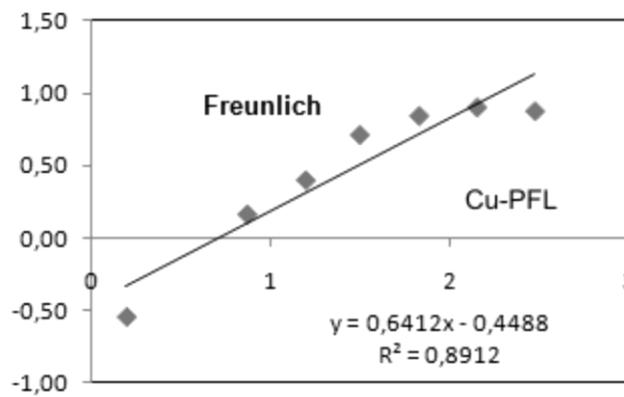


Figura B15: Isotherma de Freundlich para o sistema Cu-PFL

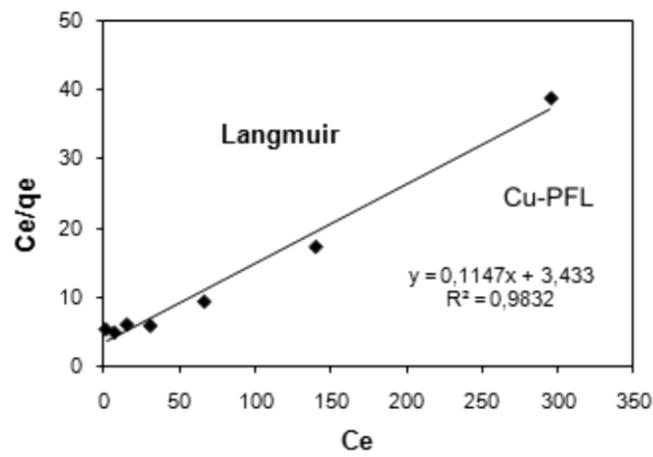


Figura B16: Isotherma de Langmuir para o sistema Cu-PFL

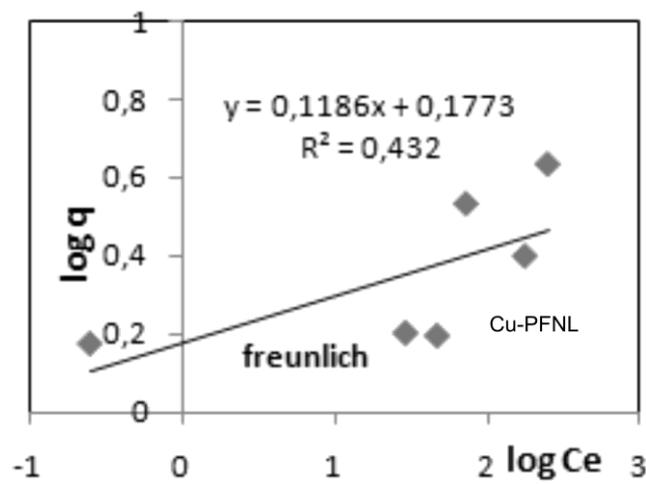


Figura B17: Isotherma de Freundlich para o sistema Cu-PFNL

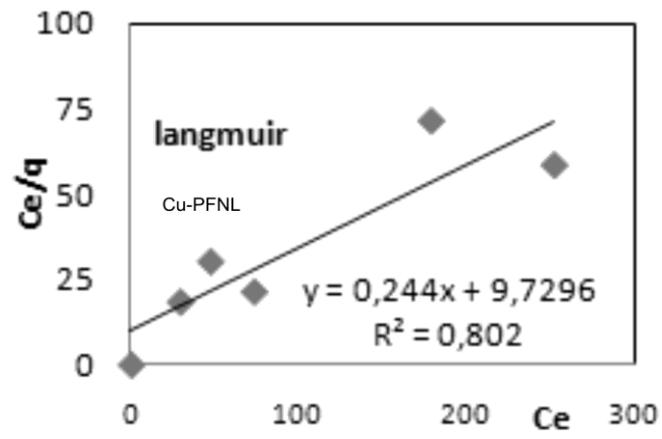


Figura B18: Isoterma de Langmuir para o sistema Cu-PFNL