

THIAGO VINÍCIUS TOLEDO

**REMOÇÃO DE Cr(VI) DE SOLUÇÕES AQUOSAS POR ADSORÇÃO EM
HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES E EM QUITOSANA QUIMICAMENTE
MODIFICADA E SUA APLICAÇÃO NO TRATAMENTO DE EFLUENTE DE
GALVANOPLASTIA**

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

**VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2014**

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

T

T649r
2014 Toledo, Thiago Vinícius, 1983-
Remoção de Cr(VI) de soluções aquosas por adsorção em
hidróxidos duplos lamelares e em quitosana quimicamente
modificada e sua aplicação no tratamento de efluente de
galvanoplastia / Thiago Vinícius Toledo. – Viçosa, MG, 2014.
xxi, 160f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui anexo.

Orientador: Carlos Roberto Bellato.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f.131-151.

1. Adsorção. 2. Troca iônica. 3. Biomoléculas - Purificação.
4. Cromo(VI). 5. Hidróxidos duplos lamelares. I. Universidade
Federal de Viçosa. Departamento de Química. Programa de
Pós-graduação em Agroquímica. II. Título.

CDD 22. ed. 664.113

THIAGO VINÍCIUS TOLEDO

**REMOÇÃO DE Cr(VI) DE SOLUÇÕES AQUOSAS POR ADSORÇÃO EM
HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES E EM QUITOSANA QUIMICAMENTE
MODIFICADA E SUA APLICAÇÃO NO TRATAMENTO DE EFLUENTE DE
GALVANOPLASTIA**

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

APROVADA: 30 de abril de 2014.



Prof. Maurício Paulo Ferreira Fontes
(Coorientador)



Prof. César Reis
(Coorientador)



Prof. Júlio Cesar José da Silva



Prof. Raphael Bragança Alves Fernandes



Prof. Carlos Roberto Bellato
(Orientador)

"Há uma força motriz mais poderosa que o vapor, a eletricidade e a energia atômica: a vontade."

Albert Einstein

Dedico esta conquista a:

Deus, que me deu vida, saúde e força para suportar todas as dificuldades e chegar até o fim...

Memória de alguém muito especial, que sempre será para mim um exemplo de vida e dignidade e que, mesmo não estando aqui, me observa e me protege - o meu vovô Joaquim Enedino Toledo (Joaquinzinho).

De forma muito especial, ao meu filho Arthur e à minha esposa Tatianne, que souberam entender minha ausência em muitos momentos e que, inúmeras vezes, me acompanharam bravamente nas viagens entre Viçosa e Governador Valadares.

Aos meus queridos pais, Fátima e Mauro, que nunca mediram esforços para que eu realizasse meus sonhos.

À minha avó Maria, à minha irmã Renata, ao meu cunhado Mauro Florencio e ao meu amado sobrinho, o pequeno Davi.

E, por fim, dedico aos meus sogros, João e Zélia, que durante todo o tempo me apoiaram e me deram abrigo.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ser o guia da minha vida;

À Universidade Federal de Viçosa, em especial ao Departamento de Química, por toda a infraestrutura concedida;

Ao professor Carlos Roberto Bellato, pela orientação deste trabalho, amizade, confiança, incentivo e por todos seus ensinamentos, que tanto contribuíram para o meu crescimento pessoal e profissional;

Aos colegas servidores do Instituto Federal de Minas Gerais – campus Governador Valadares pela amizade, torcida e colaboração;

À FAPEMIG, pelo apoio financeiro do projeto de pesquisa assim como na participação de eventos científicos;

Aos professores Maurício Paulo Ferreira Fontes e César Reis, por aceitarem o convite para serem meus coorientadores;

Aos professores Júlio Cesar José da Silva e Raphael Bragança Alves Fernandes, por aceitarem o convite para participarem da banca examinadora desta tese;

Aos amigos pós-graduandos: José Neto, Jaderson Migares, Marciano, Danilo de Castro, Lucas Gusmão, Liany, Paloma, Lorena, pela amizade e pelas boas conversas;

A todos os meus amigos e colegas de laboratório, em especial ao Carlos Henrique, à Jéssica e à Junielly, pela dedicação e ajuda durante a parte experimental desta tese;

Aos meus queridos pais, Fátima e Mauro, por dedicarem suas vidas ao objetivo maior de me ajudar a vencer nos estudos;

À minha vovó Maria, à minha irmã Renata, ao meu cunhado Mauro Florêncio e ao meu sobrinho Davi, pela torcida;

À Tatianne, pelo amor, companheirismo e por compartilhar comigo grande parte dos meus sonhos;

Ao meu filho Arthur, por me apresentar o amor mais puro e verdadeiro que pode existir;

Enfim, a todos os meus amigos e familiares, por se alegrarem com esta minha conquista.

Muito Obrigado!

BIOGRAFIA

Thiago Vinícius Toledo, filho de Mauro Joaquim Toledo e Fátima do Carmo Pereira Toledo, nasceu em Guiricema, Minas Gerais, em 23 de novembro de 1983.

Em maio de 2002 ingressou no curso de graduação em Química na Universidade Federal de Viçosa, diplomando-se como Bacharel e Licenciado em agosto de 2007.

Foi tutor nível 1 pelo Programa de Apoio às Ciências Básicas da UFV, sob a orientação da professora Dr^a. Mayura Marques Magalhães Rubinger, atuando nas disciplinas de Tutoria em Química Analítica Aplicada e Tutoria em Química Geral.

Em março de 2008 ingressou no programa de Pós-graduação em Agroquímica, área de concentração Química Analítica, em nível de mestrado, na Universidade Federal de Viçosa, MG, submetendo-se à defesa de dissertação em 12 de fevereiro de 2010.

Em março de 2010 ingressou no doutorado do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica. Em outubro do mesmo ano tomou posse e entrou em exercício no cargo de professor do ensino básico, técnico e tecnológico do quadro de pessoal permanente do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Minas Gerais (IFMG) na cidade de Governador Valadares, MG. Desde então, desdobrou-se entre as atividades de docente e de doutorando, o que envolveu exaustivas viagens semanais entre Viçosa e Governador Valadares.

Em 30 de abril de 2014 submeteu-se à defesa de tese e obteve o título de Doctor Scientiae em Agroquímica (área de concentração: Química Analítica).

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	xi
LISTA DE TABELAS.....	xv
RESUMO.....	xviii
ABSTRACT.....	xx
Introdução Geral.....	1
Revisão de Literatura	
Revisão Bibliográfica.....	4
1. Cromo e Toxicidade.....	4
1.1. Indústria de galvanoplastia.....	5
1.1.1. Descrição do processo industrial.....	5
1.1.1.1. Pré-tratamento.....	6
1.1.1.2. Tratamento.....	7
1.2. Poluição e impacto ambiental.....	8
1.3. Remoção de cromo de efluentes industriais.....	9
2. Argilas aniônicas.....	10
2. 1. Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs).....	10
2. 1. 1. Síntese e caracterização de HDLs.....	13
2. 1. 2. Efeito de memória.....	14
3. Quitosana.....	15
3.1. Quitosana como adsorvente.....	17
3.2. Modificação da quitosana.....	19
3.3. Reticulação da quitosana.....	22
4. Adsorção.....	24
4.1. Isoterma de Langmuir.....	25
4.2. Isoterma de Freundlich.....	25
5. Espectroscopia de Absorção Atômica de Chama.....	26
5.1. Instrumentação.....	27
6. Qualificação e justificativas do problema a ser abordado.....	28

CAPÍTULO I - REMOÇÃO DE CROMO (VI) DE SOLUÇÕES AQUOSAS UTILIZANDO O COMPÓSITO MAGNÉTICO CALCINADO HIDROTALCITA-ÓXIDO DE FERRO: ESTUDO CINÉTICO E DE EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO

Resumo.....	31
Abstract.....	31
1. Introdução.....	32
2. Parte experimental.....	34
2.1. Síntese da hidrotalcita (HT) e da hidrotalcita-óxido de ferro calcinada (HT-Fe 500).....	34
2.2. Caracterização dos materiais.....	35
2.3. Experimentos de adsorção.....	35
3. Resultados e discussão.....	37
3.1. Caracterização dos materiais.....	37
3.2. Efeito do pH inicial.....	42
3.3. Isotermas de adsorção.....	44
3.4. Cinética de adsorção.....	47
3.5. Termodinâmica de adsorção.....	51
3.6. Aplicação em efluente de galvanoplastia.....	53
4. Conclusões.....	54

CAPÍTULO II - REMOÇÃO DE CROMO (VI) DE SOLUÇÕES AQUOSAS E DE EFLUENTE DE GALVANOPLASTIA POR ADSORÇÃO EM HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES INTERCALADOS COM CLORETO: INVESTIGAÇÃO CINÉTICA E DE EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO

Resumo.....	55
Abstract.....	56
1. Introdução.....	56
2. Materiais e métodos.....	58
2.1. Materiais e reagentes.....	58
2.2. Metodologia.....	59
2.2.1. Síntese dos hidróxidos duplos lamelares.....	59
2.2.2. Caracterização dos hidróxidos duplos lamelares.....	60

2.2.3. Experimento de adsorção de Cr(VI) pelos HDLs.....	60
2.2.4. Experimentos de adsorção de Cr(VI) com os HDLs Ni-Al- Cl, Mg-Al-Cl e Co-Al-Cl.....	61
2.2.4.1. Efeito do pH	61
2.2.4.2. Cinética de adsorção.....	61
2.2.4.3. Isotermas de adsorção.....	61
2.2.4.4. Efeito da competição de ânions.....	62
2.2.4.5. Dessorção de Cr(VI).....	62
2.2.4.6. Aplicação em efluente industrial.....	63
3. Resultados e discussão.....	63
3.1. Escolha dos HDLs que apresentam maiores eficiências na remoção de Cr(VI).....	63
3.2. Caracterização dos hidróxidos duplos lamelares.....	66
3.3. Efeito do pH inicial.....	68
3.4. Cinética de adsorção.....	69
3.5. Isotermas de adsorção.....	73
3.6. Termodinâmica de adsorção.....	76
3.7. Efeito da interferência dos íons cloreto, iodeto, nitrato, carbonato, sulfato, selenato e fosfato na capacidade de adsorção de Cr(VI).....	78
3.8. Dessorção de Cr(VI).....	79
3.9. Aplicação em efluente de processos de galvanoplastia.....	80
4. Conclusões.....	82
CAPÍTULO III - REMOÇÃO DE CROMO(VI) DE SOLUÇÕES AQUOSAS POR ADSORÇÃO EM PARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE QUITOSANA MODIFICADAS COM ETILENODIAMINA E FE(III): ESTUDOS EM BATELADA E COLUNA	
Resumo.....	83
Abstract.....	83
1. Introdução.....	84
2. Materiais e reagentes.....	87
3. Parte experimental.....	87
3.1. Preparação do óxido de ferro com propriedades magnéticas.....	87
3.2. Preparação das MPCh-EDA-FeCL.....	88
3.3. Caracterização das MPCh-EDA-FeCL.....	90

3.4. Experimentos de adsorção em batelada.....	91
3.4.1. Estudo de adsorção de Cr(VI) por diferentes materiais de quitosana.....	91
3.4.2. Efeito do pH inicial.....	91
3.4.3. Efeito da dosagem do adsorvente.....	92
3.4.4. Cinética de adsorção.....	92
3.4.5. Isotermas de adsorção.....	92
3.4.6. Termodinâmica de adsorção.....	93
3.4.7. Efeito da competição de ânions.....	93
3.4.8. Dessorção.....	94
3.4.9. Aplicação em efluente industrial de processos de galvanoplastia.....	94
3.5. Experimentos de adsorção em coluna de leito fixo.....	95
3.5.1. Análise dos dados da coluna.....	95
3.5.2. Modelagem das curvas de ruptura.....	97
3.5.2.1. Modelo de Bohart-Adams.....	97
3.5.2.2. Modelo Thomas.....	98
4. Resultados e discussão.....	99
4.1. Caracterização das MPCh-EDA-FeCL.....	99
4.2. Estudo de adsorção de Cr(VI) por diferentes materiais de quitosana.....	103
4.3. Efeito do pH inicial.....	104
4.4. Efeito da dosagem do adsorvente.....	106
4.5. Cinética de adsorção.....	107
4.6. Isotermas de adsorção.....	112
4.7. Efeito da competição de ânions.....	116
4.8. Dessorção de Cr(VI).....	117
4.9. Aplicação em efluente industrial de processos de galvanoplastia..	119
4.10. Experimentos de adsorção em coluna de leito fixo.....	120
5. Conclusões.....	127
Conclusões Gerais.....	129
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	131
Anexo 1.....	152

LISTA DE FIGURAS

INTRODUÇÃO GERAL E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Figura 1. Pontos de geração de poluentes em processo típico de galvanoplastia.	6
Figura 2. Ilustração do princípio de um processo de eletrodeposição.....	7
Figura 3. Representação esquemática da estrutura de um HDL e da unidade octaédrica que o compõe.....	13
Figura 4. Estrutura da Quitina (a) e Celulose (b).....	15
Figura 5. Estrutura da Quitosana.....	17
Figura 6. Diagrama esquemático dos principais componentes de um FAAS.....	27

CAPÍTULO I - REMOÇÃO DE CROMO (VI) DE SOLUÇÕES AQUOSAS UTILIZANDO O COMPÓSITO MAGNÉTICO CALCINADO HIDROTALCITA-ÓXIDO DE FERRO: ESTUDO CINÉTICO E DE EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO

Figura 1. Difractogramas de raios-X: hidrotalcita, HT (A), hidrotalcita-óxido de ferro (HT-Fe) (B), hidrotalcita-óxido de ferro calcinada a 500 °C (HT-Fe 500) (C) e hidrotalcita-óxido de ferro reidratado em solução de Cr(VI) (HT-Fe 500-Cr(VI)) (D). (Gt = goethita e Mh = maghemita).....	39
Figura 2. Comportamento do compósito HT-Fe 500 na presença (A) e na ausência (B) de um imã de 0,3T.....	39
Figura 3. Micrografias com escala de 10 µm e ampliação de 4.000 vezes da HT (A), do compósito HT-Fe (B), do compósito HT-Fe 500 (C) e do compósito HT-Fe 500-Cr(VI) (D).....	40

Figura 4. Espectros de infravermelho para HT-Fe 500 (A), HT-Fe (B) e HT-Fe 500-Cr(VI) (C).....	42
Figura 5. Avaliação do pH na adsorção de Cr(VI) pelo compósito HT-Fe 500.....	42
Figura 6. Efeito do tempo de contato na adsorção de Cr(VI) pelo compósito HT-Fe 500 para concentrações iniciais de 75 (●), 100 (▲) e 200 mg L ⁻¹	50
 CAPÍTULO II - REMOÇÃO DE CROMO (VI) DE SOLUÇÕES AQUOSAS E DE EFLUENTE DE GALVANOPLASTIA POR ADSORÇÃO EM HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES INTERCALADOS COM CLORETO: INVESTIGAÇÃO CINÉTICA E DE EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO	
Figura 1. Avaliação da eficiência de hidróxidos duplos lamelares na adsorção de Cr(VI).....	64
Figura 2. Difrátogramas de raios X para os HDLs Ni-Al-Cl, Mg-Al-Cl e Co-Al-Cl...	67
Figura 3. Espectros de infravermelho para os HDLs de Ni-Al-Cl, Mg-Al-Cl e Co-Al-Cl.....	68
Figura 4. Efeito do pH na adsorção de Cr(VI) pelos HDLs Ni-Al-Cl, Mg-Al-Cl e Co-Al-Cl. Condições: Concentração inicial de Cr(VI): 75 mg L ⁻¹ ; tempo de contato: 24 h; dosagem: 2,5 g L ⁻¹	68
Figura 5. Efeito da adição equimolar de alguns ânions na remoção de Cr(VI) pelos HDLs Ni-Al-Cl, Mg-Al-Cl e Co-Al-Cl. Condições experimentais: 75,0 mg L ⁻¹ , pH = 7,0.....	79
Figura 6. Eficiência de regeneração dos HDLs Ni-Al-Cl, Mg-Al-Cl e Co-Al-Cl por três ciclos consecutivos de adsorção/dessorção.....	80
Figura 7. Isotermas de Langmuir para a remoção de Cr(VI) pelos HDLs Ni-Al-Cl,	

Mg-Al-Cl e Co-Al-Cl realizadas diretamente em efluente de galvanoplastia. Condições experimentais: 25 °C, pH = 7,0..... 81

CAPÍTULO III - REMOÇÃO DE CROMO(VI) DE SOLUÇÕES AQUOSAS POR ADSORÇÃO EM PARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE QUITOSANA MODIFICADAS COM ETILENODIAMINA E FE(III): ESTUDOS EM BATELADA E COLUNA

- Figura 1.** Esquema do preparo das MPCh-EDA-FeCL e da adsorção do Cr(VI): (Etapa 1) mecanismo esperado de reticulação e do enxerto da epícloridrina na quitosana; (Etapa 2) mecanismo para a reação da etilenodiamina; (Etapa 3) mecanismo para a complexação do Fe(III) e (Etapa 4) mecanismo de adsorção do Cr(VI)..... 90
- Figura 2.** Espectros de infravermelho obtidos para quitosana pura (A), MPCh-EDA-FeCL antes da adsorção de Cr(VI) (B) e MPCh-EDA-FeCL após adsorção de Cr(VI) (C)..... 99
- Figura 3.** Micrografias de varredura eletrônica com escala de 10 µm e ampliação de 5.000 vezes obtidas para a quitosana (A), partículas magnéticas de quitosana (MPCh-EDACL) (B) e MPCh-EDA-FeCL (C)..... 101
- Figura 4.** Difrátogramas de raios-X: quitosana pura (A), óxido de ferro com propriedades magnéticas (B), partículas magnéticas de quitosana (C), MPCh-EDA-FeCL..... 102
- Figure 5.** Avaliação da eficiência de adsorção de Cr(VI) por diferentes materiais.. 103
- Figura 6.** Efeito do pH inicial da solução na adsorção de Cr(VI) pelas MPCh-EDA-FeCL..... 104
- Figura 7.** Efeito da dosagem das MPCh-EDA-FeCL na adsorção de Cr(VI)..... 106
- Figura 8.** Efeito do tempo de contato na adsorção de Cr(VI) pelas MPCh-EDA-FeCL para as concentrações iniciais de 100 (■), 150 (●) e 200 mg L⁻¹(▲) do

adsorvato..... 107

Figura 9. Efeito da competição dos ânions cloreto, iodeto, nitrato, sulfato, selenito e fosfato na adsorção de Cr(VI) pelas MPCh-EDA-FeCL..... 117

Figura 10. Curvas de ruptura para uma concentração inicial de 100 mg L^{-1} de Cr(VI), em $\text{pH} = 7$, para diferentes colunas (alturas de 2, 3, 4 e 5 cm) preenchidas com as MPCh-EDA-FeCL..... 122

LISTA DE TABELAS

INTRODUÇÃO GERAL E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Tabela 1. Combinação de cátions que podem ser utilizados na síntese de HDLs.....	12
---	----

CAPÍTULO I - REMOÇÃO DE CROMO (VI) DE SOLUÇÕES AQUOSAS UTILIZANDO O COMPÓSITO MAGNÉTICO CALCINADO HIDROTALCITA-ÓXIDO DE FERRO: ESTUDO CINÉTICO E DE EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO

Tabela 1. Parâmetros calculados a partir dos modelos de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich para a adsorção de Cr(VI) pela hidrotalcita-óxido de ferro calcinada (HT-Fe 500).....	46
---	----

Tabela 2. Parâmetros cinéticos para a adsorção de Cr(VI) pelo compósito calcinado hidrotalcita-óxido de ferro calcinado (HT-Fe 500) (T = 298 K).....	49
---	----

Tabela 3. Parâmetros termodinâmicos da adsorção de Cr(VI) pelo compósito calcinado HT-Fe 500.....	52
--	----

Tabela 4. Parâmetros das isotermas de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich para a adsorção e remoção de Cr(VI) de efluente de processos de galvanoplastia pelo compósito HT-Fe 500.....	53
--	----

CAPÍTULO II - REMOÇÃO DE CROMO (VI) DE SOLUÇÕES AQUOSAS E DE EFLUENTE DE GALVANOPLASTIA POR ADSORÇÃO EM HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES INTERCALADOS COM CLORETO: INVESTIGAÇÃO CINÉTICA E DE EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO

Tabela 1. Parâmetros cinéticos para a adsorção de Cr(VI) pelos HDLs Ni-Al-Cl, Mg-Al-Cl e Co-Al-Cl.....	71
---	----

Tabela 2. Parâmetros das isothermas de Langmuir e Freundlich para a adsorção de Cr(VI) pelos HDL Ni-Al-Cl, Mg-Al-Cl e Co-Al-Cl.....	75
--	----

Tabela 3. Parâmetros termodinâmicos da adsorção de Cr(VI) pelos HDLs Ni-Al-Cl, Mg-Al-Cl e Co-Al-Cl.....	77
--	----

Tabela 4. Parâmetros da isoterma de Langmuir para a adsorção e remoção de Cr(VI) de efluente de processos de galvanoplastia pelos HDLs Ni-Al-Cl, Mg-Al-Cl e Co-Al-Cl.....	81
--	----

CAPÍTULO III - REMOÇÃO DE CROMO(VI) DE SOLUÇÕES AQUOSAS POR ADSORÇÃO EM PARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE QUITOSANA MODIFICADAS COM ETILENODIAMINA E FE(III): ESTUDOS EM BATELADA E COLUNA

Tabela 1. Parâmetros cinéticos para a adsorção de Cr(VI) pelas MPCh-EDA-FeCL.....	110
--	-----

Tabela 2. Parâmetros das isothermas de Langmuir e Freundlich para a adsorção de Cr(VI) pelas MPCh-EDA-FeCL.....	114
--	-----

Tabela 3. Parâmetros termodinâmicos da adsorção de Cr(VI) por MPCh-EDA-FeCL em diferentes temperaturas.....	116
--	-----

Tabela 4. Razão de dessorção para íons Cr(VI) para diferentes concentrações de NaOH.....	118
---	-----

Tabela 5. Parâmetros das isothermas de Langmuir e Freundlich para a adsorção de Cr(VI) de efluente de processos de galvanoplastia pelas MPCh-EDA-FeCL a 25 °C.....	119
---	-----

Tabela 6. Resultados e parâmetros obtidos na adsorção de íons Cr(VI) para as colunas de leito fixo empacotadas com as MPCh-EDA-FeCL.....	124
---	-----

Tabela 7. Parâmetros dos modelos de Bohart-Adams e Thomas em diferentes condições de fluxo e altura obtidos para a adsorção de Cr(VI) em colunas de leito fixo empacotadas com MPCh-EDA-FeCL.....	126
--	-----

RESUMO

TOLEDO, Thiago Vinícius, D. Sc., Universidade Federal de Viçosa, abril de 2014. **Remoção de Cr(VI) de soluções aquosas por adsorção em hidróxidos duplos lamelares e em quitosana quimicamente modificada e suas aplicações em efluentes de galvanoplastia.** Orientador: Carlos Roberto Bellato. Coorientadores: Maurício Paulo Ferreira Fontes e César Reis.

Neste trabalho, a hidrotalcita, um hidróxido duplo lamelar, teve suas propriedades de troca iônica combinadas com as propriedades magnéticas do óxido de ferro para produzir um adsorvente magnético, o HT-Fe 500. Este compósito magnético pode ser utilizado para a remoção de contaminantes aniônicos de águas e em seguida removido do meio por um simples processo magnético. A remoção de cromo(VI) de soluções aquosas foi avaliada através de experimentos de adsorção pelo método da batelada. A capacidade de adsorção, obtida a partir do modelo de Langmuir-Freundlich se mostrou dependente da temperatura e teve valores estimados em 25,93 e 48,31 mg g⁻¹, respectivamente, para as temperaturas de 25 e 30 °C. Resultados foram satisfatórios quando se empregou este adsorvente para a remoção de Cr(VI) de efluentes gerados em processos de galvanoplastia. A adsorção de Cr(VI) por hidróxidos duplos lamelares (HDLs) contendo os cátions metálicos Mg(II)/Al(III), Mg(II)/Fe(III), Co(II)/Al(III), Co(II)/Fe(III), Ni(II)/Al(III), Ni(II)/Fe(III), Zn(II)/Al(III) e Zn(II)/Fe(III) também foi investigada. Para todos estes HDLs variou-se o tipo de ânion interlamelar (CO₃²⁻ e Cl⁻). Para os materiais contendo CO₃²⁻ promoveu-se a calcinação, a fim de avaliar a variação na eficiência de adsorção pelo efeito da temperatura. Após estudo preliminar de adsorção de Cr(VI) pelos materiais sintetizados, o grupo dos HDLs contendo o cloreto como ânion interlamelar foi o que apresentou maior eficiência de adsorção. Assim, os HDLs Ni-Al-Cl, Mg-Al-Cl e Co-Al-Cl foram selecionados para os estudos posteriores. Para estes HDLs, o modelo cinético de pseudo-segunda ordem se ajustou aos dados experimentais da adsorção de Cr(VI) indicando quimiossorção. No equilíbrio, o modelo de Langmuir se ajustou aos dados experimentais de adsorção, comprovando que a adsorção ocorre em monocamada. As capacidades de adsorção previstas por este modelo (25 a 45 °C) para os três HDLs ficaram entre 39,49 e 67,39 mg g⁻¹. Os parâmetros termodinâmicos foram determinados e indicaram a natureza espontânea, exotérmica e química da adsorção. Ainda neste estudo, a adsorção de Cr(VI)

por partículas magnéticas de quitosana modificadas com etilenodiamina e Fe^{3+} (MPCh-EDA-FeCL) foi também estudada pelos métodos da batelada e de coluna de leito fixo. De acordo com o modelo de Langmuir, a capacidade máxima de adsorção obtida ficou entre 78,43 e 59,07 mg g^{-1} . Foram determinados os parâmetros termodinâmicos ($-14,22 < \Delta G^\circ < -12,50 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H^\circ = -39,85 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $\Delta S^\circ = -0,086 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) que indicaram a natureza espontânea, exotérmica e química de adsorção. No estudo da coluna de leito fixo, a capacidade máxima de adsorção das colunas foi maior do que 52,27 mg g^{-1} . Os resultados foram satisfatórios quando se empregou os adsorventes na remoção de Cr(VI) de efluente de processos de galvanoplastia.

ABSTRACT

TOLEDO, Thiago Vinícius, D. Sc., Universidade Federal de Viçosa, April, 2014. **Removal of Cr (VI) from aqueous solutions by adsorption on layered double hydroxides and chemically modified chitosan and their applications in electroplating effluent.** Adviser: Carlos Roberto Bellato. Co-advisers: Maurício Paulo Ferreira Fontes and César Reis.

In this work, hydrotalcite, a layered double hydroxide, had its ion exchange properties combined with the magnetic properties of iron oxide to produce a magnetic adsorbent, HT-Fe 500. These magnetic composites can be used as adsorbents for anionic contaminants in water and subsequently removed from the medium by a simple magnetic process. Removal of chromium(VI) from aqueous solutions using HT-Fe 500 was achieved using batch adsorption experiments. The adsorption capacity, calculated with the Langmuir-Freundlich model showed to be dependent on temperature, reaching values of 25.93 and 48.31 mg g⁻¹, respectively, for temperature values of 25 and 30 °C. Results were satisfactory when employing the adsorbent for removal of Cr(VI) from an effluent generated by electroplating processes. Adsorption of Cr(VI) by layered double hydroxides (LDHs) containing the metal cations Mg(II)/Al(III), Mg(II)/Fe(III), Co(II)/Al(III), Co(II)/Fe(III), Ni(II)/Al(III), Ni(II)/Fe(III), Zn(II)/Al(III) and Zn(II)/Fe(III) also was investigated in this study. For these LDHs the interlayer anion was varied (CO₃²⁻ and Cl⁻). Materials containing CO₃²⁻ were submitted to calcination for evaluating the increase in adsorption efficiency by the memory effect. After preliminary study of adsorption of Cr (VI) by the synthesized materials, the group of HDLs containing chloride as the interlayer anion showed the highest adsorption efficiency. Thus, the Ni-Al LDH-Cl, Mg-Al-Cl and Co-Al-Cl were selected for further studies. For these HDLs, the experimental data of the adsorption of Cr (VI) were adjusted to the kinetic model of pseudo-second order, indicating chemisorption. At equilibrium, the experimental data fitted the Langmuir model, proving that the adsorption occurs in monolayer. The adsorption capacities provided by this model (25 to 45 ° C) for three HDLs were between 39.49 and 67.39 mg g⁻¹. The thermodynamic parameters were determined and indicated spontaneous and exothermic chemical nature of adsorption. In this study, the adsorption of Cr(VI) by magnetic chitosan particles modified with ethylenediamine and Fe³⁺ (MCP-EDA-Fe(III)) also was studied by

the batch and fixed bed column methods. According to the Langmuir model, the maximum adsorption capacity was between 78.43 and 59.07 mg g⁻¹. The thermodynamic parameters were determined ($-14.22 < \Delta G^\circ < -12.50$ kJ mol⁻¹, $\Delta H^\circ = -39.85$ kJ mol⁻¹ and $\Delta S^\circ = -0.086$ kJ mol⁻¹K⁻¹) indicated the spontaneous, exothermic and chemical nature of adsorption. In study of the fixed bed column, the maximum adsorption capacities of the columns were greater than 52.27 mg g⁻¹. The results were satisfactory when it was used adsorbents for the removal of Cr (VI) effluent electroplating process.

1. Introdução Geral

O ambiente aquático natural, além de ser um dos mais importantes fatores da preservação da vida em vias de se tornar escasso no mundo, está sendo contaminado com o despejo de rejeitos industriais e urbanos e várias outras atividades humanas. Visando o controle da qualidade de ambientes aquáticos, limites de concentração de elementos químicos, considerados tóxicos, foram estabelecidos para as águas superficiais brasileiras, baseados no tipo de ambiente e destino da água de acordo com a resolução CONAMA 357/2005.

Dentre as várias formas de contaminação do meio ambiente resultante das diversas atividades industriais e agrícolas, a contaminação da água com metais pesados tem sido uma das que tem trazido maior preocupação aos pesquisadores e órgãos governamentais envolvidos no controle de poluição (PEREIRA e FREIRE, 2005). Tal contaminação tem se tornado um problema crescente ao meio ambiente e à saúde das pessoas em função da alta toxicidade e não biodegradabilidade destas espécies, mesmo em baixas concentrações (BARONI *et al.*, 2005).

Dentre estes metais pesados, destacam-se os íons de cromo, elemento que pode ser encontrado em rochas, animais, plantas, solo, poeira e gás vulcânicos e que podem apresentar diferentes estados de oxidação, sendo as formas trivalente (Cr(III)) e hexavalente (Cr(VI)) as mais encontradas na natureza e, conseqüentemente, as mais presentes em efluentes aquáticos (ATSDR, 1998; BARONI *et al.*, 2005).

As espécies do Cr(III) são relativamente estáveis e têm baixa solubilidade e mobilidade nos solos e nas áreas aquíferas (NIES, 1999; GENG *et al.*, 2009). O Cr(III) é um micronutriente essencial a animais e plantas; em mamíferos participa do metabolismo da glicose, dos lipídeos e proteínas (KRISHNA *et al.*, 2004; RAMNANI e SABHARWAL, 2006), sendo que sua função está relacionada com o mecanismo de ação da insulina (FELCMAN, 2001; FERREIRA, 2002). A quantidade recomendada de cromo a ser consumida diariamente é de 50-200 µg e a falta desse elemento na alimentação pode causar sérias complicações na saúde, como diabetes e

problemas cardiovasculares (FERREIRA, 2002). Entretanto, em concentrações elevadas, pode oxidar a Cr(VI) em soluções alcalinas e afetar a saúde humana (BARONI *et al.*, 2005). O corpo tem diversos sistemas para reduzir o cromo (VI) ao cromo (III). Esta desintoxicação do cromo (VI) conduz aos níveis aumentados do cromo (III) (ATSDR, 1998).

Devido a sua elevada solubilidade, o Cr (VI), quando comparado ao Cr(III), é muito tóxico aos organismos vivos mesmo em baixas concentrações, apresentando potencial carcinogênico, propriedades mutagênicas e teratogênicas em sistemas biológicos (SELVARAJ *et al.*, 2003; RAMNANI e SABHARWAL, 2006; WAN NGAH *et al.*, 2006; GENG *et al.*, 2009).

O cromo (VI) raramente ocorre naturalmente e geralmente tem origem antropogênica. As principais fontes que contribuem para a poluição de água por este elemento são processos de revestimento de metal, principalmente em operações de galvanização, processo que deposita um revestimento do cromo em uma matéria-prima conferindo um revestimento de superfície decorativo, ou a revestimento funcional com dureza elevada e propriedades de resistência ao desgaste (ALVAREZ-AYUSO e NUGTEREN, 2005).

Outras fontes de contaminação de Cr(VI) são os curtumes, as fábricas de tintas, de cimento, as centrais energéticas nucleares, as indústrias têxteis, entre outros (RAMNANI e SABHARWAL, 2006; RENGARAJ *et al.*, 2001; WAN NGAH *et al.*, 2006).

De acordo com o CONAMA, 2005 os níveis máximos permissíveis de cromo em águas residuárias é 0,05 mg L⁻¹. Assim para cumprir as exigências ambientais e preservação da qualidade da água é essencial o tratamento de águas contaminadas por este metal antes de seu descarte.

Há diversos métodos de tratamento de efluentes para a remoção de metais pesados, tais como troca iônica, ultrafiltração, processo de membrana (osmose reversa e eletrodialise), precipitação, redução, adsorção, etc. Entre estes, a adsorção tem sido considerada como um dos mais efetivos e largamente utilizados (NGAH *et al.*, 2002; BARONI *et al.*, 2005). A grande vantagem da adsorção sobre as outras formas de tratamento é a baixa geração de resíduos, fácil recuperação dos metais e a possibilidade de reutilização do adsorvente (SPINELLI *et al.*, 2005).

Diversos tipos de materiais porosos, como carvões ativados e argilas aniônicas, têm recebido atenção como potenciais adsorventes de metais e semi-metais. Eles destacam-se por representarem uma classe dos ecomateriais, capazes de substituir outros materiais de impacto ambiental negativo ou com aplicações voltadas para despoluição, tratamento de resíduos ou estabilização dos mesmos em fases sólidas (FERREIRA *et al.*, 2007).

Diante do exposto, o objetivo geral deste trabalho é preparar e avaliar a eficiência de Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) calcinados e não calcinados e dos adsorventes obtidos a partir da modificação química da quitosana com etilenodiamina e Fe(III) (MPCh-EDA-FeCL) na adsorção e dessorção de cromo (Cr(VI)), visando a sua remoção de soluções aquosas e de efluentes líquidos de galvanoplastia, coletadas na região do município de Ubá – MG.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1. Cromo e Toxicidade

As propriedades tóxicas dos íons Cr(VI) são provocadas pela possibilidade da livre difusão nas membranas celulares e pelo forte potencial oxidativo. O impacto toxicológico do Cr(VI) é originado do alto poder oxidante do mesmo, bem como a partir da formação de radicais livres durante a redução do Cr(VI) para Cr(III) ocorrendo dentro da célula. O Cr(III) formado na célula em uma concentração significativa pode causar posteriormente efeitos adversos, devido à sua alta capacidade de coordenar com vários compostos orgânicos resultando na inibição de alguns sistemas metais-enzimas (KOTAS e STASICKA, 2000; SILVA e EIRAS, 2006).

O Cr(VI) exerce efeitos tóxicos nos sistemas biológicos. Isto foi encontrado na exposição ocupacional para compostos de cromo hexavalente conduzido por uma variedade de problemas clínicos diagnosticados (GAD, 1989; LEE *et al.*, 1989; SILVA e EIRAS, 2006).

A população é exposta ao cromo, geralmente Cr(III), ingerindo alimentos, bebendo água, e inalando ar que contenha este elemento químico. A ingestão diária média do cromo pelo ar, água e alimento são estimados de ser menores que 0,2 a 0,4 e 2,0 a 60 µg, respectivamente (ATSDR, 1998).

O cromo (VI) é muito mais tóxico do que o cromo (III), para exposições agudas e crônicas (ATSDR, 1998; USEPA, 1998). Outros efeitos notáveis da exposição de inalação aguda às concentrações muito elevadas do cromo (VI) incluem tosse, respiração curta, efeitos gastrointestinais e neurológicos, quando da exposição cutânea causa queimaduras nos seres humanos (ATSDR, 1998; USEPA, 1998; WHO, 1998).

A exposição humana crônica aos altos níveis de cromo (VI) pela inalação ou a exposição oral podem produzir efeitos no fígado, no rim, no sistema gastrointestinal, nos sistemas imunológicos, e possivelmente no sangue (ATSDR, 1998; USEPA, 1998; WHO, 1998).

A exposição cutânea ao cromo (VI) pode causar alergias, dermatite, sensibilidade e ulceração, necrose e corrosão dermal (ATSDR, 1998; USEPA, 1998; WHO, 1998; GAD, 1989; LEE *et al.*, 1989; SILVA e EIRAS, 2006).

1.1. Indústria de galvanoplastia

A galvanoplastia é um ramo da indústria metal-mecânica relacionado à proteção superficial de determinadas peças metálicas, poliméricas ou cerâmicas por meio de processos químicos ou eletrolíticos. Este processo consiste na deposição de uma fina camada metálica na superfície do material. O emprego da deposição metálica tem como finalidade aumentar a durabilidade, proteger contra corrosão, proporcionar o embelezamento da peça original, assim como melhorar as propriedades superficiais quanto a resistência, espessura, condutividade, lubrificação, capacidade de estampar, etc. (BOSCO *et al.*, 2003; PASQUALINI, 2004; TOCCHETTO *et al.*, 2006; PEREIRA, 2008).

A galvanoplastia tem aplicação em diversos setores, tais como: indústria automotiva, indústria de bijuterias, construção civil, indústria de utensílios domésticos, indústria de informática, indústria de telefonia e recuperação de objetos decorativos (SESI, 2007; PEREIRA, 2008).

1.1.1. Descrição do processo industrial

De forma geral, as indústrias de galvanoplastia utilizam grandes volumes de água em seus processos, pois para cada tipo de acabamento existe uma sequência de tratamento, que necessita de águas de lavagem após a imersão das peças nos banhos, produzindo efluentes líquidos com características diversas, conforme mostrado na Figura 1 (BRESAOLA JR., 2005).

Um processo de galvanização bem sucedido depende, em grande parte, da preparação da superfície metálica das peças. De nada adianta uma imersão no banho em condições corretas, se não houver uma preparação adequada, garantindo uma superfície isenta de gorduras, sujeiras, óxidos, etc., caso contrario surgirão problemas tais como falta de aderência e zonas sem revestimento, prejudicando o poder protetor das camadas eletrodepositadas.

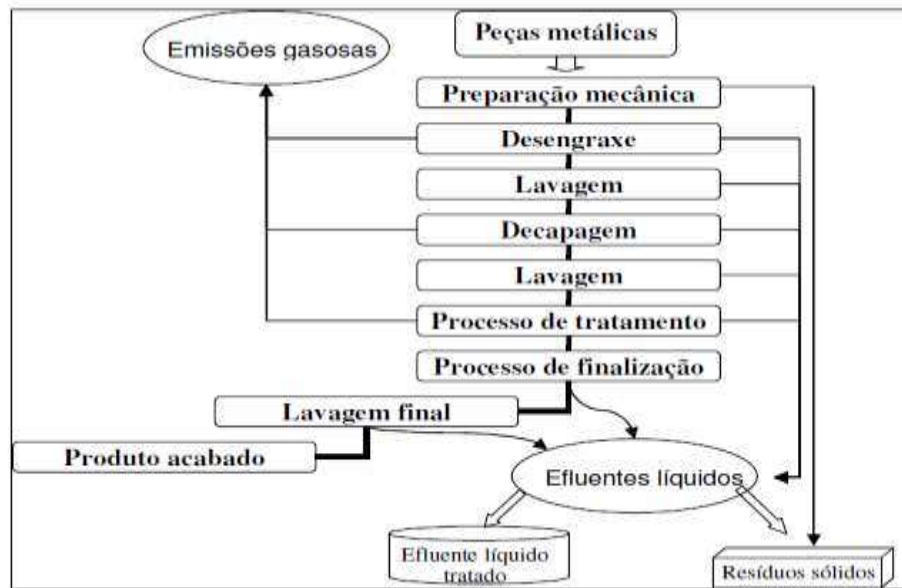


Figura 1. Pontos de geração de poluentes em processo típico de galvanoplastia. Fonte: PEREIRA, 2008.

1.1.1.1. Pré-tratamento

Antes das peças passarem pelo tratamento galvânico, geralmente elas sofrem um tratamento mecânico e/ou tratamento químico, a fim de retirar o excesso e material que possa haver nelas para que o revestimento tenha boa aderência, uniformidade e aparência (PASQUALINI, 2004; SESI, 2007; PEREIRA, 2008). Esta operação é normalmente classificada como pré-tratamento, em virtude de não incorporar elementos às peças (São Paulo, 2005).

O pré-tratamento mecânico é feito através da escovação, lixamento, polimento e jateamento, utilizando escovas de aço ou latão, rolos de esmeril ou de lixas, e outros materiais abrasivos, para a remoção de rebarbas, sulcos, irregularidades, camadas de óxidos e resíduos de tintas e de solda (SESI, 2007). Depois, durante o pré-tratamento químico, as peças passam por um banho desengraxante (para a remoção de óleos e graxas, parafinas, resinas, cera e similares), seguido de um banho decapante, para a remoção de camada de óxidos, hidróxidos ou outras impurezas sólidas que se formam na superfície,

e uma série de outros banhos químicos que visam limpar a peça para receber a deposição metálica (TOCCHETTO *et al.*, 2006).

1.1.1.2. Tratamento

Essa etapa refere-se à deposição eletrolítica, também chamada de deposição metálica. Utiliza-se uma célula eletrolítica contendo um banho eletrolítico de sais iônicos do metal a ser depositado na peça ligada ao pólo negativo (cátodo) da fonte de corrente contínua (PASQUALINI, 2004), conforme ilustrado na Figura 2. Os processos mais comuns são aqueles que utilizam banhos eletrolíticos contendo o cromo, cobre, estanho, níquel ou zinco, banhos de metais nobres como ouro, prata, ródio, platina, etc., e banhos do tipo zinco-liga como zinco-ferro, zinco-níquel ou zinco-cobalto (CHOI, 2007; PEREIRA, 2008).

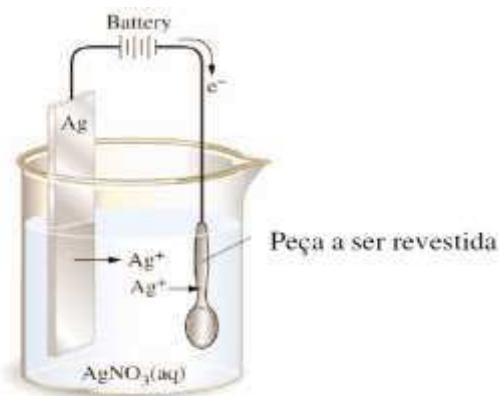


Figura 2 - Ilustração do princípio de um processo de eletrodeposição. (Fonte: CHOI, 2007).

Para a cobreação (deposição de cobre), por exemplo, a peça é inicialmente cobreada usando soluções ácidas que contem sulfato, fluorborato, sulfamato de cobre; ou soluções alcalinas que contem cianeto de cobre ou pirofosfatos. A seguir faz-se a niquelação (deposição de níquel) que tem a função de nivelar as imperfeições da peça e, ao final, recebe ou não uma camada de cromo (cromação), o que confere um visual com um brilho

duradouro à peça que sofreu o depósito e também proporciona um acabamento durável (PERNAMBUCO, 2001; SESI, 2007).

1.2. Poluição e o Impacto ambiental

As indústrias de galvanoplastia utilizam grandes volumes de água em seus processos industriais. A possibilidade de reuso de uma parcela, ou mesmo a quase totalidade dos efluentes, conduz a uma economia significativa dentro do contexto global da empresa (CARRARA, 1997). Em comparação com outras indústrias esta quantidade de água utilizada no processo é menor, o que caracteriza um efluente gerado altamente tóxico devido à alta concentração de metais pesados, utilizados no processo (SANKARARAMAKRISHNAN *et al.*, 2007).

A galvanização está entre os inúmeros processos classificados como de elevado potencial poluidor pela norma NBR 10004/2004. A minimização na geração de efluentes líquidos e reuso das águas é amplamente estudada como forma de reduzir o impacto ambiental e pode conduzir a uma economia significativa dentro do contexto global de uma empresa. Em muitas indústrias, já é comum o reuso das águas em sistemas de refrigeração, alimentação de caldeiras, lavagens de gases e em lavagens de pisos e equipamentos (BRESAOLA JR, 2005). No Brasil existem muitas empresas que utilizam esta tecnologia de deposição metálica e algumas fazem parcerias com o órgão ambiental de sua região para a elaboração de alternativas de redução de seus efluentes (PASQUALINI, 2004; PEREIRA, 2008).

Tanto a Resolução CONAMA Nº 357, de 2005, que dispõe sobre o enquadramento dos corpos de águas superficiais e estabelece as condições de lançamento de efluentes, como a Portaria Nº 518, de 2004, do Ministério da Saúde, que determina o padrão de potabilidade da água, estabelecem como valor máximo permitido de cromo total, nas águas destinadas a consumo humano, a concentração de $0,05 \text{ mg L}^{-1}$. O padrão de água potável se refere à concentração de cromo total devido aos efeitos tóxicos do Cr(VI) e à possibilidade de oxidação do Cr(III) a Cr(VI) (BOSCO, 2007).

Nos últimos anos, a busca por tecnologias novas e inovadoras para remover íons de metais pesados tóxicos presentes em água residuária tem incidido sobre a remoção de metais pesados por diferentes materiais de baixo custo. LOW *et al.* (2000) definiu um adsorvente de baixo custo como sendo um material abundante na natureza, ou um subproduto ou material residual de outro setor. A adsorção em materiais como os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) é reconhecida como uma técnica promissora no tratamento de águas residuais que contenham metais pesados.

1.3. Remoção de cromo de efluentes industriais

Operações de galvanoplastia na cromação de peças metálicas ou não, invariavelmente, produzem efluentes contendo Cr(VI) oriundos de operações de lavagem após o tratamento. Esses efluentes podem conter cromo em concentrações variando de décimos a centenas de mg L^{-1} , bem acima do limite admissível de descarga de Cr(VI) de efluentes em corpos d'água para tais indústrias que é de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ (CONAMA, 2008). Assim, para dar cumprimento a esses requisitos legais e preservar a qualidade da água, é necessário o emprego de tratamento para reduzir a concentração de Cr(VI).

Convencionalmente, a remoção deste metal é realizada através da redução de Cr(VI) a Cr(III), geralmente com metabissulfito de sódio, e precipitação química do cromo reduzido utilizando hidróxido de sódio ou cal. A principal preocupação desta técnica é a geração de grandes quantidades de lodo que requerem tratamento (ALVAREZ-AYUSO e NUGTEREN, 2005).

Alternativas como extração com solventes, flotação, redução e técnicas mais avançadas como troca iônica, processos com membranas (osmose reversa, ultrafiltração e eletrodialise) são empregadas, porém problemas técnicos, custos de operação ou dos materiais utilizados inviabilizam economicamente o processo de tratamento de efluentes. Desta forma, muitas pesquisas têm sido dirigidas na busca de processos e materiais alternativos, de baixo custo e de boa eficiência, que removam os elementos metálicos do meio aquoso e a adsorção tem sido considerada como um dos mais eletivos e largamente utilizados (PEREIRA, 2008).

Vários estudos têm sido desenvolvidos para a remoção de Cr(VI) por adsorção em diferentes adsorventes, incluindo carvões ativados, resíduos de processos industriais, minerais como o feldspato, óxidos de ferro, biomateriais e hidróxidos duplos lamelares (ALVAREZ-AYUSO e NUGTEREN, 2005).

Dentre os materiais naturais, os hidróxidos duplos lamelares destacam-se como efetivos adsorventes para oxianions, como os de Cr(VI) gerados em efluentes de galvanoplastia.

2. Argilas aniônicas

O termo “argilas aniônicas” é usado para designar hidróxidos duplos lamelares (HDLs), naturais ou sintéticos, contendo espécies aniônicas no domínio interlamelar. O fácil controle na composição das argilas aniônicas e a possibilidade de aumentar a área superficial ativa e o volume interlamelar com a escolha apropriada de ânions intercalados permitem um ótimo ajuste de suas propriedades, possibilitando sintetizar um material de acordo com a finalidade que se deseja (TRAVE *et al.*, 2002).

Diversos tipos de materiais porosos como carvões ativados e argilas aniônicas, têm recebido atenção como potenciais adsorventes de metais e ametais. Eles destacam-se por pertencerem à classe dos ecomateriais, ou seja, são capazes de substituir outros materiais de impacto ambiental negativo - possuem aplicações voltadas para despoluição, tratamento de resíduos ou estabilização dos mesmos em fases sólidas (FERREIRA *et al.*, 2007).

2.1. Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs)

Os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs), argilas aniônicas pertencentes à classe dos ecomateriais, são compostos naturais ou sintéticos, contendo espécies aniônicas no espaço interlamelar e dois cátions metálicos compondo a estrutura das lamelas. Nos HDLs, quando ocorre a substituição do cátion divalente pelo trivalente obtêm-se as lamelas carregadas positivamente e com estrutura octaédrica. As lamelas são, então, estabilizadas pelos ânions interlamelares e água, que se apresentam de forma bastante desordenada em

comparação com as camadas positivas, sendo livres para se moverem através de quebra e formação de ligações com as lamelas.

Vários minerais da família das argilas aniônicas têm sido reportados desde o século XIX e a hidrotalcita, hidróxido duplo de magnésio e alumínio com ânions carbonato no espaço interlamelar, é a mais conhecida. As argilas aniônicas tipo hidrotalcita apresentam propriedades interessantes destacando-se a estabilidade térmica, a porosidade, a área específica e a capacidade de se regenerarem após decomposição térmica (propriedade conhecida como efeito de memória).

No domínio interlamelar a espécie aniônica mais comumente encontrada é o carbonato, embora um grande número de ânions, inorgânicos ou orgânicos, poderem ocupar esse espaço. Uma alternativa interessante ao CO_3^{2-} é a utilização de materiais contendo Cl^- em seu espaço interlamelar. Esse haleto é mais facilmente trocado que o carbonato, contribuindo assim para aumentar a capacidade adsorptiva dos materiais que o contém. Na Tabela 1 são apresentadas as possíveis combinações de cátions que podem ser utilizados na síntese dos materiais.

A Figura 3 é uma representação esquemática do HDL enfatizando a distribuição espacial das lamelas, a forma octaédrica das unidades componentes das lamelas e os íons e moléculas constituintes da estrutura (GOH *et al.*, 2008).

A grande importância dos HDLs, como adsorventes e catalisadores, deve-se em parte, a sua porosidade e grande área específica. Já foram encontrados, para esses materiais, valores de área superficial que variam de 50 a 80 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ e em alguns casos atingiu-se valores de até 200 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ de área (para argilas tratadas hidrotermicamente). Em relação aos poros, os HDLs apresentam diâmetros entre 7,5 e 30,0 nm e, quando calcinados a 450 °C, apresentam um aumento em sua área superficial. Com o aquecimento forma-se um grande número de poros pequenos que chega a corresponder a 60% da área superficial do material (REICHLE, 1986).

Tabela 1. Combinação de cátions que podem ser utilizados na síntese de HDLs

Cátion	Trivalente													
Bivalente	Al	Fe	Cr	Co	Mn	Ni	Sc	Ga	La	V	Sb	Y	In	Zr*
Mg	x	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x	x	x
Ni	x	x	x	x	x	x			x					
Zn	x		x											
Cu	x		x											
Co	x	x	x	x					x	x				
Mn	x		x		x			x						
Fe	x	x												
Ca	x													
Li**	x													
Cd	x													

* Tetraivalente, **Monovalente

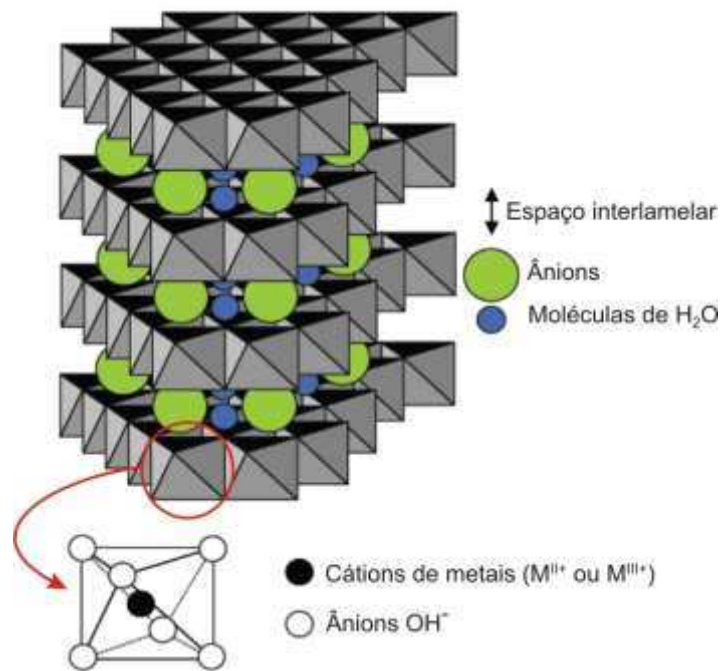


Figura 3. Representação esquemática da estrutura de um HDL e da unidade octaédrica que o compõe (adaptado de GOH et al., 2008).

2.1.1. Síntese e caracterização de HDLs

Os HDLs são facilmente sintetizados em laboratório e diversos métodos são conhecidos para esse fim. Os principais métodos são a coprecipitação ou método sal-base (realizável a pH constante ou variável), método do sal-óxido, síntese hidrotérmica e substituição do ânion interlamelar (a partir de um precursor previamente preparado) (CREPALDI *et al.*, 2000).

No método da coprecipitação com pH constante adiciona-se a uma solução contendo hidróxido e o ânion a ser intercalado a uma solução com os sais bivalente e trivalente. Algumas condições devem ser controladas, são elas: concentração das soluções, velocidade de adição de uma solução sobre a outra, pH final da suspensão formada, grau de agitação (normalmente vigorosa) e a temperatura da mistura (geralmente 60 °C). O precipitado formado é tratado hidrotérmicamente para cristalizar o material.

No método de coprecipitação a pH variável adiciona-se simultaneamente a solução alcalina e a solução dos dois sais dos cátions. Este método exige um

controle rigoroso do pH com um potenciômetro e de dois tituladores automáticos para adição simultânea das soluções. Embora seu custo seja mais elevado, devido à aparelhagem utilizada, ele apresenta a vantagem de se obter produtos mais homogêneos. As mesmas condições controladas no método de coprecipitação a pH constante devem ser observadas neste método.

Ao proceder a síntese dos Hidróxidos Duplos Lamelares é possível alterar as proporções dos metais constituintes e como mencionado anteriormente utilizar diversos metais e ânions na composição das estruturas, o que amplia as possibilidades de variação na composição dos HDLs (MORPURGO *et al.*, 1996).

Dentre as técnicas utilizadas para caracterização de HDLs, destacam-se a difratometria de raios X, a medida da área superficial e a espectrometria no IV, sendo a análise por difração de raios X a ferramenta mais importante na determinação de estruturas cristalinas. A determinação da estrutura cristalina de um sólido através da análise por difração de raios X é feita a partir da identificação dos planos reticulares dos sólidos. O aparato experimental usado nessa análise é composto de uma fonte de raios X, emitindo Co K α monocromatizado.

2.1.2. Efeito de memória

Estudos têm mostrado que quando os HDLs são submetidos a temperaturas de até 200 °C eles não apresentam qualquer modificação significativa em sua estrutura, mas a partir dessa temperatura ocorre decomposição de parte das hidroxilas e do carbonato intercalado. Na faixa de temperatura entre 450 - 600 °C ocorre o colapso da estrutura lamelar formando óxidos duplos dos metais constituintes do material. A estabilidade térmica dos ânions interlamelares é pouco influenciada pelas espécies constituintes da lamela, no entanto sua densidade de carga pode influenciar esta decomposição devido ao aumento da interação eletrostática entre as lamelas e o referido ânion (CREPALDI e VALIM, 1998). Uma característica interessante atribuída aos HDLs é a capacidade de regeneração das lamelas após calcinação

adequada e reidratação do material. Isso permite uma ocupação do espaço interlamelar por ânions que estejam em solução durante a recomposição do HDL, aumentando consideravelmente a capacidade adsortiva do material em relação a determinados ânions.

3. Quitosana

A quitosana é um aminopolissacarídeo biodegradável, hidrofílico, não tóxico e biocompatível, obtido em escala industrial pela desacetilação alcalina da quitina, um dos biopolímeros mais abundantes da natureza (GUIBAL, 2004). A quitina, $\beta(1\rightarrow4)$ -2-acetamida-2-desoxi- β -D-glicose é um polímero natural extraído comercialmente a partir da casca de crustáceos, como camarões, caranguejos, krill, e insetos (WAN NGAH *et al.*, 2006). A quitina é um polímero natural e muito semelhante à celulose (Figura 4), encontrada em muitas espécies de animais marinhos, plantas inferiores e insetos (GUIBAL, 2004).

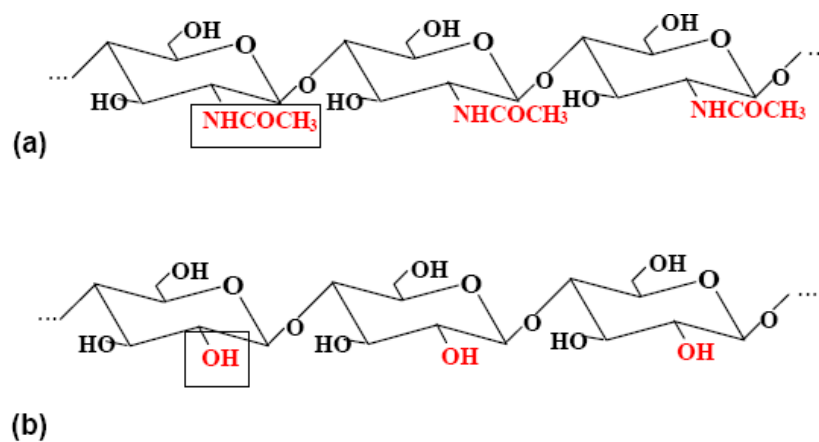
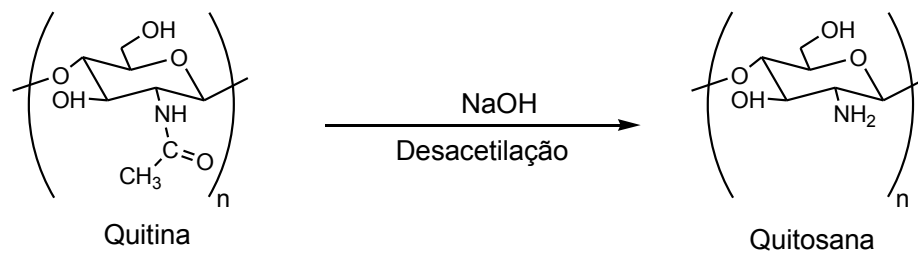


Figura 4. Estrutura da Quitina (a) e Celulose (b) (Fonte: JUNIOR, 2003).

Durante o processo de desacetilação da quitina, os grupamentos acetamido ($-\text{NHCOCH}_3$) são transformados parcialmente em grupos amino ($-\text{NH}_2$) ao longo da cadeia polimérica. O processo de desacetilação ocorre via reações de hidrólise ácida ou básica, sendo esta última a mais utilizada devido ao maior rendimento de desacetilação e a uma menor formação de subprodutos. A hidrólise básica geralmente é conduzida com hidróxido de sódio

ou hidróxido de potássio sob condições heterogêneas e em altas temperaturas (SPINELLI, 2005). Entretanto, a hidrólise alcalina pode degradar a cadeia macromolecular em alguma extensão. Para diminuir o ataque podem-se incorporar ao banho produtos como tiofenol ou borohidreto de sódio ou realizar a desacetilação em atmosfera de nitrogênio. Além disso, outra maneira de evitar a degradação do polímero seria aplicar tratamento alcalino à menor temperatura possível (JUNIOR, 2003). A reação de desacetilação da quitina é normalmente incompleta; portanto a quitosana é um copolímero onde o grau de desacetilação da quitina é geralmente superior a 60% (JUSTI, 2006). O grau de desacetilação e a cristalinidade são duas das mais importantes características para este material, e têm a influência nas propriedades físicas do produto tais como a solubilidade em meio aquoso e na capacidade de formação de complexos (HERNANDEZ *et al.*, 2008). O esquema 1 ilustra a reação de desacetilação da quitina.



Esquema 1. Conversão da quitina em quitosana através da desacetilação (JUSTI, 2006).

A quitosana (Figura 5) pode ser definida como um copolímero de β -(1 \rightarrow 4)-2-amino-2-desoxi-D-glicose e β -(1 \rightarrow 4)-2-acetamido-2-desoxi-D-glicose e foi descoberta em 1859, pelo professor C. Rouget, quando se colocaram em ebulição uma solução de hidróxido de potássio com quitina (SPINELLI, 2005). A presença das unidades amino e acetamido na cadeia polimérica contribui para a heterogeneidade do polímero. Os grupos amino são fortemente reativos, devido à presença dos pares eletrônicos livres no átomo de nitrogênio. Estes grupos são os responsáveis pela ligação do cátion metálico por um mecanismo de quelação. Contudo, os grupos amino são facilmente protonados em solução ácida. Por esta razão, a protonação destes grupos pode causar uma atração

eletrostática de compostos aniônicos, incluindo ânions metálicos ou corantes aniônicos (GUIBAL, 2004).

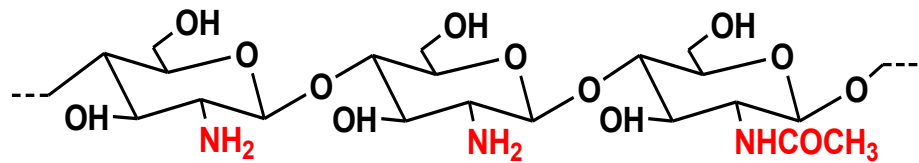


Figura 5. Estrutura da Quitosana (JUNIOR, 2003).

O polissacarídeo natural, quitosana e seus derivados têm grande potencial de aplicações nas áreas de biotecnologia, biomedicina, ingredientes alimentares e cosméticos por causa de suas muitas características úteis como hidrofiliçidade, biocompatibilidade, propriedade de biodegradabilidade, ação antibacteriana e afinidade notável para muitas macromoléculas biológicas (CHANG *et al.*, 2006).

3.1. Quitosana como adsorvente

Diversos estudos têm demonstrado que a quitosana é um excelente adsorvente para íons metálicos, com maior capacidade de adsorção que a maioria das resinas quelantes comerciais (VARMA *et al.*, 2004).

Por conseguinte, a quitosana e seus derivados têm uma variedade de aplicações atuais e potenciais, por exemplo, produtos na área da biomedicina, cosméticos, processamento de alimentos, e remoção de materiais metálicos como impurezas de águas residuárias (KLEPKA *et al.*, 2008). É crescente, também, a importância da quitosana como adsorvente, em processos de recuperação e/ou de purificação de bioprodutos de alto valor agregado, como as proteínas. Uma vantagem dessa utilização está na disponibilidade da quitosana na natureza através da quitina, podendo ser facilmente encontrada, como subproduto da indústria pesqueira (TORRES *et al.*, 2005).

A alta afinidade da quitosana por íons metálicos é devida principalmente aos grupos amino (-NH₂) e hidroxila (-OH) distribuídos na matriz polimérica, que servem como sítios de coordenação e interação eletrostática. A grande habilidade para formar complexos com diversos íons metálicos é favorecida

pela estrutura flexível da cadeia polimérica da quitosana, o que possibilita ao polímero adotar configuração adequada para a complexação (JUSTI, 2006).

Segundo KLEPKA *et al.*, (2008), um dos tipos de materiais com perspectivas para aplicações biomédicas é a quitosana complexada com metais de transição. Recentemente, biopolímeros contendo o ferro têm sido analisados como possíveis carreadores e liberação controlada para vários tipos de drogas. Para atingir este objetivo, muitas tentativas foram realizadas para aumentar a funcionalidade adsorvente da quitosana. O responsável disso parece ser a reticulação das cadeias poliméricas após a complexação com íons metálicos ou a inserção de grupos funcionais carboxílicos na quitosana. Complexos de quitosana com metais 3d, como Cu, Ni e Fe, tem sido investigados utilizando diferentes técnicas experimentais e modelos teóricos. A partir de estudos Mössbauer, tem sido sugerido que os íons Fe na quitosana podem ser penta ou hexa-coordenado, e mais de uma cadeia de um polímero pode ser envolvida na formação destes complexos. O campo magnético interno encontrado sugere uma forte ligação covalente entre íons Fe e seus ligantes ao redor. No entanto, este tipo de espectroscopia não pode identificar o tipo de vizinhos mais próximos.

O entendimento do mecanismo de interação e a identificação das espécies adsorvíveis facilitam a otimização do processo. Portanto, a capacidade de adsorção é dependente do grau de desacetilação da quitosana, da natureza do íon metálico, do pH da solução, do tamanho das partículas e da presença de íons interferentes (GUIBAL, 2004).

Estudo realizado por KARTAL e IMAMURA (2005) avaliou a remoção de cobre, cromo e arsênio de resíduos de madeira tratada com arseniato de cobre cromatado (CCA) através da adsorção com quitina e quitosana. A remediação realizada durante 10 dias, com uma suspensão contendo 2,5 g de quitosana removeu 74% de cobre, 62% de cromo e 63% de arsênio, enquanto que a mesma quantidade de quitina resultou em remoção de 57% de cobre, 43% de cromo e 30% de arsênio. Estes resultados sugerem que a quitina e a quitosana têm grande potencial para remover estes metais dos resíduos da madeira tratada com CCA.

3.2. Modificação da quitosana

A modificação da estrutura química de biopolímeros, com o intuito de conferir-lhes propriedades funcionais adicionais ou simplesmente melhorar atributos já característicos dos mesmos é uma atividade de pesquisa muito explorada. A quitosana é um biopolímero que apresenta sítios reativos versáteis para modificações químicas, o que a insere em um conjunto de biomoléculas de grande interesse para pesquisadores de diversos ramos da ciência, uma vez que derivados de quitosana obtidos por meio dessas transformações demonstram diversas aplicações biotecnológicas, biomédicas e farmacêuticas (LARANJEIRA e FÁVERE, 2009).

Uma das vantagens mais interessantes da quitosana é a sua versatilidade, pois a mesma pode ser modificada quimicamente ou fisicamente. Os grupos amino oferecem ótimas possibilidades de modificação. Além disso, essa apresenta excelentes características de adsorção devido a diversos fatores como: a alta hidrofiliabilidade dos grupos hidroxilas e a estrutura flexível da cadeia na qual é capaz de adotar configurações adequadas para a complexação com íons de metais (GUIBAL, 2004).

Devido à sua natureza policatiónica, quando a quitosana entra em contato com soluções ácidas, é possível a sua moldabilidade nas mais diversas formas como membranas, esferas, gel, microesferas, etc. (TORRES *et al.*, 2005).

A quitosana pode ser facilmente modificada, preparando diferentes formas físicas como pó, nanopartículas, microesferas, microcápsulas, gel, membranas, esponjas, fibras e esferas. Estas diferentes formas físicas podem ser usadas nos mais variados campos de aplicação como, tratamento de água residuária, biomédico, têxtil, etc. (GUIBAL, 2004). Vários métodos têm sido utilizados para modificar a quitosana tanto fisicamente quanto quimicamente. Estas alterações são para melhorar o tamanho dos poros, resistência mecânica, estabilidade química, hidrofiliabilidade e biocompatibilidade da quitosana (WAN NGAH *et al.*, 2006).

A modificação química da quitosana pode ser justificada por dois motivos básicos: (a) previne-se a dissolução da quitosana quando se faz a

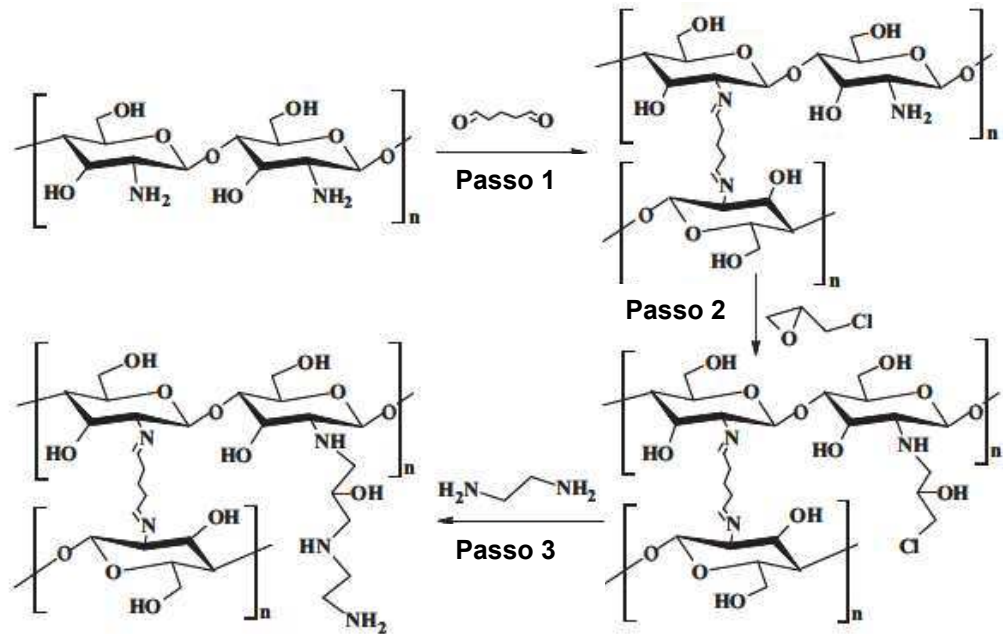
adsorção de metais em meio ácido, (b) e melhoram-se as propriedades, tamanho de poros, resistência mecânica, estabilidade química, hidrofiliabilidade e biocompatibilidade; assim como aumenta a sua seletividade e capacidade de adsorção de vários íons metálicos (GUIBAL, 2004).

A capacidade de um material para remover metais é controlada em parte pelo número de grupos funcionais disponíveis para os metais. Os grupos amino e hidroxila na unidade de repetição da quitosana podem atuar como sítios reativos para a modificação química. A fim de aumentar a capacidade de adsorção da quitosana, e para melhorar a seletividade de adsorção de íons metálicos, vários produtos químicos já foram usados para modificar a quitosana, tais como glicina, polidimetilsiloxano, anidrido maleico, entre outros.

O método de aminação para preparar adsorventes com alta capacidade de adsorção de corantes aniônicos ou corante reativo foi relatado por ONG *et al* (2007) através do uso de casca de arroz como matéria-prima. Eles descobriram que, em comparação com casca de arroz pura, a casca de arroz modificada com etilenodiamina (EDA) teve maior afinidade para um determinado tipo de corante reativo através da atração eletrostática.

A etilenodiamina foi utilizada por HU *et al.* (2011) para a produção de um composto magnético de quitosana para a remoção de Cr(VI).

As etapas que envolvem a modificação química da quitosana pela etilenodiamina são mostradas no esquema 2.

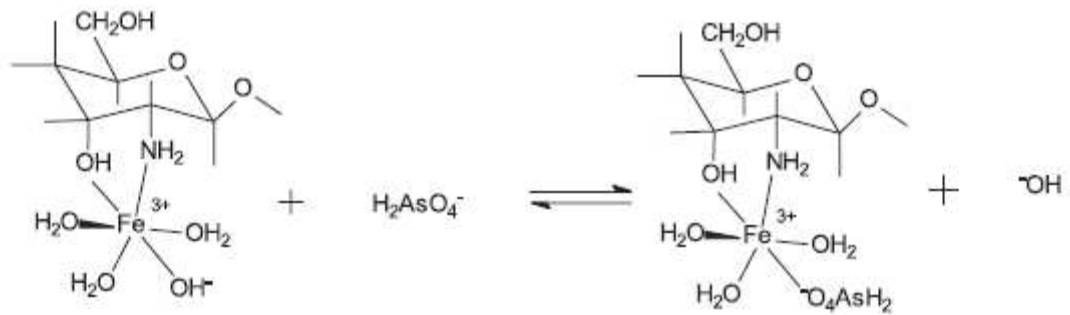


Esquema 2. Modificação da quitosana utilizando etilenodiamina (HU *et al.*, 2011).

Através do esquema 2, verifica-se que houve incorporação de novos grupos amino na quitosana original, o que teoricamente possibilita a esse biopolímero um maior potencial de atuação na remoção de espécies que apresentam afinidade por tais grupos.

Estudos anteriores mostraram que complexos de quitosana com íons Fe^{3+} , na forma insolúvel, apresentam grande capacidade de adsorção de oxianions como, por exemplo, fosfato, arsenato e cromato e que o íon $Fe(III)$ é incorporado à quitosana por meio da interação deste com grupos amino (FAGUNDES *et al.*, 2008).

O esquema 3 mostra o provável mecanismo de interação entre $As(V)$ e o adsorvente de quitosana modificada com $Fe(III)$.



Esquema 3. Provável interação entre o As(V) e o íon Fe(III) incorporado na quitosana (FAGUNDES *et al.*, 2008).

Desta forma, a modificação química da quitosana por etilenodiamina e posterior incorporação de Fe(III) em sua estrutura se mostra uma alternativa promissora no desenvolvimento de um adsorvente mais eficiente.

3.3. Reticulação da quitosana

Embora a quitosana tenha uma alta afinidade e seletividade para íons de metais, na forma em que normalmente é obtida, em flocos ou em pó, não é apropriada para o tratamento de efluentes. Sob essas duas formas, a quitosana apresenta-se como um material não poroso e solúvel em meio ácido. A baixa área superficial interna limita o acesso aos sítios internos de adsorção e, portanto, diminui a velocidade e capacidade de adsorção. A solubilidade da quitosana em meio ácido restringe o seu uso na recuperação de íons metálicos a partir de efluentes aquosos. Além disso, a quitosana em flocos e em pó intumescce facilmente, comportamento não desejável para adsorventes utilizados em colunas (LEITE *et al.*, 2005).

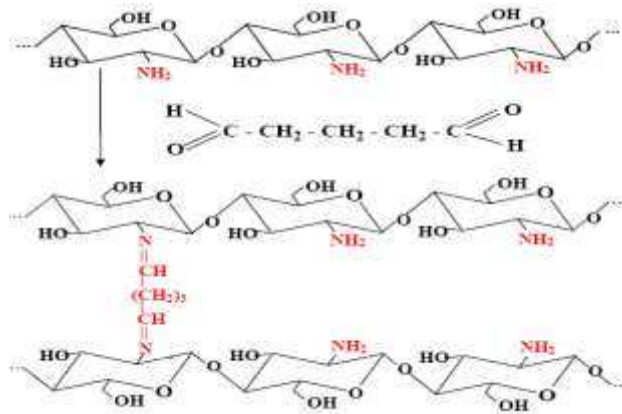
A preparação de microesferas reticuladas é uma estratégia para incrementar a capacidade de adsorção da quitosana, uma vez que as microesferas possuem uma área superficial cerca de 100 vezes maior do que a quitosana em flocos. As microesferas apresentam também cinética de adsorção mais rápida e maior facilidade de manuseio e operação. A reticulação ou “*crosslinking*” das cadeias de quitosana com o reagente bifuncional glutaraldeído, por exemplo, torna o polímero insolúvel em meio ácido e melhora

a sua resistência à degradação química e biológica. A reticulação também incrementa a força mecânica e resistência à abrasão das microesferas, propriedades importantes para materiais a serem usados para o empacotamento de colunas; entretanto, pode causar diminuição da capacidade adsorção da quitosana (LEITE *et al.*, 2005).

A reticulação da quitosana é uma modificação química que pode ser feita pela reação da mesma com diferentes agentes reticulantes bifuncionais como glutaraldeído (através do bloqueio dos grupos amino presentes na quitosana pelos grupos aldeídos), 1,1,3,3-tetrametoxipropano, etilenoglicol, glicerolpoliglicidileter ou hexametilenodiisocianato. Ela também pode ser reticulada com agentes monofuncionais como a epícloridrina (através do bloqueio referencial das hidroxilas) ou o clorometiloxirano. O tripolifosfato também é usado como agente reticulante para a preparação de microesferas de quitosana, pois o mesmo induz a uma reticulação iônica entre os grupos fosfatos e os grupos amino protonados da quitosana (GUIBAL, 2004).

A reticulação da quitosana pode ser realizada em condições homogêneas (nas quais o polímero é dissolvido em ácido acético e reage com o glutaraldeído na forma de gel) ou heterogêneas (que normalmente envolve microesferas de quitosana) (VARMA *et al.*, 2004). A qualidade do processo deve ser avaliada quanto às variáveis concentração, tempo de contato, temperatura e pH (JUNIOR, 2003).

As ligações covalentes entre os grupos amino e os grupos aldeídos do agente reticulante são irreversíveis e resistentes a valores de pH extremos. Assim, o agente reticulante bifuncional glutaraldeído (1,5-pentanodiol), pode ser usado devido principalmente ao seu baixo custo e pela facilidade no procedimento de reticulação. O mecanismo proposto para a reação do glutaraldeído com os grupos amino primário da quitosana (esquema 4) é a formação de duas bases de Schiff (ligações imina, C=N) (JUNIOR, 2003), ou seja, envolve uma molécula de glutaraldeído e duas unidades lineares de quitosana.



Esquema 4. Reação de reticulação da quitosana com glutaraldeído (JUNIOR, 2003).

4. Adsorção

A adsorção envolve o contato de uma fase líquida (adsorvato) com uma fase rígida e permanente (adsorvente), cuja propriedade é reter seletivamente uma ou mais espécies contidas na fase líquida. A retenção de solutos nesta fase tem como objetivo a separação ou a purificação do líquido estudado. As condições de dessorção também devem ser favoráveis para reutilização do adsorvente (SPINELLI, 2005).

A adsorção é um fenômeno exotérmico, espontâneo e que, portanto, ocorre com uma diminuição da energia livre do sistema. É classificada em adsorção física e química de acordo com a intensidade da interação adsorvato-adsorvente. A adsorção física envolve somente forças relativamente fracas, do tipo van der Waals, enquanto que na adsorção química é formada uma ligação química entre o adsorvato e um determinado componente da superfície sólida do adsorvente (VIEIRA, 2004).

Deste modo, em um sistema adsorvato-adsorvente, o conhecimento das propriedades de equilíbrio e de cinética é importante para a determinação das condições do processo (concentração, temperatura e pressão), do melhor adsorvente e do tempo para saturação e regeneração do adsorvente para cada sistema (VIEIRA, 2004).

4.1. Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é o modelo mais conhecido e empregado para determinar os parâmetros de adsorção em monocamada. E este foi proposto por Langmuir em 1914, para adsorções homogêneas. Esta isoterma considera a superfície do adsorvente como homogênea com sítios idênticos de energia. A equação de Langmuir é representada pela equação 1 (JUNIOR, 2003):

$$q = \frac{K_L \cdot C_{eq} \cdot q_{max}}{1 + K_L \cdot C_{eq}} \quad (1)$$

onde, q é a quantidade adsorvida (mg g^{-1}), q_{max} é a quantidade máxima de adsorção (mg g^{-1}), K_L é a constante de equilíbrio de adsorção e C_{eq} é a concentração de equilíbrio (mg L^{-1}). Quando $(K_L \times C_{eq}) > 1$ a isoterma é muito favorável e se $(K_L \times C_{eq}) < 1$ esta é quase linear (BARROS *et al.*, 2000).

4.2. Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich também é bastante aplicada à adsorção em solução aquosa e está relacionada às superfícies heterogêneas cujos sítios de energia não são específicos, portanto, não existe um fator limitante estequiométrico (saturação). A isoterma de Freundlich está representada na Equação 2:

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (2)$$

K_f é a constante de Freundlich que é um parâmetro de afinidade e $1/n$ é um indicativo da adsorção que depende do grau de heterogeneidade do sistema. A magnitude do expoente n indica se a isoterma é favorável e informa a capacidade do adsorvente.

5. Espectroscopia de Absorção Atômica de Chama

As técnicas instrumentais frequentemente utilizadas para determinação elementar incluem a espectrometria de absorção atômica em chama (F AAS), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS), espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP MS) e a espectrometria de absorção atômica com geração química de vapor (CVG AAS). Dentre as técnicas mencionadas, umas das mais utilizadas para a determinação de vários elementos em diferentes amostras é a F AAS, a qual apresenta uma excelente precisão instrumental e, comparativamente aos outros instrumentos citados, apresenta um menor custo de aquisição e manutenção. Adicionalmente, a FAAS tem se mostrado bastante eficiente na determinação de cromo em soluções aquosas (MIOR *et al.*, 2013).

Entretanto, a FAAS possui algumas limitações, tal como o fato desta conseguir detectar concentrações na faixa de mg L^{-1} , o que a torna inadequada para análise de traços (na região de $\mu\text{g L}^{-1}$ ou mais baixo). Além disto, tal técnica pode apresentar dificuldades quanto à determinação de analitos em certas amostras complexas devido à baixa tolerância a interferentes, dificultando a quantificação. Desta maneira, algum método de preparo de amostra deve ser empregado para utilização da técnica de FAAS para determinação de analitos presentes em amostras complexas e em concentrações abaixo do limite de quantificação do instrumento (MIOR *et al.*, 2013).

A espectrometria de absorção atômica em chama baseia-se na absorção da energia radiante pelas espécies atômicas neutras, não excitadas, em estado gasoso. Cada espécie atômica possui um espectro de absorção formado de uma série de raias estreitas, característica devida a transições eletrônicas envolvendo os elétrons externos. A maioria dessas transições corresponde a comprimentos de onda nas regiões do ultravioleta e visível. Uma espécie atômica, neutra e no estado fundamental, é capaz de absorver radiações de comprimentos de onda iguais aos das radiações que ela, quando excitada, é capaz de emitir (MALTEZ, 2003).

5.1. Instrumentação

O espectrômetro utilizado em FAAS é constituído basicamente de uma fonte de radiação eletromagnética (lâmpada de cátodo oco), um atomizador (a chama), no qual ocorre a vaporização e atomização da amostra, um monocromador onde o comprimento de onda desejado é isolado e um detector que transforma a radiação em corrente elétrica (MALTEZ, 2003). O esquema básico de um FAAS é mostrado pelo diagrama apresentado na Figura 6.

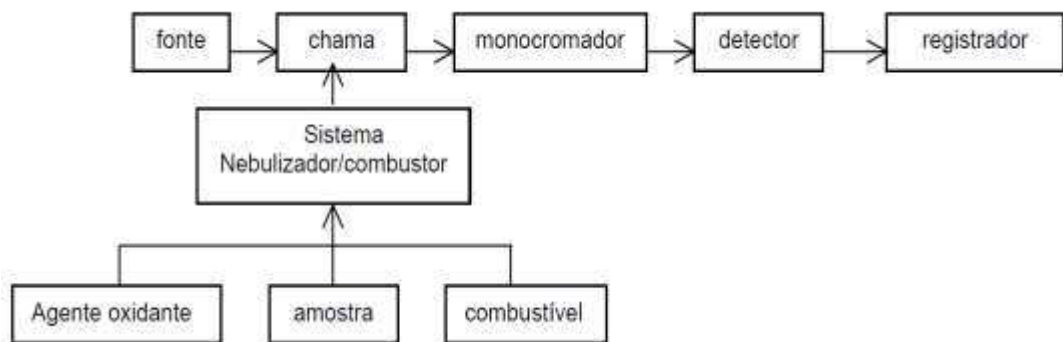


Figura 6. Diagrama esquemático dos principais componentes de um FAAS.

Na FAAS, uma amostra líquida é aspirada e nebulizada para a formação de um aerossol, o qual é misturado com o acetileno e comburentes como o ar e/ou óxido nítrico. A mistura é aspirada para a chama cuja temperatura varia de 2100 a 2800 °C. Durante a combustão, os átomos do elemento de interesse na amostra são reduzidos ao estado atômico fundamental gasoso, os quais absorvem radiação do comprimento de onda característico. A condição fundamental é que exista uma população de átomos do elemento, que estando no estado fundamental, irá receber a energia quantizada suficiente para conduzi-la ao estado excitado. Portanto, a relação entre o sinal incidente e o sinal transmitido deve ser proporcional à população de átomos (MALTEZ, 2003).

6. Qualificação e justificativas do problema a ser abordado

A remoção de poluentes tóxicos e íons de metais pesados de efluentes industriais e de água destinada ao abastecimento têm recebido muita atenção nos últimos anos (WAN NGAH *et al.*, 2006).

O rigor das exigências impostas por órgãos de gerenciamento e conservação ambiental ao controle da poluição dos recursos hídricos tem sido crescente, devido à escassez de água prontamente utilizável. A atividade industrial tem contribuído muito para um aumento significativo nas concentrações de íons metálicos em água, representando uma importante fonte de contaminação nos corpos aquáticos, principalmente quando consideramos que tais íons podem ser disseminados via cadeia alimentar (FAGUNDES, 2007).

Os metais pesados, como Hg, Cr, Pb, Ni, Cu, Cd e Zn, são normalmente associados com a toxicidade. Poluição por cromo é de grande preocupação já que o metal tem encontrado ampla utilização na galvanoplastia; acabamento metálico, em indústrias nucleares (RENGARAJ *et al.*, 2001; WAN NGAH *et al.*, 2006), no chapeamento de cromo, na manufatura das tinturas e nos pigmentos, na preservação do couro e da madeira. As quantidades menores são usadas em lamas de perfuração, em materiais têxteis, e em toner para máquinas de xerox (ATSDR, 1998).

A toxicidade do cromo depende do estado de oxidação em que é lançado no efluente (JORDÃO *et al.*, 1999). Os estados de oxidação do cromo estáveis em ambientes aquáticos, são as formas Cr(III) e Cr(VI), as quais possuem diferentes propriedades físico-químicas, reatividade química e bioquímica (FUKUSHIMA *et al.*, 1995; ROMAO *et al.*, 2002).

O Cr(VI) é altamente tóxico, pois ele pode difundir como CrO_4^{2-} ou HCrO_4^- através de membranas celulares (RENGARAJ *et al.*, 2001). É um agente oxidante muito empregado industrialmente, conhecido por ser carcinogênico, mutagênico e teratogênico.

Já o Cr(III), correspondente ao estado de oxidação mais estável, em baixas concentrações é considerado essencial para o adequado funcionamento de organismos vivos (FUKUSHIMA *et al.*, 1997; ELOVITZ e FISH 1994;

ROMAO *et al.*, 2002). Entretanto, dependendo de alguns parâmetros característicos do corpo receptor, a oxidação de Cr(III) à Cr(VI), poder ser favorecida, colocando em risco a fauna, a flora e a população que utiliza estas águas (JORDÃO *et al.*, 1999).

O Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), órgão vinculado ao Ministério do Meio Ambiente, recentemente estipulou os teores de Cr para as águas de Classe 1 e 2, em 0,05 mg L⁻¹ (CONAMA, 2005).

Segundo a portaria 518/GM do Ministério da Saúde, de 25 de março de 2004, que aprova a Norma de Qualidade de Água para Consumo Humano, na qual a água potável deve estar em conformidade com o padrão de substâncias químicas que representam risco para a saúde coloca, no Art. 14, o valor de 0,05 mg L⁻¹ de Cr como o máximo permitido para o padrão de potabilidade da água (BRASIL, 2005).

A USEPA – Agencia de Proteção Ambiental dos Estados Unidos classifica o Cr(VI) como classe A, carcinógeno humano conhecido pela rota da inalação da exposição (USEPA, 1999).

A questão da contaminação por Cr(VI) não é um problema que se restringe aos limites industriais ou aos que trabalham diretamente com os compostos, mas é também um problema ambiental (FERREIRA, 2002).

Uma maior conscientização dos efeitos de bio-amplificação dos metais tóxicos e outros através da cadeia alimentar levaram a uma demanda para a descontaminação de metais pesados em águas superficiais / subterrâneas e de efluentes industriais (SANKARARAMAKRISHNAN *et al.*, 2006).

O tratamento destes efluentes com vista à disposição em recursos receptores, reuso ou reciclo de águas deve atender as normas vigentes, o que corresponde a um grande desafio, exigindo grandes esforços referentes à pesquisa, ao desenvolvimento e à aplicação de tecnologias (FAGUNDES, 2007).

Assim, surge a necessidade de estudar novos processos para a retirada de Cr(VI) de águas residuárias, geradas principalmente por indústrias de galvanoplastia.

O trabalho de emprego de Hidróxidos duplos Lameres (HDLs) e os adsorventes obtidos a partir da modificação química da quitosana com

etilenodiamina (QTS-EDA) e Fe(III) (QTS-EDA-Fe(III)) para adsorção de Cr(VI), possibilitará o desenvolvimento de filtros para serem utilizados na descontaminação de efluentes de indústria de galvanoplastia. Estes filtros poderão adequar a concentração de Cr(VI) dos efluentes das indústrias de galvanoplastia às normas de lançamento dos mesmos em corpos d'água.

Capítulo I

REMOÇÃO DE CROMO (VI) DE SOLUÇÕES AQUOSAS UTILIZANDO O COMPÓSITO MAGNÉTICO CALCINADO HIDROTALCITA-ÓXIDO DE FERRO: ESTUDO CINÉTICO E DE EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO

Resumo

Neste trabalho, a hidrotalcita, um hidróxido duplo lamelar, teve suas propriedades de troca iônica combinadas com as propriedades magnéticas do óxido de ferro para produzir um adsorvente magnético, o HT-Fe 500. Este compósito magnético pode ser utilizado para a remoção de contaminantes aniônicos de águas e em seguida removido do meio por um simples processo magnético. A remoção de cromo(VI) de soluções aquosas foi avaliada através de experimentos de adsorção pelo método da batelada. A capacidade de adsorção, obtida a partir do modelo de Langmuir-Freundlich se mostrou dependente da temperatura e teve valores estimados em 25,93 e 48,31 mg g⁻¹, respectivamente, para as temperaturas de 25 e 30 °C. Resultados foram satisfatórios quando se empregou este adsorvente para a remoção de Cr(VI) de efluentes gerados em processos de galvanoplastia.

Abstract

In this work, hydrotalcite, a layered double hydroxide, had its ion exchange properties combined with the magnetic properties of iron oxide to produce a magnetic adsorbent, HT-Fe 500. These magnetic composites can be used as adsorbents for anionic contaminants in water and subsequently removed from the medium by a simple magnetic process. Removal of chromium(VI) from aqueous solutions using HT-Fe 500 was achieved using batch adsorption experiments. The adsorption capacity, calculated with the Langmuir-Freundlich model showed to be dependent on temperature, reaching values of 25.93 and 48.31 mg g⁻¹, respectively, for temperature values of 25 and 30 °C. Results

were satisfactory when employing the adsorbent for removal of Cr(VI) from an effluent generated by electroplating processes.

1. Introdução

O cromo é um metal de cor cinza obtido do mineral cromita ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) e pode ser encontrado em solos, águas, rochas, fauna, flora e até mesmo na poeira vulcânica. Este elemento é usado em indústrias de galvanoplastia, na fabricação de ligas como o aço inoxidável, em indústrias de corantes, de curtimento de couro, no tratamento da madeira, entre outros (GÓMEZ *et al.*, 2006; SINGH *et al.*, 2007).

No ambiente aquático o cromo existe nos estados trivalente, Cr(III), e hexavalente, Cr(VI), e exibe diferentes propriedades químicas que estão relacionadas ao seu estado de oxidação. Enquanto o cromo trivalente é um micronutriente essencial, associado ao metabolismo de lipídios e carboidratos e cuja ausência está relacionada à diabetes e doenças cardiovasculares, o Cr(VI) é considerado perigoso para a saúde pública devido às suas propriedades mutagênicas e carcinogênicas, sendo $0,05 \text{ mg L}^{-1}$, a concentração máxima permitida em águas destinadas ao consumo humano (BASHA *et al.*, 2008; MORENO *et al.*, 2009; MALKOC *et al.*, 2007). Em solução aquosa, Cr(VI) existe principalmente nas formas de cromato (CrO_4^{2-}), dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) e cromato de hidrogênio (HCrO_4^-). Em soluções básicas, ocorre a predominância da espécie CrO_4^{2-} e em soluções extremamente ácidas com valores de pH menores que 1, a espécie predominante é H_2CrO_4 . Já para a faixa de pH compreendida entre 2 e 6, predominam as espécies HCrO_4^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (OWLAD *et al.*, 2010).

Reações de oxidação e redução podem converter Cr(III) para Cr(VI) e vice versa. Esses processos dependem do pH, da concentração de oxigênio, da presença de redutores apropriados e de mediadores que podem atuar como ligantes ou catalisadores (KOTÁS e STASICKA, 2000).

Os métodos mais utilizados para remover Cr(VI) de águas residuárias incluem filtração por membranas, precipitação química, osmose reversa, evaporação, troca iônica, extração por solventes, adsorção, entre outros. Entre

estes métodos, a adsorção se destaca como processo físico-químico eficaz para a remoção de íons de metais pesados de águas até mesmo quando presentes em baixas concentrações (MALKOC *et al.*, 2007; XIAO *et al.*, 2011).

Hidróxidos duplos lamelares (HDLs) são hidróxidos metálicos mistos que têm fórmula geral expressa por $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}A_{x/n}^{n-} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, onde M^{2+} e M^{3+} representam, respectivamente, cátions metálicos di e trivalente, A^{n-} um ânion de carga n , x é a razão entre os cátions di e trivalente e m o número de moléculas de água. A estrutura cristalina destes compostos consiste em camadas carregadas positivamente $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}$, semelhantes à estrutura lamelar da brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), e uma região interlamelar negativa composta de ânions e moléculas de água, $A_{x/n}^{n-} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (TOLEDO *et al.*, 2011). A classe mais importante dos HDLs são as hidrotalcitas, que apresentam a fórmula geral $[\text{Mg}_{1-x}^{2+}\text{Al}_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}[\text{A}_{x/n}^{n-} \cdot m\text{H}_2\text{O}]^{x-}$, onde x pode ter o valor entre 0,20 e 0,33. Os ânions (A^{n-}) e as moléculas de água interlamelares podem ser trocados por outros ânions, o que, em teoria, faz das hidrotalcitas bons trocadores aniônicos (LAZARIDIS *et al.*, 2003)

Nos últimos anos muitos estudos têm sido dedicados à investigação da habilidade dos hidróxidos duplos lamelares em remover aniões nocivos, tais como arsenato, cromato, etc., de águas contaminadas, por meio da adsorção em superfície e da troca aniônica destes pelos ânions interlamelares da estrutura do HDL (GOH *et al.*, 2008). No entanto, após o processo de adsorção torna-se difícil a remoção destes adsorventes do meio aquoso até mesmo com o auxílio de alguns métodos tradicionais de separação, tais como filtração e sedimentação (HU *et al.*, 2011). Desta forma, a tecnologia magnética é uma solução promissora. Materiais inorgânicos ou poliméricos têm sido utilizados como suporte para obtenção de adsorventes magnéticos, que são facilmente removidos da solução aquosa através da aplicação de um campo magnético, o que diminui, naturalmente, o custo e o tempo gastos na recuperação do material adsorvedor (DENKBAŞ *et al.*, 2002).

Neste trabalho, as propriedades de troca aniônica e adsorção da hidrotalcita foram combinadas com as propriedades magnéticas do óxido de ferro para produzir um adsorvente magnético, a hidrotalcita-óxido de ferro (HT-Fe). Após calcinação do HT-Fe a 500 °C por 4 horas, obteve-se o composto

HT-Fe 500, que teve sua eficiência avaliada na remoção de Cr(VI) de soluções aquosas. Para isso, verificou-se o efeito da temperatura (25 a 45 °C) nas isotermas de equilíbrio de adsorção, o comportamento termodinâmico de adsorção através das variações de entalpia, entropia e energia livre de Gibbs e o ajuste de modelos cinéticos capazes de fornecer informações sobre o mecanismo do processo adsorptivo.

2. Parte experimental

2.1. Síntese da hidrotalcita (HT) e da hidrotalcita-óxido de ferro calcinada (HT-Fe 500)

A síntese da hidrotalcita foi realizada pelo método de coprecipitação a pH variável utilizando a razão molar Al/(Al + Mg) igual a 0,33, em presença de NaOH e Na₂CO₃ (REICHLE, 1987). Desta forma, 100 mL de uma solução 1,01 mol L⁻¹ de Mg(NO₃)₂.6H₂O e 0,510 mol L⁻¹ de Al(NO₃)₃.9H₂O foram adicionados (1 ml min⁻¹), com o auxílio de uma bomba peristáltica, a 100 mL de uma solução de NaOH 3,61 mol L⁻¹ e Na₂CO₃ 1,68 mol L⁻¹, mantida sob vigorosa agitação e à temperatura ambiente. A mistura reacional foi mantida sob agitação por mais 140 minutos e o gel formado seco em estufa por 18 horas a 60 °C. Posteriormente, lavou-se o material com água deionizada até que o pH da água de lavagem adquirisse a neutralidade. Em seguida, o material sólido obtido – Hidrotalcita (HT) - foi seco em estufa a 80 °C por mais 12 horas, macerado e acondicionado em dessecador (TOLEDO *et al.*, 2011).

Na síntese do compósito magnético HT-Fe ajustou-se uma quantidade da hidrotalcita obtida a uma razão em massa de HT : óxido de ferro de 1:0,3. Esta é a menor razão na qual o compósito ainda manifestou propriedades magnéticas e que resultou em um menor consumo de reagentes e em um ganho na capacidade de adsorção do adsorvente, pois o óxido de ferro em excesso na superfície pode bloquear parte dos sítios de adsorção do HDL de partida (TOLEDO *et al.*, 2011; PERGHER *et al.*, 2005). Desta forma, prepararam-se 400 mL de uma suspensão de HT, com FeCl₃.6H₂O e FeSO₄.7H₂O nas proporções de 1,25; 0,25 e 0,6 g L⁻¹, respectivamente. A

suspensão foi aquecida até 70 °C e a precipitação do óxido de ferro obtida pela adição de 30 mL de NaOH 5 mol L⁻¹. O material obtido (HT-Fe) após lavado com água deionizada, foi seco em estufa a 70 °C por 18 h.

Para a obtenção do compósito calcinado (HT-Fe 500), o HT-Fe foi mantido em mufla por 4 horas a 500 °C e acondicionado em dessecador para uso posterior.

2.2. Caracterização dos materiais

Os materiais preparados foram caracterizados por técnicas complementares: difratometria de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia no infravermelho. As análises de difração de raios-X foram realizadas em difratômetro X-ray Diffraction System modelo X' Pert PRO (PANalytical) utilizando filtro de Fe e radiação Co- α ($\lambda = 1,78890 \text{ \AA}$) e variação angular de 10-80° (2 θ). Para as análises de microscopia eletrônica de varredura as amostras que não são condutoras de corrente elétrica devem ser previamente metalizadas com um material condutor. Desta forma, as amostras foram previamente recobertas, através da precipitação a vácuo, com uma película micrométrica de ouro em metalizador (Sputter coating attachment), modelo SCA 010 e analisadas, em seguida, em um microscópio marca LEO, modelo 1430 VP. O recobrimento seguiu rigorosamente o contorno do material para não resultar em imagens não verdadeiras da topografia da amostra. A análise de espectroscopia no infravermelho foi realizada diretamente sobre a amostra em um espectrofotômetro infravermelho VARIAN 660-IR com acessório de reflectância atenuada PIKE GladiATR na região de 400 a 4000 cm⁻¹.

2.3. Experimentos de adsorção

Com o objetivo de avaliar o efeito do pH sobre a capacidade de adsorção de Cr(VI) pelo compósito HT-Fe 500, estudos em batelada foram realizados para valores inteiros de pH compreendidos entre 1 e 10. Assim, amostras de 100 mg de HT-Fe 500 foram adicionadas a 20 mL de soluções de

Cr(VI) 75 mg L⁻¹ com os diferentes valores de pH previamente ajustados com soluções diluídas de NaOH e/ou HCl. O sistema permaneceu sob agitação constante a 25°C em banho termostatizado por 24 horas.

Para os estudos das isotermas de equilíbrio a dosagem do adsorvente em solução foi mantida em 5,0 g L⁻¹. Nestes estudos, amostras de HT-Fe 500 foram mantidas em contato por 24 horas em banho termostatizado com soluções de Cr(VI) em diferentes concentrações (10 a 200 mg L⁻¹) e valores de pH previamente ajustados para 7. A fim de avaliar o efeito da temperatura no processo de adsorção, as isotermas foram realizadas a 25, 30, 35, 40 e 45 °C.

A análise da cinética do processo de adsorção foi realizada em batelada a 25 °C, onde a dosagem do HT-Fe 500 em solução foi mantida em 5,0 g L⁻¹ em soluções de Cr(VI) de diferentes concentrações (75, 100 e 200 mg L⁻¹) com valores de pH previamente ajustados para 7,0. As amostras foram agitadas e alíquotas do sobrenadante retiradas em diferentes períodos de tempo (30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270, 300, 330, 360, 390, 420 e 450 min).

Para avaliar a eficiência de remoção de Cr(VI) pelo compósito HT-Fe 500 em uma amostra real, realizou-se coleta de efluentes de água de lavagem da eletrodeposição de níquel-cromo, de uma empresa de galvanoplastia de peças utilizadas na indústria moveleira localizada na cidade de Ubá - MG. A especiação de Cr(III) e Cr(VI) na amostra de efluente de galvanoplastia foi feita pelo método proposto na literatura (APHA, 2005). Este método envolveu duas etapas: a determinação de Cr total por Espectrometria de Absorção Atômica com curva analítica na faixa de 0 a 15 mg L⁻¹ de cromo hexavalente e a determinação de Cr(VI) por Espectrometria de Absorção Molecular (UV-Vis), após reação desse íon com 1,5-difenilcarbazida.

Para avaliar a competição de algumas espécies aniônicas pelo adsorvente, a concentração de cloreto, fosfato, nitrato e sulfato foram determinadas na amostra de efluente industrial seguindo os métodos descritos na literatura (APHA, 2005). Isotermas a 25 °C foram realizadas diretamente no efluente onde as concentrações de Cr(VI) foram ajustadas entre 10 a 200 mg L⁻¹ e o pH para 7,0. A dosagem do adsorvente em solução foi mantida em 5,0 g L⁻¹.

Em todos os estudos, os ensaios foram realizados em duplicata e a concentração de Cr(VI) foi determinada por Espectroscopia de Absorção Atômica (F AAS). A quantidade de Cr(VI) por unidade de massa do adsorvente (q) dada em mg g^{-1} foi calculada a partir da equação 1:

$$q = \left(\frac{C_0 - C_e}{M} \right) \times V, \quad (1)$$

onde C_0 e C_e (mg L^{-1}) são, respectivamente, as concentrações inicial e de equilíbrio de Cr(VI), M é a massa de HT-Fe 500 (g) e V o volume da solução (L).

A solução estoque de Cr(VI), 1000 mg L^{-1} , foi preparada pela dissolução de 2,8290 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, previamente seco em mufla, em água deionizada utilizando um balão volumétrico de 1000 mL. As soluções de diferentes concentrações de Cr(VI) usadas nos experimentos foram obtidas a partir de diluições da solução estoque.

3. Resultados e discussão

3.1. Caracterização dos materiais

Os resultados da análise por difratometria de raios-X confirmaram que a hidrotalcita foi devidamente sintetizada apresentando um padrão de difração de acordo com os padrões cristalográficos apresentados na literatura, ou seja, os picos obtidos para os valores de 2θ iguais a $13,70^\circ$ e $27,4^\circ$, correspondem respectivamente, aos planos de difração em (0 0 3), (0 0 6) e indicam que o material sintetizado apresenta simetria romboédrica (GILLMAN, 2006; RODRIGUES, 2007). A definição dos picos encontrados indicou ainda uma alta cristalinidade para a mesma, o que se deve à proximidade dos raios iônicos de Mg e Al (0,66 e 0,51 Å, respectivamente) (RODRIGUES, 2007). Os difratogramas da hidrotalcita (HT), da hidrotalcita-óxido de ferro (HT-Fe), da hidrotalcita-óxido de ferro calcinada a 500°C (HT-Fe 500) e da hidrotalcita reidratada em solução de Cr(VI), HT-Fe 500-Cr(VI), são mostrados na Figura 1. Observa-se pela Figura 1 que não houve alteração estrutural da hidrotalcita

devido à incorporação do óxido de ferro, uma vez que grande parte dos picos está sobreposta, indicando que ocorreu apenas a deposição do óxido de ferro em sua superfície. A calcinação destruiu a estrutura lamelar do compósito HT-Fe, transformando-o em um óxido misto, o que é evidenciado pela ausência dos picos em $13,7^\circ$ e $27,4^\circ$ no difratograma do HT-Fe 500. Já pelo difratograma do compósito HT-Fe 500-Cr(VI) ficou evidenciado o efeito memória (reestabelecimento da estrutura lamelar) deste HDL, uma vez que os picos correspondentes ao compósito original foram reestabelecidos após o contato do adsorvente com a solução do contaminante cromo hexavalente. No entanto, houve uma diminuição da intensidade destes picos reestabelecidos e conseqüentemente uma diminuição do espaçamento interlamelar, fato que se deve à substituição dos íons carbonato, da região interlamelar, pelas espécies aniônicas de Cr(VI), pois o raio iônico do Cr^{6+} é aproximadamente quatro vezes menor que o raio iônico do CO_3^{2-} (SETZ, 2009; MAIA *et al.*, 2003).

Devido às condições de síntese, o óxido de ferro presente na superfície da hidrotalcita apresenta-se como uma mistura de óxidos. Pela análise de difratometria de raios-X (Figura 1) pode-se observar a mistura de óxidos, formada pela presença de $\alpha\text{-FeO(OH)}$ (goethita), evidenciada pelos picos em $d = 0,4193$; $0,2098$ e $0,1613$ nm e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemita) em $d = 0,2506$ e $0,2956$ nm (CORNELL *et al.*, 2003).

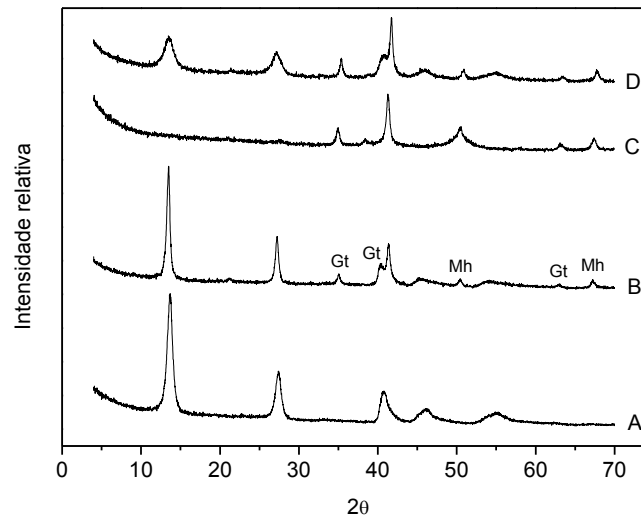


Figura 1. Difratogramas de raios-X: hidrotalcita, HT (A), hidrotalcita-óxido de ferro (HT-Fe) (B), hidrotalcita-óxido de ferro calcinada a 500 °C (HT-Fe 500) (C) e hidrotalcita-óxido de ferro reidratado em solução de Cr(VI) (HT-Fe 500-Cr(VI)) (D). (Gt = goethita e Mh = maghemita)

As propriedades magnéticas do material representam grande vantagem porque permitem que o adsorvente seja facilmente removido da solução aquosa, após adsorção do contaminante, por um simples processo magnético.

A maghemita, presente na superfície do adsorvente sintetizado conferiu a ele propriedades magnéticas, conforme mostrado na Figura 2.

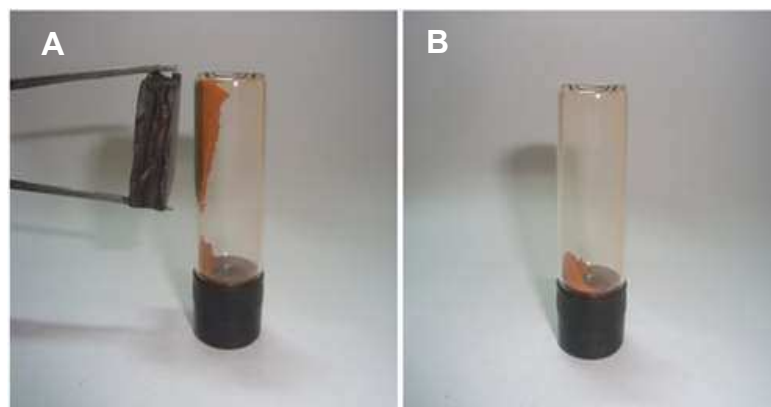


Figura 2. Comportamento do compósito HT-Fe 500 na presença (A) e na ausência (B) de um ímã de 0,3 T.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para avaliar a forma e a topografia da HT, do compósito magnético HT-Fe, do compósito HT-

Fe 500 e do compósito HT-Fe reidratado em solução de Cr(VI). As micrografias de MEV para todos estes compósitos são apresentadas na Figura 3.

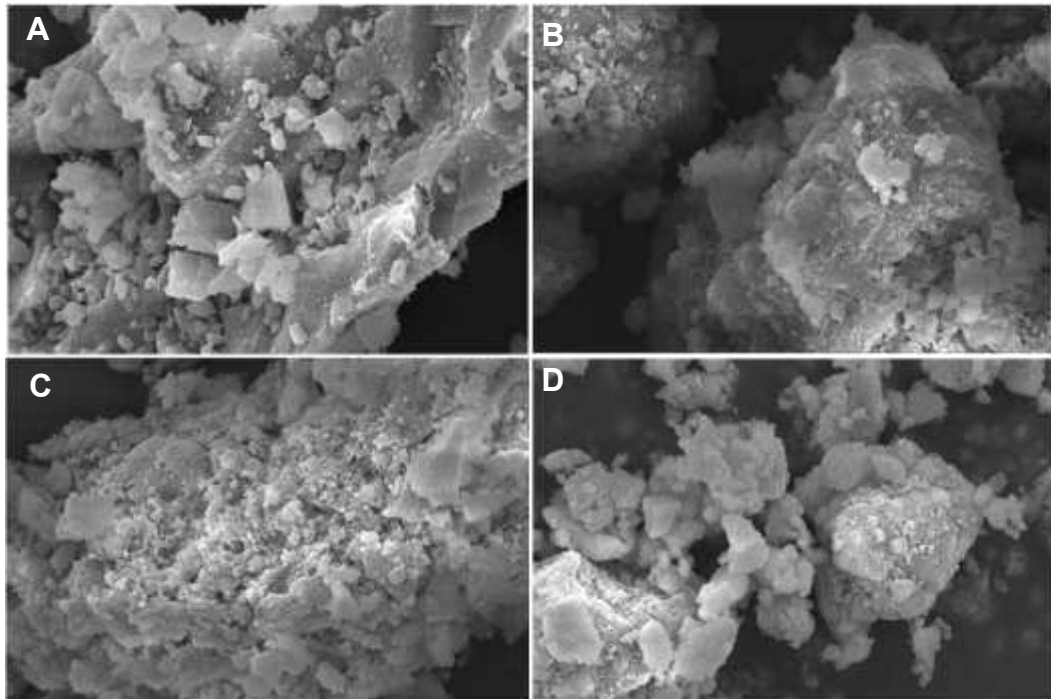


Figura 3. Micrografias com escala de 10 μm e ampliação de 4.000 vezes da HT (A), do compósito HT-Fe (B), do compósito HT-Fe 500 (C) e do compósito HT-Fe 500-Cr(VI) (D).

A partir da Figura 3 (A) é possível visualizar que a hidrotalcita é composta por lâminas, que se referem à sobreposição das camadas dos octaedros da estrutura lamelar, cujos vértices são ocupados por hidroxilas e os centros, de forma alternada, pelos cátions metálicos Mg^{2+} e Al^{3+} . Em B, é possível observar que ocorreu a deposição de óxido de ferro na superfície da hidrotalcita, formando um aglomerado de aparência esponjosa e com cristais de pequeno tamanho, que é responsável pelo aumento da heterogeneidade da superfície deste adsorvente (GONÇALVES *et al.*, 2008). Já com a calcinação (Figura 3-C), observou-se a compactação do adsorvente, onde há um maior preenchimento dos espaços e conseqüentemente uma melhor distribuição do óxido de ferro pela superfície da hidrotalcita. Isto ocorre devido à eliminação da água e do ânion interlamelar carbonato na forma de CO_2 , o que faz com que a

estrutura lamelar entre em colapso e se desestabilize. Em Figura 3-D, evidencia-se a recuperação da aparência esponjosa menos uniforme, semelhante à apresentada em Fig.3-B, fato este que se deve à reconstrução da estrutura lamelar (efeito memória) para o compósito, obtida pela incorporação de moléculas de água e espécies do contaminante Cr(VI).

Na Figura 4 são mostrados os espectros obtidos na região do infravermelho para o compósito HT-Fe 500 (A), para o HT-Fe (B) e (C) para o compósito HT-Fe 500-Cr(VI). Na Fig. 4 (A), não foram evidenciadas bandas de ligações características da molécula de água e do ânion carbonato, o que confirma a eliminação destes pela calcinação realizada a 500 °C. Para Fig. 4 (B e C), as bandas de absorção, presentes a $\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas às vibrações de estiramento da ligação H – O dos grupos OH da camada de hidróxidos; uma banda referente à vibração da água aparece em $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ e sua intensidade é dependente do tipo de ânion e da quantidade de água na região interlamelar (YANG *et al.*, 2005; CONCEIÇÃO *et al.*, 2007).

O ânion carbonato em um ambiente simétrico é caracterizado por uma simetria planar D_{3h} , com três bandas de absorções ativas no infravermelho, como no caso do ânion carbonato livre. No espectro do HT-Fe estas bandas ocorreram entre 450 a 780 cm^{-1} , onde também foram evidenciadas as bandas correspondentes às vibrações das ligações Al – O e Mg – O. A presença de um ombro em torno de 1400 cm^{-1} ou de uma banda na região de 1360 cm^{-1} tem sido atribuída à redução da simetria do carbonato (sítio de simetria C_{2v}) e à desordem natural no espaço interlamelar (BASTIANI, 2001). Observou-se ainda para o HT-Fe um deslocamento das bandas, que pode ser atribuído a uma perturbação do ânion carbonato com o óxido de ferro, cuja ligação Fe – O se manifesta na banda evidenciada em $\sim 602\text{ cm}^{-1}$ (CONCEIÇÃO *et al.*, 2007). A semelhança observada para os espectros de infravermelho B e C comprova a eficiência da reconstrução estrutural do HDL original após a sua reidratação e incorporação do cromo hexavalente.

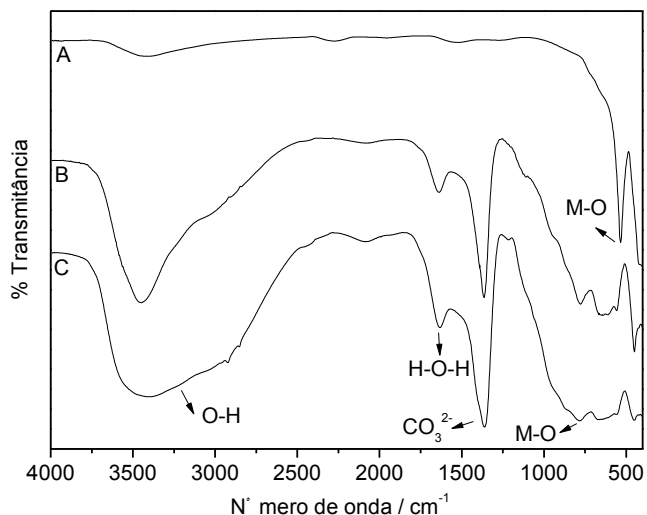


Figura 4. Espectros de infravermelho para HT-Fe 500 (A), HT-Fe (B) e HT-Fe 500-Cr(VI) (C).

3.2. Efeito do pH inicial

A Figura 5 mostra a eficiência na remoção de Cr(VI) pelo composto calcinado HT-Fe 500 para os diferentes valores de pH avaliados.

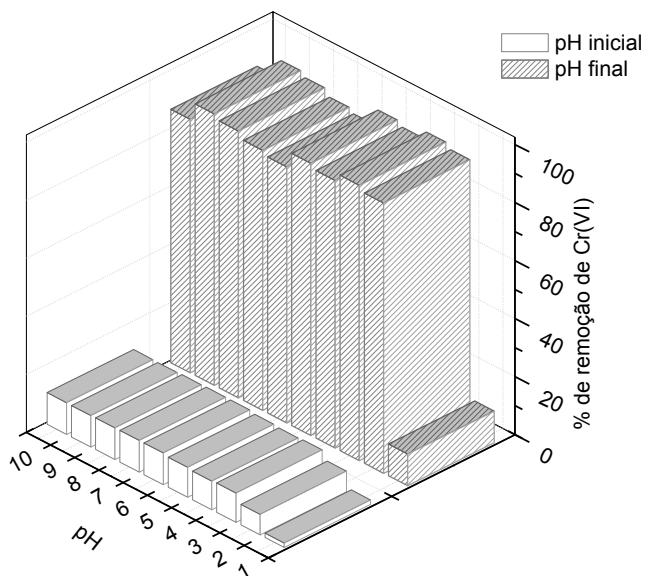


Figura 5. Avaliação do pH na adsorção de Cr(VI) pelo composto HT-Fe 500.

A Figura 5 mostra que em valor de pH inicial da solução de cromo hexavalente igual a 1,0 a eficiência de remoção foi apenas de 10,9%. Já para os valores de pH compreendidos entre 2,0 a 10,0 houve um aumento

considerável e similar na quantidade de Cr(VI) removida, onde o menor valor obtido foi de 87,4% em valor de pH inicial da solução igual a 10,0 e a maior remoção percentual (94,9%) foi encontrada para pH inicial da solução igual a 3,0. O contato entre adsorvente e as soluções do contaminante proporcionou ainda um aumento nos valores de pH inicial destas para valores maiores que 9,8, exceto para a solução de pH inicial igual a 1,0 que teve seu valor de pH final alterado para 1,5. O aumento do pH da solução se deve ao processo envolvido na adsorção de Cr(VI) que, no caso de um material calcinado, ocorre através da reidratação do adsorvente, capaz de intercalar espécies do oxianion contaminante na região interlamelar e tornar as soluções alcalinas, pois parte das hidroxilas (OH⁻) do HDL original são substituídas pelo oxianion na reconstrução do HDL e são liberadas para a solução (GOH *et al.*, 2008; GOSWAMME *et al.*, 1998). O aumento da alcalinidade das soluções favoreceu a remoção do metal, pois a espécie predominante em meio básico é o cromato (CrO₄²⁻), que por ser uma espécie aniônica bivalente, apresenta maior interação eletrostática pela lamela do adsorvente, que tem carga elétrica positiva. Já para a solução onde o pH final foi menor que 2,0, a baixa remoção se deve a predominância da espécie totalmente protonada, H₂CrO₄, que por não apresentar carga, apresenta baixa afinidade pelo adsorvente. Outro fator envolvido na baixa eficiência em valores baixos de pH é a perda de estabilidade dos HDLs e consequente danificação de suas estruturas, o que pode diminuir significativamente a adsorção de oxianions (OWLAD *et al.*, 2010; GOH *et al.*, 2008). O aumento de pH da solução após a adsorção de Cr(VI) faz com que este adsorvente se torne bastante interessante, principalmente para o tratamento de efluentes de galvanoplastia. Os efluentes de galvanoplastia são ácidos e após o processo de adsorção necessitam ser neutralizados para a sua reutilização ou descarte. Como o HT-Fe 500 promove um aumento no valor final de pH da solução de Cr(VI), isto representaria uma economia no consumo de reagentes necessários para a realização da neutralização dos efluentes.

Como não houve diferença significativa na eficiência de remoção na faixa de pH 2,0 a 10,0, os experimentos posteriores foram realizados com valores de pH inicial das soluções ajustados para 7,0.

3.3. Isotermas de adsorção

Os dados obtidos para a adsorção de Cr(VI) no equilíbrio foram explorados usando os modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich a fim de determinar a correlação entre a massa de adsorvato na fase sólida e a concentração de equilíbrio deste na fase aquosa. A adsorção segundo a isoterma de Langmuir é dada pela equação 2:

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

Onde q_{\max} (mg g^{-1}) e b (L mg^{-1}) são as constantes de Langmuir associadas, respectivamente, à capacidade e à energia de adsorção, q_e é a quantidade do íon metálico adsorvido (mg g^{-1}) e C_e , a concentração de equilíbrio, em mg L^{-1} .

O modelo de Langmuir assume que a adsorção ocorre em monocamada, não há interação entre os íons adsorvidos e os sítios de adsorção são idênticos (AKSU, 2002). A forma linearizada da equação de Langmuir é dada pela equação 3:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} b} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (3)$$

O gráfico experimental foi obtido plotando C_e/q_e versus C_e e os valores das constantes de Langmuir (q_{\max} e b), obtidos pelo método da regressão linear, são mostrados na Tabela 1.

A isoterma de Freundlich (equação 4) é uma equação empírica que assume que o processo de adsorção ocorre em multi camadas em superfícies heterogêneas e a capacidade de adsorção está relacionada com a concentração de Cr(VI) no equilíbrio (LI *et al.*, 2005).

$$q_e = K_F C_e^n \quad (4)$$

Onde q_e e C_e são, respectivamente, a quantidade adsorvida (mg g^{-1}) e a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}); K_F e n , são as constantes de

Freundlich relacionadas à capacidade e intensidade de adsorção, respectivamente.

A forma linearizada da equação de Freundlich é dada pela equação 5:

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

O gráfico experimental foi obtido plotando $\ln q_e$ versus $\ln C_e$ e os valores das constantes de Freundlich (K_F e n) foram obtidos pelo método da regressão linear, conforme mostrado na Tabela 1.

O modelo de três parâmetros Langmuir-Freundlich (equação 6) tem sido aplicado para tratar estudos de adsorção em superfícies heterogêneas. O limite $n = 1$ corresponde a um sistema homogêneo, enquanto $n < 1$ refere-se ao aumento da heterogeneidade (GUILARDUCI *et al.*, 2006).

$$q_e = Q \frac{(bC_e)^{1/n}}{1 + (bC_e)^{1/n}} \quad (6)$$

Na equação 6, Q (mg g^{-1}) é a quantidade máxima de adsorção que reflete a área ocupada por uma monocamada de adsorvente, C_e é a concentração de equilíbrio na fase líquida (mg L^{-1}), b é a constante relacionada à média da afinidade do adsorvato pela superfície do adsorvente (L mg^{-1}) e n é o índice de heterogeneidade, que varia de 0 até 1.

Tabela 1. Parâmetros calculados a partir dos modelos de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich para a adsorção de Cr(VI) pela hidrotalcita-óxido de ferro calcinada (HT-Fe 500)

Modelo de Isotherma	Temperatura (K)				
	298	303	308	313	318
Langmuir					
q _{max} (mg g ⁻¹)	25,92	29,66	26,99	31,63	32,35
b (L mg ⁻¹)	0,13	0,12	0,11	0,11	0,084
R _L	0,040	0,043	0,047	0,047	0,060
R ²	0,977	0,787	0,973	0,974	0,978
Freundlich					
k _F ((mg g ⁻¹)(L mg ⁻¹) ^{1/n})	3,36	4,11	0,18	3,09	2,45
n	1,83	1,99	0,63	1,58	1,50
R ²	0,735	0,866	0,934	0,852	0,716
Langmuir-Freundlich					
q _{max} (mg g ⁻¹)	25,93	48,31	39,78	38,56	40,17
b (L mg ⁻¹)	0,16	0,35	0,40	0,10	0,056
n	0,16	0,75	0,77	0,93	0,91
R ²	0,989	0,997	0,993	0,996	0,996

Como mostrado na Tabela 1, o modelo de isoterma de três parâmetros de Langmuir-Freundlich se ajustou melhor aos dados experimentais de adsorção de Cr(VI) pelo compósito calcinado HT-Fe 500, uma vez que os coeficientes de determinação (R²) para este foram maiores que os apresentados pelos outros modelos. Este modelo, que é uma combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich, também conhecido como modelo Sips, é normalmente utilizado quando se tem sólidos heterogêneos e de acordo com BRINQUES, 2005, a relação entre as quantidades de Cr(VI) livre em solução e adsorvida no HT-Fe 500 é uma forma exponencial. A heterogeneidade da superfície do adsorvente foi confirmada pelos valores de $n < 1$. Desta forma, este modelo prediz que para altas concentrações de Cr(VI) a adsorção ocorre preferencialmente em monocamada na superfície heterogênea do adsorvente (SANTOS, 2008). O parâmetro q_{max} tem sido utilizado para estimar a adsorção máxima e b é a constante relacionada à energia de ligação soluto-superfície do adsorvente. Quanto menores os valores de b, maior a tendência de formação do complexo adsorvente-adsorvato. Desta forma, verifica-se pelos valores de b estimados pelo modelo Sips ($b < 0,403$), que a formação do HT-Fe 500-Cr(VI) é bastante favorável (GONÇALVES *et al.*, 2008). Para a faixa de temperatura

estudada, a capacidade máxima de adsorção prevista pelo modelo Sips esteve entre 25,9 e 48,3 mg g⁻¹, que é superior a valores estimados pelo modelo de Langmuir para outros hidróxidos duplos lamelares utilizados na adsorção de Cr(VI), tais como HDL Mg-Al não calcinado (16,3 mg g⁻¹(ÁLVAREZ-AYUSO e NUGTEREN, 2005)), HDL Mg-Al-Zr calcinado a 450 °C (24 mg g⁻¹(DAS *et al.*, 2004)) e HDL Mg-Al carbonato não calcinado (23,2 mg g⁻¹(MANJU *et al.*, 1999)), o que confirma o bom potencial do HT-Fe 500 na descontaminação de águas contendo espécies de Cr(VI).

3.4. Cinética de adsorção

As informações sobre a cinética de adsorção são necessárias para selecionar a condições ideais que favorecem a remoção de íons metálicos em processos de batelada. Para investigar o mecanismo de adsorção juntamente com o potencial deste no controle de alguns passos envolvidos no processo, tais como transporte de massa ou reações químicas, os modelos cinéticos têm sido constantemente utilizados para analisar os dados experimentais (FEBRIANTO *et al.*, 2009). Neste trabalho foram explorados os modelos de pseudo-primeira ordem de Lagergren, pseudo-segunda ordem de Ho e difusão intra-partícula.

O modelo de pseudo-primeira ordem de Lagergren (TSENG *et al.*, 2010) é representado pela seguinte equação:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2,303} t \quad (7)$$

Onde q_t e q_e (mg g⁻¹) são as quantidades de Cr(VI) adsorvidas por unidade de massa em um tempo t e no equilíbrio, respectivamente e K_1 (min⁻¹) é a constante cinética para adsorção de primeira ordem.

A equação 7 apresenta uma relação linear entre $\log(q_e - q_t)$ e t . Cálculos de regressão linear permitem obter os valores de K_1 e q_e . Estes valores foram calculados para a adsorção de Cr(VI) no compósito HT-Fe 500 e mostrados na Tabela 2.

O modelo linearizado de pseudo-segunda ordem de Ho (HU *et al.*, 2011) é representado pela equação 8, onde K_2 é a constante de segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e} t + \frac{1}{K_2 q_e^2} \quad (8)$$

Plotando-se t/q_t versus t , os coeficientes angular e linear são, respectivamente $1/q_e$ e $1/(K_2 q_e^2)$. Os valores da constante de pseudo-segunda ordem (K_2) e a quantidade adsorvida no equilíbrio (q_e) foram obtidos a partir destes valores e apresentados na Tabela 2. A constante K_2 foi utilizada ainda para calcular a razão de adsorção inicial h ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) para $t \rightarrow 0$, partir da equação 9 (DJERIBI *et al.*, 2008):

$$h = K_2 q_e^2 \quad (9)$$

O modelo de difusão intra partícula (VENUGOPAL e MOHANTY, 2011) é descrito através da equação 10:

$$q_t = K_p t^{1/2} + C \quad (10)$$

Onde K_p é a constante de difusão intra partícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$) e C é a constante de adsorção que representa o coeficiente linear quando se plota o gráfico q_t versus $t^{1/2}$. Os resultados da aplicação deste modelo aos dados cinéticos da adsorção de Cr(VI) pelo HT-Fe 500 também são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros cinéticos para a adsorção de Cr(VI) pelo compósito calcinado hidrotalcita-óxido de ferro calcinado (HT-Fe 500) (T = 298 K)

C _o (mg L ⁻¹)	q _e exp (mg g ⁻¹)	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem				Dif. Intra Partícula	
		K ₁ (min ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹)	R ²	K ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹)	h (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	K _p	R ²
75	10,38	3,73 x 10 ⁻³	8,81	0,927	8,17 x 10 ⁻⁴	12,81	0,13	0,996	0,46	0,894
100	15,84	3,50 x 10 ⁻³	15,58	0,995	1,36 x 10 ⁻⁴	21,94	0,066	0,991	1,36	0,988
200	30,46	3,60 x 10 ⁻³	31,16	0,995	9,23 x 10 ⁻⁴	39,71	1,46	0,971	0,68	0,988

Embora os valores de R^2 para os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem sejam semelhantes e próximos da unidade ($R^2 > 0,927$), os parâmetros cinéticos na Tabela 2 mostram que os dados experimentais da adsorção de Cr(VI) pelo HT-Fe 500 se ajustam melhor ao modelo de pseudo-primeira ordem, pois os valores da capacidade de adsorção prevista por este modelo são muito próximos dos valores obtidos experimentalmente. A relação entre quantidade de Cr(VI) adsorvida versus tempo é mostrada na Figura 6.

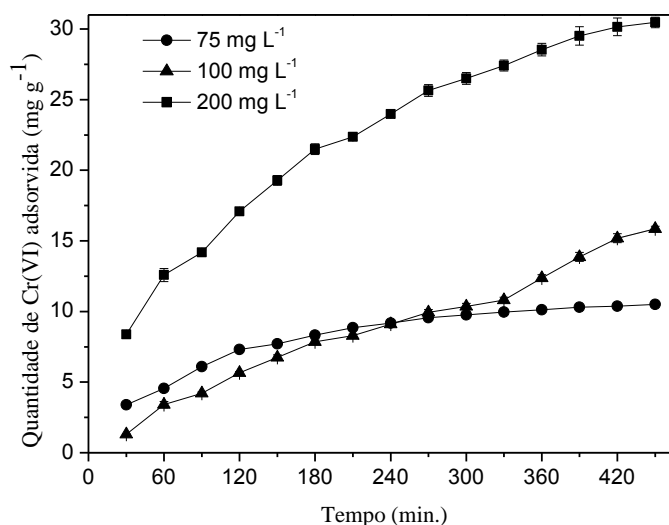


Figura 6. Efeito do tempo de contato na adsorção de Cr(VI) pelo compósito HT-Fe 500 para concentrações iniciais de 75 (●), 100 (▲) e 200 mg L⁻¹ (■).

A partir da Figura 6 verifica-se que para a concentração inicial de cromo(VI) igual a 75 mg L⁻¹ o tempo necessário de contato entre adsorvente e adsorvato para se atingir o equilíbrio é de aproximadamente 270 minutos. Já para as outras concentrações (100 e 200 mg L⁻¹) avaliadas, o tempo foi aproximadamente o mesmo e igual a 420 minutos.

O ajuste dos dados experimentais da adsorção de Cr(VI) pelo HT-Fe 500 ao modelo de pseudo-primeira ordem indica que a taxa de adsorção é diretamente proporcional à diferença entre as concentrações inicial e de equilíbrio do adsorvato e que o processo depende do número de íons metálicos presente em solução. O modelo de pseudo-primeira ordem, ao contrário do pseudo-segunda ordem, sugere que não há partilha ou troca de elétrons entre

metal e adsorvente, caracterizando o processo de adsorção entre adsorvente e adsorvato como uma fisiossorção (KHAMBHATY *et al.*, 2009).

3.5. Termodinâmica de adsorção

Os dados experimentais obtidos para a adsorção de Cr(VI) pelo HT-Fe 500 em diferentes temperaturas foram utilizados para o cálculo dos parâmetros termodinâmicos, tais como energia livre de Gibbs (ΔG°), variação de entalpia (ΔH°) e variação de entropia (ΔS°). A variação na energia livre de Gibbs foi calculada a partir da equação 11, levando-se em consideração a constante de Langmuir, b , e também a equação de Van Hoff (KHAMBHATY *et al.*, 2009; ALBADARIN *et al.*, 2012). Os resultados são mostrados na Tabela 3.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(55,5 b) \quad (11)$$

Na equação 11, R é a constante dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e T a temperatura (K).

A relação entre ΔG° , ΔH° e ΔS° é expressa conforme a equação:

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

A determinação de ΔH° e ΔS° é feita através da equação 13:

$$\ln(55,5b) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (13)$$

Plotando-se o gráfico de $\ln(55,5 b)$ versus $1/T$, os valores de ΔH° e ΔS° foram determinados a partir dos coeficientes angular e linear, respectivamente, e apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros termodinâmicos da adsorção de Cr(VI) pelo compósito calcinado HT-Fe 500

Temperatura	$\ln(55,5b)$	$\Delta G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S^\circ / \text{kJ mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
298,15	1,97	- 4,89		
303,15	1,90	- 4,79		
308,15	1,81	- 4,63	-15,29	- 68,0
313,15	1,79	- 4,67		
318,15	1,54	- 4,08		

Os valores negativos de ΔG° apresentados na Tabela 3 confirmam a viabilidade do processo de adsorção e a natureza espontânea deste, o que potencializa o uso do adsorvente em processos convencionais de descontaminação de águas ou efluentes contendo cromo hexavalente (HU *et al.*, 2011). Já o valor negativo da variação de entalpia confirma a natureza exotérmica da adsorção e o valor negativo da variação de entropia padrão vem a confirmar o resultado apresentado pelo estudo cinético, ou seja, que o processo de remoção de Cr(VI) pelo compósito calcinado HT-Fe 500 se trata de uma adsorção física e não química (FERNANDES, 2008). A magnitude do ΔH° também pode confirmar a natureza da adsorção, ou seja, entre 2,1 e 20,9 kJ mol^{-1} sugere que o processo de adsorção é físico e entre 20,9 e 418,4 kJ mol^{-1} é químico (VENUGOPAL e MOHANTY, 2011). No presente estudo, o valor de ΔH° é de 15,29 kJ mol^{-1} , indicando que o processo de adsorção é físico. Devido à estrutura iônica lamelar das hidrotalcitas, as contribuições eletrostáticas são as principais forças envolvidas na adsorção física deste tipo de adsorvente. Os valores negativos de ΔG° indicam ainda uma alta afinidade dos íons de Cr(VI) pelo adsorvente HT-Fe 500 (HU *et al.*, 2011).

Há também uma diminuição da desordem na interface sólido-líquido, o que é evidenciado pelo valor negativo de ΔS° . Os valores negativos de ΔH° e ΔS° sugerem ainda que a entalpia contribuiu mais que a entropia para a obtenção de valores negativos de ΔG° .

3.6. Aplicação em efluente de galvanoplastia

As concentrações no efluente de processos de galvanoplastia, em g L^{-1} , de Cr total, Cr(VI) e Cr(III) foram, respectivamente, 24,153; 18,132 e 6,020. Amostras deste efluente de processos de galvanoplastia tiveram os valores de pH ajustados para 7,0 para a realização das isotermas de equilíbrio.

Na tabela 4 são apresentados os parâmetros para os modelos de isoterma avaliados.

Tabela 4. Parâmetros das isotermas de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich para a adsorção e remoção de Cr(VI) de efluente de processos de galvanoplastia pelo compósito HT-Fe 500.

Modelo de Isoterma					
Langmuir		Freundlich		Langmuir-Freundlich	
q _{max}	29,32	k _F	3,79	q _{max}	31,59
b	0,07	n	2,16	b	3,07
R _L	0,062	R ²	0,974	n	0,018
R ²	0,960			R ²	0,976

q_{max} (mg g^{-1}); b (L mg^{-1}); k_F ($(\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$);

Quando aplicado diretamente em uma matriz real (efluente de galvanoplastia), a capacidade de adsorção encontrada para o compósito HT-Fe 500 segundo o modelo de Langmuir-Freundlich foi de $31,59 \text{ mg g}^{-1}$, conforme apresentado na Tabela 4. Para a amostra analisada acredita-se que os principais interferentes seriam espécies aniônicas em solução. Assim, os ânions fosfato, nitrato, cloreto e sulfato foram determinados no efluente em questão ($0,20$, 2.040 , 450 e $1,22 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente). No entanto, o valor da capacidade de adsorção obtido ($31,59 \text{ mg g}^{-1}$) está muito próximo dos valores de capacidade de adsorção apresentados na Tabela 1, o que sugere baixa interferência das espécies presentes no efluente real na adsorção de Cr(VI) pelo HT-Fe 500. Desta forma, verifica-se que o adsorvente em questão é potencialmente viável para remoção de Cr(VI) de efluentes gerados em processos de galvanoplastia, pois a adsorção é espontânea e apresenta boa capacidade de remoção.

4. Conclusões

O presente estudo mostra que o compósito magnético calcinado HT-Fe 500 pode ser usado como um efetivo adsorvente para remoção de Cr(VI) de soluções aquosas e de efluente de processos de galvanoplastia. Os resultados do estudo de pH mostraram que o processo de adsorção do Cr(VI) pelo HT-Fe 500 ocorre com um aumento da alcalinidade das soluções. O aumento de pH das solução favoreceu a remoção do Cr(VI), pois a espécie predominante em meio básico é o cromato (CrO_4^{2-}), uma espécie bivalente de Cr(VI) que apresenta alta interação eletrostática pelo adsorvente. Os estudos cinéticos mostraram que os dados experimentais da adsorção de Cr(VI) no compósito calcinado HT-Fe 500 se ajustaram bem ao modelo de pseudo-primeira ordem, sugerindo que o processo de interação entre o adsorvente e adsorvato ocorre por fisiossorção. O modelo de isoterma de três parâmetros de Langmuir-Freundlich apresentou o melhor ajuste para os dados experimentais no equilíbrio, indicando que a adsorção de Cr(VI) ocorre em monocamada na superfície heterogênea do adsorvente. As capacidades de adsorção calculadas a partir deste modelo foram 25,93, 48,31, 39,78, 38,56 e 40,17 mg g^{-1} , respectivamente, para as temperaturas de 25, 30, 35, 40 e 45 °C. Já os dados termodinâmicos indicaram a espontaneidade, a natureza exotérmica e física da adsorção. Quando aplicado diretamente em uma matriz real (efluente de galvanoplastia), a capacidade de adsorção encontrada para o compósito HT-Fe 500 segundo o modelo de Langmuir-Freundlich foi de 31,59 mg g^{-1} . A principal vantagem do adsorvente HT-Fe 500 em relação aos demais utilizados na remoção de íons metálicos de soluções aquosas é a sua facilidade de remoção de soluções aquosas por um simples processo magnético.

Capítulo II

REMOÇÃO DE CROMO (VI) DE SOLUÇÕES AQUOSAS E DE EFLUENTE DE GALVANOPLASTIA POR ADSORÇÃO EM HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES INTERCALADOS COM CLORETO: INVESTIGAÇÃO CINÉTICA E DE EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO

Resumo

A adsorção de Cr(VI) por hidróxidos duplos lamelares (HDLs) contendo os cátions metálicos Mg(II)/Al(III), Mg(II)/Fe(III), Co(II)/Al(III), Co(II)/Fe(III), Ni(II)/Al(III), Ni(II)/Fe(III), Zn(II)/Al(III) e Zn(II)/Fe(III) foi investigada. Para todos estes HDLs variou-se o tipo de ânion interlamelar (CO_3^{2-} e Cl^-). Para os materiais contendo CO_3^{2-} promoveu-se a calcinação, a fim de avaliar a variação na eficiência de adsorção pelo efeito da temperatura. Após estudo preliminar de adsorção de Cr(VI) pelos materiais sintetizados, o grupo dos HDLs contendo o cloreto como ânion interlamelar foi o que apresentou maior eficiência de adsorção. Assim, os HDLs Ni-Al-Cl, Mg-Al-Cl e Co-Al-Cl foram selecionados para os estudos posteriores. Para estes HDLs, o modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi ajustado aos dados experimentais da adsorção de Cr(VI), indicando quimiossorção. No equilíbrio, o modelo de adsorção de Langmuir ajustou-se aos dados experimentais, comprovando que a adsorção ocorre em monocamada. As capacidades de adsorção previstas por este modelo (25 a 45 °C) para os três HDLs ficaram entre 39,49 e 67,39 mg g⁻¹. Os parâmetros termodinâmicos foram determinados e indicaram a natureza espontânea, exotérmica e química da adsorção. Os resultados foram satisfatórios quando se empregou os adsorventes na remoção de Cr(VI) de efluente de processos de galvanoplastia.

Abstract

Adsorption of Cr(VI) by layered double hydroxides (LDHs) containing the metal cations Mg(II)/Al(III), Mg(II)/Fe(III), Co(II)/Al(III), Co(II)/Fe(III), Ni(II)/Al(III), Ni(II)/Fe(III), Zn(II)/Al(III) and Zn(II)/Fe(III) also was investigated in this study. For these LDHs the interlayer anion was varied (CO_3^{2-} and Cl^-). Materials containing CO_3^{2-} were submitted to calcination for evaluating the increase in adsorption efficiency by the memory effect. After preliminary study of adsorption of Cr (VI) by the synthesized materials, the group of HDLs containing chloride as the interlayer anion showed the highest adsorption efficiency. Thus, the Ni-Al LDH-Cl, Mg-Al-Cl and Co-Al-Cl were selected for further studies. For these HDLs, the experimental data of the adsorption of Cr (VI) were adjusted to the kinetic model of pseudo-second order, indicating chemisorption. At equilibrium, the experimental data fitted the Langmuir model, proving that the adsorption occurs in monolayer. The adsorption capacities provided by this model (25 to 45 ° C) for three HDLs were between 39.49 and 67.39 mg g⁻¹. The thermodynamic parameters were determined and indicated spontaneous and exothermic chemical nature of adsorption. The results were satisfactory when it was used adsorbents for the removal of Cr (VI) effluent electroplating process.

1. Introdução

A presença de íons metálicos tóxicos em corpos d'água decorrente da descarga de efluentes industriais é uma das questões ambientais mais importantes da atualidade, pois estes normalmente não são biodegradáveis e apresentam a propriedade de acumulação (KUMAR *et al.*, 2008; HUI-NA *et al.*, 2012). Este é o caso de alguns metais pesados tais como cádmio, mercúrio, chumbo e cromo (BACHMANN *et al.*, 2010).

O cromo é um elemento amplamente utilizado na produção de aço inoxidável, no curtimento de couro e na indústria de galvanoplastia. Suas espécies hexavalentes são tóxicas e podem causar danos consideráveis à saúde humana como até mesmo a mutação do DNA (BACHMANN *et al.*,

2010). No ambiente, as espécies de Cr(VI) são fracamente adsorvidas no solo e apresentam, por isso, alta mobilidade, podendo causar assim, sérios danos aos sistemas biológicos (BACHMANN *et al.*, 2010). Em solução aquosa, Cr(VI) existe principalmente nas formas de cromato (CrO_4^{2-}), dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) e cromato de hidrogênio (HCrO_4^-). Em soluções básicas, ocorre a predominância da espécie CrO_4^{2-} e em soluções extremamente ácidas com valores de pH menores que 1, a espécie predominante é H_2CrO_4 . Já para a faixa de pH compreendida entre 2 e 6, predominam as espécies HCrO_4^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (OWLAD *et al.*, 2010).

Vários métodos têm sido utilizados para remover o cromo de efluentes aquosos industriais. Estes incluem a precipitação química, troca iônica, redução, precipitação eletroquímica, extração por solvente, separação por membranas, adsorção, entre outros (SAHA e ORVIG, 2010). A tecnologia de separação por adsorção tem sido amplamente utilizada em química ambiental devido ao seu baixo custo, simplicidade de operação e remoção de poluentes em baixas concentrações (ALBADARIN *et al.*, 2012). Desta forma, a adsorção é indicada no tratamento secundário de efluentes industriais que contenham cromo, visto que a redução e precipitação de Cr na forma de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (tratamento primário) geralmente não é capaz de remover este contaminante até os níveis aceitáveis para descarte (LEVANKUMAR *et al.*, 2009).

Hidróxidos duplos lamelares (HDLs) são hidróxidos metálicos mistos que têm fórmula geral expressa por $[\text{M}_{1-x}^{2+}\text{M}_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}\text{A}_{x/n}^{n-} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, onde M^{2+} e M^{3+} representam, respectivamente, cátions metálicos di e trivalente, A^{n-} um ânion de carga n , x é a razão entre os cátions di e trivalente e m o número de moléculas de água. Diversos cátions metálicos tais como Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Cr^{3+} , entre outros, já foram utilizados na síntese de HDLs. Também para os ânions, há uma grande variedade que pode ser aplicada na síntese de HDLs, que vai desde CO_3^{2-} , Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} até haletos, oxianions não metálicos e metálicos, ânions complexos de metais de transição, ânions orgânicos, poliméricos, entre outros (FORANO *et al.*, 2006; TOLEDO *et al.*, 2011). A estrutura cristalina destes compostos consiste em camadas carregadas positivamente $[\text{M}_{1-x}^{2+}\text{M}_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}$, semelhantes à estrutura lamelar da brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), e uma região

interlamelar negativa composta de ânions e moléculas de água, $A_{x/n}^{n-} \cdot mH_2O$ (TOLEDO *et al.*, 2011). A classe mais importante dos HDLs são as hidrotalcitas, que apresentam a fórmula geral $[Mg^{2+}_{1-x}Al_x^{3+}(OH)_2]^{x+}[A_{x/n}^{n-} \cdot mH_2O]^x$, onde x pode ter o valor entre 0,20 e 0,33. Os ânions (A^{n-}) e as moléculas de água interlamelares podem ser trocados por outros ânions, o que, em teoria, faz das hidrotalcitas bons trocadores aniônicos (LAZARIDIS *et al.*, 2003).

Nos últimos anos muitos estudos têm sido dedicados à síntese e à investigação da habilidade dos hidróxidos duplos lamelares em remover aniões nocivos, tais como arsenato, cromato, etc., de águas contaminadas, por meio da adsorção de superfície e da troca aniônica destes pelos ânions interlamelares da estrutura do HDL (GOH *et al.*, 2008; RIVERA *et al.*, 2007).

Neste trabalho sintetizou-se HDLs contendo os seguintes cátions metálicos na estrutura lamelar: Mg(II)/Al(III), Mg(II)/Fe(III), Co(II)/Al(III), Co(II)/Fe(III), Ni(II)/Al(III), Ni(II)/Fe(III), Zn(II)/Al(III) e Zn(II)/Fe(III). Para estes HDLs variou-se o tipo de ânion interlamelar, ou seja, os ânions intercalados foram, separadamente, o carbonato (CO_3^{2-}) e o cloreto (Cl^-). Para os materiais contendo o CO_3^{2-} promoveu-se ainda a calcinação, por 4 horas a 500 °C, com objetivo de avaliar a variação da eficiência de adsorção destes compósitos, manifestada pela perda do carbonato na forma de CO_2 e incorporação do contaminante de interesse após reidratação do material (efeito memória). Após um estudo preliminar de adsorção de Cr(VI) por todos estes materiais sintetizados, os HDLs mais eficientes (Ni-Al-Cl, Mg-Al-Cl e Co-Al-Cl) tiveram seus potenciais de atuação na remoção de Cr(VI) avaliados em estudos cinético, de equilíbrio termodinâmico, dessorção e aplicação em efluente de processos de galvanoplastia.

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais e reagentes

Todos os reagentes químicos utilizados foram de grau analítico. Todos os experimentos foram realizados em duplicata utilizando-se sempre água Milli-

Q[®] para diluição e preparo das soluções de fins analíticos. O sal K₂Cr₂O₇ foi usado como fonte de Cr(VI) e as concentrações deste analito foram obtidas por espectroscopia de absorção atômica (F AAS), utilizando um espectrômetro modelo 240FS AA, marca Agilent Technologies. As taxas de adsorção de Cr(VI) foram calculadas a partir da equação 1:

$$E(\%) = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

Onde E é a eficiência de adsorção, C₀ e C_t são, respectivamente, as concentrações de Cr(VI) na solução aquosa no tempo inicial e no tempo t.

2.2. Metodologia

2.2.1. Síntese dos hidróxidos duplos lamelares

A síntese dos HDLs foi realizada pelo método de coprecipitação a pH variável, conforme descrito na literatura (REICHLE, 1986), utilizando a razão molar M²⁺/M³⁺ [2:1], em presença de NaOH e Na₂CO₃. Desta forma, 250 mL de uma solução A, contendo 1,01 mol L⁻¹ do sal do metal divalente (M(NO₃)₂.6H₂O) e 0,505 mol L⁻¹ do sal do metal trivalente (M(NO₃)₃.9H₂O) eram adicionados (1 ml min⁻¹), através de uma bomba peristáltica, a 250 mL de uma solução B, contendo NaOH 3,61 mol L⁻¹ e Na₂CO₃ 1,68 mol L⁻¹, mantida sob vigorosa agitação e à temperatura ambiente. A mistura foi mantida sob agitação por mais 140 minutos e o gel formado, seco em estufa por 18 horas a 60 °C. Posteriormente, lavou-se o material com água deionizada até pH 7. Em seguida, o material foi seco em estufa a 80 °C por mais 12 horas, macerado e acondicionado em dessecador (TOLEDO *et al.*, 2011). Este procedimento foi realizado individualmente para a síntese de cada um dos HDLs: Mg-Al-CO₃, Mg-Fe-CO₃, Co-Al-CO₃, Co-Fe-CO₃, Ni-Al-CO₃, Ni-Fe-CO₃, Zn-Al-CO₃ e Zn-Fe-CO₃.

O mesmo método de síntese foi utilizado para a obtenção dos HDLs contendo o cloreto. Para isso, substituiu-se os reagentes M(NO₃)₂.6H₂O,

$M(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e Na_2CO_3 , respectivamente, por $\text{MCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e NaCl , onde M representa o cátion metálico de interesse.

Para eliminar o ânion interlamelar, todos os HDLs contendo o CO_3^{2-} foram submetidos à calcinação a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h. Os compósitos obtidos na calcinação (HDL-C) foram acondicionados em dessecador para serem utilizados nos estudos preliminares de adsorção de $\text{Cr}(\text{VI})$.

2.2.2. Caracterização dos hidróxidos duplos lamelares

Para a determinação da razão molar entre os elementos metálicos nos HDLs sintetizados, 0,100 g de cada um destes materiais foram pesados e submetidos à digestão ácida com 12 mL de água régia (HNO_3 e HCl 1:3 (v/v)), em forno de microondas com aumento de temperatura programada para $220\text{ }^\circ\text{C}$ em 10 min (1000 W) e mantendo esta temperatura constante por 20 min. As amostras foram então filtradas através de papel de filtro quantitativo e a concentração do metal determinada por F AAS.

Além da determinação da razão molar, todos os HDLs sintetizados foram caracterizados por difratometria de raios-X (DRX) e espectroscopia no infravermelho (IV). A DRX foi realizada em difratômetro X-ray Diffraction System modelo X' Pert PRO (PANalytical) utilizando filtro de Fe e radiação $\text{Co}\text{-}\alpha$ ($\lambda = 1,78890\text{ \AA}$) e variação angular de $10 - 70^\circ$ (2θ). A análise de IV foi realizada na região de 400 a 4000 cm^{-1} em um espectrofotômetro VARIAN 660-IR com acessório de reflectância atenuada PIKE GladiATR.

2.2.3. Experimento de adsorção de $\text{Cr}(\text{VI})$ pelos HDLs

Para avaliar a eficiência na remoção de $\text{Cr}(\text{VI})$ dos HDLs obtidos, 50 mg de cada um deles foram adicionados separadamente a tubos de centrífuga contendo 20 mL soluções de $\text{Cr}(\text{VI})$ 75 mg L^{-1} com valores de pH previamente ajustados para 4, 7 e 9. O sistema foi mantido por 24 h em banho termostático com agitação controlada a uma temperatura de $25\text{ }^\circ\text{C}$. Posteriormente, a concentração do analito no sobrenadante foi analisada por F AAS.

2.2.4. Experimentos de adsorção de Cr(VI) com os HDLs Ni-Al-Cl, Mg-Al-Cl e Co-Al-Cl

2.2.4.1. Efeito do pH

A fim de otimizar o pH para a máxima eficiência de remoção de Cr(VI) pelos HDLs Ni-Al-Cl, Mg-Al-Cl e Co-Al-Cl, soluções de Cr(VI) 75 mg L⁻¹ tiveram os valores de pH ajustados na faixa de 2 a 9. Assim, amostras de 50 mg de cada um dos três HDLs foram adicionadas a 20 mL das soluções de Cr(VI) nos diferentes valores de pH e o sistema mantido por 24 h em banho termostático com agitação controlada a uma temperatura de 25 °C. Posteriormente, a concentração do analito foi obtida por F AAS.

2.2.4.2. Cinética de adsorção

Neste estudo, promoveu-se a adição de 50 mg dos HDL Ni-Al-Cl, Mg-Al-Cl e Co-Al-Cl a 20 mL de soluções de Cr(VI) 100, 150 e 200 mg L⁻¹ em pH 7,0. O sistema foi agitado em banho termostático (QUIMIS®) com temperatura ajustada para 25 °C. Cada amostra foi retirada em um determinado tempo, seguindo a ordem de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200, 220, 240 e 260 min. A concentração de Cr(VI) no sobrenadante foi determinada por F AAS.

2.2.4.3. Isotermas de adsorção

Estes estudos foram feitos também em batelada a partir de soluções de Cr(VI) com concentrações entre 50 e 250 mg L⁻¹ e pH 7,0. Volumes de 20 mL das soluções foram adicionados a frascos contendo 50 mg dos HDLs Ni-Al-Cl, Mg-Al-Cl, Co-Al-Cl e o sistema mantido sob agitação constante, num sistema termostaticado, por um período de 24 h. Este procedimento foi realizado para as temperaturas de 25, 30, 35, 40 e 45°C. Em seguida, a concentração de Cr(VI) foi determinada por F AAS.

2.2.4.4. Efeito da competição de ânions

Para realização deste estudo, 50 mg dos HDLs Ni-Al-Cl, Mg-Al-Cl e Co-Al-Cl foram adicionados a 20 mL de soluções de Cr(VI) 75 mg L⁻¹ em pH 7,0, contendo individualmente os ânions Cl⁻, I⁻, NO₃⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻, SeO₃²⁻ e PO₄³⁻ em concentração equimolar (1,44 mmol L⁻¹). Foram utilizados no preparo das soluções os sais NaCl, KI, NaNO₃, Na₂CO₃, Na₂SO₄, Na₂SeO₃ e KH₂PO₄. Também foi mantido um tubo controle apenas com o adsorvente e o adsorvato (Cr(VI)) na concentração de 1,44 mmol L⁻¹. As amostras foram mantidas sob agitação em banho termostatizado a 25 °C por 12 h. Em seguida, as concentrações de Cr(VI) foram determinadas por F AAS.

2.2.4.5. Dessorção de Cr(VI)

Neste estudo, amostras de 50 mg dos HDLs Ni-Al-Cl, Mg-Al-Cl e Co-Al-Cl foram adicionadas a tubos de centrífuga contendo 20 mL de solução de Cr(VI) 75 mg L⁻¹ em pH 7,0. Os tubos foram mantidos sob agitação constante por 24 h a temperatura de 25 °C. Posteriormente, os HDLs foram separados das soluções e lavados com água deionizada para remoção do excesso de Cr(VI) não adsorvido. Em seguida, as amostras foram colocadas, separadamente, em contato com 5 mL de solução de NaOH 3% (m/v) por 24 h a 25 °C sob agitação constante. Este processo foi realizado por três ciclos consecutivos de adsorção/dessorção. As taxas de dessorção percentual (E'(%)) foram obtidas a partir da concentração de Cr(VI) na fase aquosa e calculadas pela equação 2:

$$E'(\%) = \frac{q_d}{q_0} \times 100 \quad (2)$$

Onde q_d é a quantidade de Cr(VI) dessorvida (mg g⁻¹) em um tempo t e q_0 é a quantidade de Cr(VI) adsorvida no HDL (mg g⁻¹).

2.2.4.6. Aplicação em efluente industrial

Para avaliar a eficiência de remoção de Cr(VI) pelos HDLs Ni-Al-Cl, Mg-Al-Cl e Co-Al-Cl em uma amostra real, realizou-se coleta de efluentes de água de lavagem da eletrodeposição de níquel-cromo, de uma empresa de galvanoplastia de peças utilizadas na indústria moveleira localizada na cidade de Ubá - MG.

A especiação de Cr(III) e Cr(VI) na amostra de efluente de galvanoplastia foi feita pelo método proposto na literatura (APHA, 2005). Este método envolveu duas etapas: a determinação de Cr total por Espectrometria de Absorção Atômica com curva analítica na faixa de 0 a 15 mg L⁻¹ de cromo hexavalente e a determinação de Cr(VI) por Espectrometria de Absorção Molecular (UV-Vis), após reação desse íon com 1,5-difenilcarbazida.

Para avaliar a competição de algumas espécies aniônicas pelo adsorvente, a concentração de cloreto, fosfato, nitrato e sulfato foram determinadas nas amostras de efluente industrial seguindo os métodos descritos na literatura (APHA, 2005). Isotermas a 25 °C foram realizadas diretamente no efluente onde as concentrações de Cr(VI) foram ajustadas entre 50 a 250 mg L⁻¹ e o pH para 7,0. A dosagem dos HDLs Ni-Al-Cl, Mg-Al-Cl e Co-Al-Cl em solução foi mantida em 2,5 g L⁻¹.

3. Resultados e discussão

3.1. Escolha dos HDLs que apresentam maiores eficiências na remoção de Cr(VI)

A eficiência na adsorção de Cr(VI) pelos diferentes HDLs sintetizados foi apresentada na Figura 1.

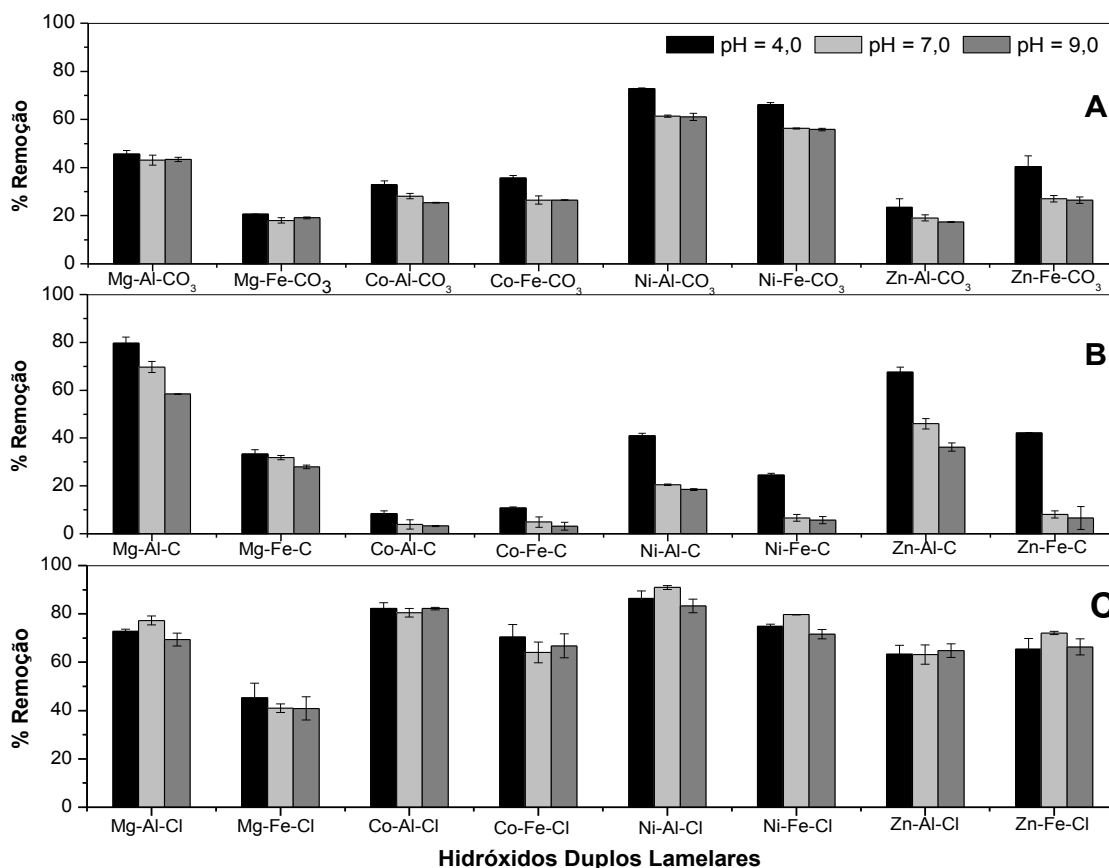


Figura 1. Avaliação da eficiência de diferentes hidróxidos duplos lamelares na adsorção de Cr(VI). (A) HDLs intercalados com carbonato; (B) HDLs calcinados; (C) HDLs intercalados com cloreto.

A Figura 1-A mostra que a maior capacidade de remoção de Cr(VI), entre os HDLs com carbonato, foi apresentada pelo HDL Ni-Al-CO₃. Para uma concentração inicial do adsorvato de 75 mg L⁻¹ a porcentagem removida por este HDL foi de 72,7, 61,3 e 61,1% da quantidade inicial, respectivamente, para valores de pH iguais a 4, 7 e 9.

Na Figura 1-B é apresentado o efeito da calcinação para os HDLs que apresentavam o carbonato no espaço interlamelar. A partir desta Figura, verificou-se que a calcinação afetou diretamente a capacidade de adsorção dos HDLs. Somente para os HDLs de Mg(II)/Al(III), Mg(II)/Fe(III) e Zn(II)/Al(III) calcinados houve um aumento significativo na quantidade de Cr(VI) removida da solução inicial, o que comprova que apenas estes materiais apresentaram estabilidade térmica nas condições de calcinação. Porém, os demais HDLs não apresentaram estabilidade térmica nas condições de calcinação e

consequentemente tiveram redução na capacidade de adsorção. Esta redução na capacidade de adsorção está associada à perda da estrutura lamelar e à formação de óxidos metálicos duplos (GOH *et al.*, 2008). Neste caso, estes HDLs não apresentaram a capacidade de se re-hidratar com a solução do contaminante Cr(VI) e não readquiriram a estrutura lamelar original (efeito memória) (GOH *et al.*, 2008).

A figura 1-C mostra a capacidade de remoção de Cr(VI) para os HDLs sintetizados quando o cloreto é o ânion interlamelar. Estes HDLs tiveram as maiores capacidades de adsorção entre os materiais avaliados, sendo superiores até mesmo em relação aos materiais calcinados que apresentaram o efeito memória. A maior eficiência na adsorção de cromo(VI) pelos HDLs com o ânion cloreto no espaço interlamelar se deve à pequena interação eletrostática entre este ânion e a superfície lamelar, o que permite maior troca iônica com o contaminante a ser removido da solução. Assim, o HDL Ni-Al-Cl foi o mais eficiente para a remoção de Cr(VI), com 86,4, 90,9 e 83,3% de remoção, respectivamente, para pH 4, 7 e 9. O HDL Co-Al-Cl também se destacou na remoção de Cr(VI) com 82,9, 79,6 e 83,3% de remoção, respectivamente, em pH 4, 7 e 9. O HDL Mg-Al-Cl, que apresenta os cátions metálicos lamelares das hidrotalcitas, classe mais famosa dos HDLs, apresentou remoção acima de 73% para os valores de pH analisados. Assim, esses HDLs foram selecionados para a realização dos estudos posteriores.

Além da maior eficiência na capacidade de adsorção, a aplicação de HDLs com o cloreto para a remoção de Cr(VI) de efluentes industriais se mostra viável pelo baixo custo de produção dos mesmos, pois dispensam a etapa de calcinação, o que minimiza o gasto energético do processo de síntese. O cloreto como íon interlamelar também é mais vantajoso que o carbonato, pois apresenta maior capacidade de troca pelos íons do contaminante em solução, fato este relacionado com sua menor carga.

3.2. Caracterização dos hidróxidos duplos lamelares

A razão molar M^{2+}/M^{3+} obtida para todos os HDLs sintetizados pelo método de coprecipitação a pH variável esteve entre 1,9 e 2,5, comprovando que este método de síntese proposto é bastante eficiente.

Todos os HDLs obtidos apresentaram difratogramas de raios X e espectros de infra vermelho característicos para esta classe de composto (Anexo I). No entanto, como os HDLs Ni-Al-Cl, Mg-Al-Cl e Co-Al-Cl foram os selecionados para os estudos posteriores, somente estes tiveram o detalhamento de sua caracterizações apresentadas neste trabalho.

O resultado da DRX para os três HDLs (Figura 2) apresentou o pico de maior intensidade em 2θ igual a $13,3^\circ$ correspondente ao plano de difração (0 0 3), que representa a distância referente à soma da espessura da camada lamelar com a altura da região interlamelar. Esta altura, geralmente pode variar de acordo com o grau de hidratação. Desta forma, o HDL Co-Al-Cl é o que apresentou o maior espaçamento e o Ni-Al-Cl, o menor. Espaçamento intermediário foi evidenciado para o Mg-Al-Cl. No entanto, verificou-se que este espaçamento não é muito divergente entre os HDLs avaliados e indica viabilidade de troca aniônica na região interlamelar durante o processo de adsorção. O HDL Ni-Al-Cl apresentou perfil cristalográfico similar ao padrão cristalográfico do HDL apresentado na literatura. A DRX mostrou ainda as reflexões características para os seguintes planos de difração: (0 0 3), (0 0 6), (0 0 9), (0 1 5) e (0 1 8), que são característicos destes tipos de hidróxidos duplos lamelares. Através da intensidade e largura dos picos foi possível observar que os compósitos foram devidamente sintetizados e apresentam boa cristalinidade e organização quanto ao empilhamento das lamelas (RIVERA *et al.*, 2007; COMAS *et al.*, 2006; SANTOS e CORRÊA, 2008).

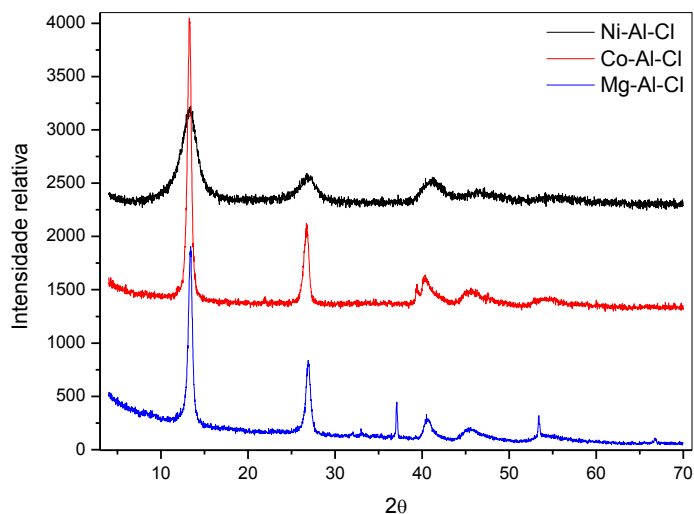


Figura 2. Difratoogramas de raios X para os HDLs Ni-Al-Cl, Mg-Al-Cl e Co-Al-Cl

Na Figura 3 são apresentados os espectros de IV para os HDLs Ni-Al-Cl, Mg-Al-Cl e Co-Al-Cl, onde as bandas de absorção presentes a $\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas às vibrações da ligação H – O dos grupos OH da camada de hidróxidos; uma banda referente a vibração da molécula de água aparece em $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ e sua intensidade é dependente do tipo de ânion e da quantidade de água na região interlamelar (YANG *et al.*, 2005; CONCEIÇÃO *et al.*, 2007). As bandas de absorção apresentadas em números de onda menores que 800 cm^{-1} são características das vibrações específicas para as camadas (lamelas) (ZHOURI e EL HAJBI, 1999). Desta forma, uma banda correspondente à vibração da ligação metal-oxigênio é evidenciada em $\sim 560\text{ cm}^{-1}$.

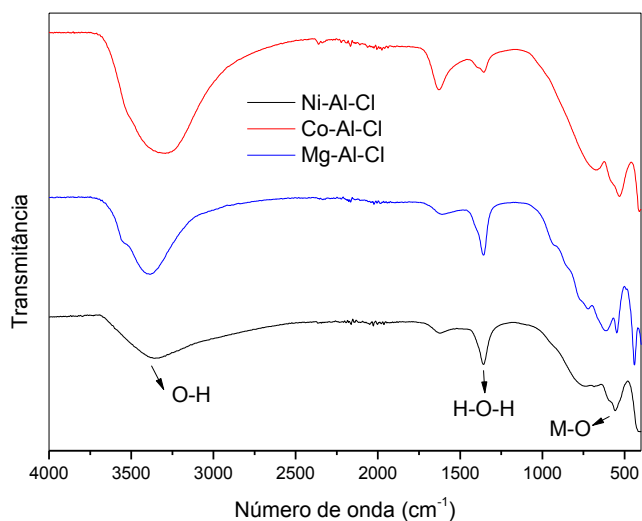


Figura 3. Espectros de infravermelho para os HDLs de Ni-Al-Cl, Mg-Al-Cl e Co-Al-Cl.

3.3. Efeito do pH inicial

A Figura 4 mostra a eficiência na remoção de Cr(VI) pelos HDLs Ni-Al-Cl, Mg-Al-Cl e Co-Al-Cl para os diferentes valores de pH avaliados.

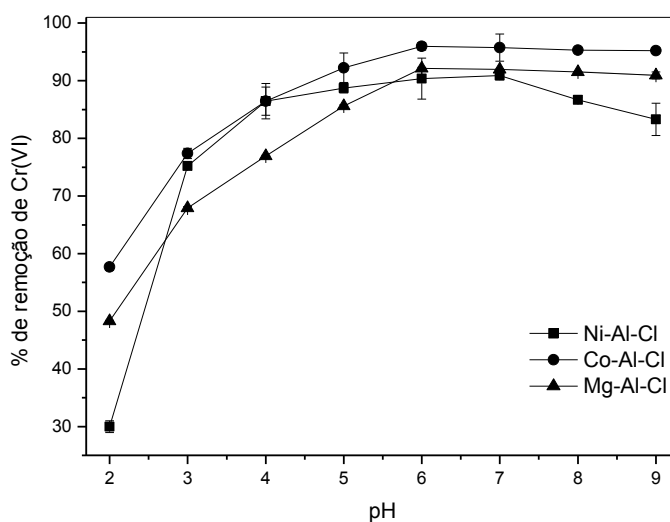


Figura 4. Efeito do pH na adsorção de Cr(VI) pelos HDLs Ni-Al-Cl, Mg-Al-Cl e Co-Al-Cl. Condições: Concentração inicial de Cr(VI): 75 mg L^{-1} ; tempo de contato: 24 h; dosagem: $2,5 \text{ g L}^{-1}$.

A figura 4 mostra que os três HDLs avaliados apresentaram um perfil semelhante para a adsorção de Cr(VI) ao longo da faixa de pH estudada, ou seja, manifestaram baixa adsorção em meio ácido e máxima eficiência de adsorção em meio neutro e/ou levemente alcalino. Em valores de pH mais baixos (2 e 3), a adsorção foi pouco favorecida devido à predominância da espécie de Cr(VI) totalmente protonada, H_2CrO_4 , que por não apresentar carga, apresenta baixa afinidade pelo adsorvente (TOLEDO *et al.*, 2013). Já entre pH 5,0 e 8,0 a capacidade de remoção de Cr(VI) pelos HDLs Ni-Al-Cl, Mg-Al-Cl e Co-Al-Cl praticamente não se alterou e atingiu valores acima de 85%, indicando que esta faixa de pH é a mais adequada para a adsorção. Este fenômeno acontece devido ao predomínio, nestes valores de pH, das espécies $HCrO_4^-$, $Cr_3O_{10}^{2-}$, $Cr_4O_{13}^{2-}$, CrO_4^{2-} e $Cr_2O_7^{2-}$, que por serem espécies carregadas apresentam alta afinidade pela carga residual positiva da lamela dos adsorventes (SAHA e ORVIG, 2010; KOTÁS e STASICKA, 2000). Assim, os experimentos posteriores foram realizados com valores de pH inicial das soluções ajustados para 7,0.

3.4. Cinética de adsorção

Modelos têm sido desenvolvidos para descrever os sistemas de adsorção de metais. Estes são de dois tipos: modelos cinéticos e modelos de equilíbrio (SAHA e ORVIG, 2010). Neste trabalho foram explorados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem de Lagergren, pseudo-segunda ordem de Ho e difusão intra-partícula.

O modelo de pseudo-primeira ordem de Lagergren é representado pela seguinte equação (VENUGOPAL e MOHANTY, 2011):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2,303} t \quad (3)$$

Onde q_t e q_e ($mg\ g^{-1}$) são as quantidades de Cr(VI) adsorvidas por unidade de massa em um tempo t e no equilíbrio, respectivamente e K_1 (min^{-1}) é a constante de adsorção de primeira ordem.

A equação 3 apresenta uma relação linear entre $\log (q_e - q_t)$ e t . Cálculos de regressão linear permitem obter os valores de K_1 e q_e . Estes valores foram calculados para a adsorção de Cr(VI) pelos HDLs Ni-Al-Cl, Mg-Al-Cl e Co-Al-Cl e mostrados na Tabela 1.

O modelo linearizado de pseudo-segunda ordem de Ho (HU *et al.*, 2011) é representado pela equação 4, onde K_2 é a constante de segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e} t + \frac{1}{K_2 q_e^2} \quad (4)$$

Plotando-se t/q_t versus t , os coeficientes angular e linear são, respectivamente $1/q_e$ e $1/(K_2 q_e^2)$. Os valores de K_2 e q_e foram obtidos e apresentados na Tabela 1. A constante K_2 foi utilizada ainda para calcular a razão de adsorção inicial h ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) para $t \rightarrow 0$, partir da equação 5 (HU *et al.*, 2011):

$$h = K_2 q_e^2 \quad (5)$$

O modelo de difusão intra partícula (KHAMBHATY *et al.*, 2009) é descrito através da equação 6:

$$q_t = K_p t^{0.5} \quad (6)$$

Onde K_p é a constante de difusão intra partícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$), que representa o coeficiente angular quando se plota o gráfico q_t versus $t^{0.5}$.

Tabela 1. Parâmetros cinéticos para a adsorção de Cr(VI) pelos HDLs Ni-Al-Cl, Mg-Al-Cl e Co-Al-Cl

HDL	C _o (mg L ⁻¹)	q _e exp (mg g ⁻¹)	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem				Dif. Intra Partícula	
			K ₁ x 10 ⁻² (min ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹)	R ²	K ₂ x 10 ⁻³ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹)	h (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	K _p	R ²
Ni-Al-Cl	100	27,15	1,07	4,54	0,965	7,01	27,76	5,39	0,999	0,302	0,969
	150	32,16	1,17	5,58	0,939	6,09	32,64	6,49	0,999	0,369	0,994
	200	36,32	1,17	11,72	0,939	2,58	37,47	3,62	0,998	0,751	0,991
Mg-Al-Cl	100	30,55	1,06	8,50	0,961	3,40	31,79	3,43	0,997	0,564	0,968
	150	41,40	1,18	12,55	0,938	2,46	43,17	4,58	0,998	0,804	0,991
	200	50,54	1,02	20,21	0,938	1,39	52,69	3,87	0,996	1,295	0,991
Co-Al-Cl	100	40,73	1,06	6,82	0,965	4,67	41,65	8,10	0,999	0,453	0,970
	150	47,77	1,17	8,37	0,940	4,07	48,95	9,75	0,999	0,536	0,990
	200	54,48	1,25	18,25	0,945	1,72	56,18	5,43	0,997	1,126	0,991

A validade dos modelos cinéticos pode ser verificada usando o desvio padrão normalizado $q(\%)$ calculado a partir da seguinte equação (ÖZCAN *et al.*, 2009):

$$\Delta q(\%) = \sqrt{\frac{\sum [(q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}}) / q_{\text{exp}}]^2}{n-1}} \quad (7)$$

Onde n representa o número de pontos.

Desta forma, determinou-se $\Delta q(\%)$ para as concentrações de 100, 150 e 200 mg L⁻¹ para os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem; já para o modelo da difusão intra partícula não foi possível calcular $\Delta q(\%)$, pois este modelo não estimou a capacidade de adsorção. Para o modelo de pseudo-primeira ordem o HDL Ni-Al-Cl apresentou $4,01 < \Delta q(\%) < 5,41$, o de Mg-Al-Cl apresentou $0,56 < \Delta q(\%) < 0,72$ e o de Co-Al-Cl apresentou $0,65 < \Delta q(\%) < 0,85$. Já para o modelo de pseudo-segunda ordem o HDL Ni-Al-Cl apresentou $1,50 < \Delta q(\%) < 1,96$, o de Mg-Al-Cl apresentou $0,18 < \Delta q(\%) < 0,27$ e o HDL Co-Al-Cl apresentou $0,09 < \Delta q(\%) < 0,19$. Pelos menores valores obtidos de $\Delta q(\%)$ para o modelo de pseudo-segunda ordem, confirma-se que este modelo, entre os avaliados, é o mais adequado para descrever o mecanismo cinético da adsorção de Cr(VI) pelos HDLs Ni-Al-Cl, Mg-Al-Cl e Co-Al-Cl uma vez que os valores experimentais de q_e (mg g⁻¹) pouco diferem dos valores calculados. Este modelo apresentou ainda os maiores valores para o coeficiente de determinação, com $R^2 > 0,996$ e descreve, de forma satisfatória, a adsorção de íons metálicos presentes em soluções aquosas (SCIASCIA *et al.*, 2011). O ajuste do modelo de pseudo-segunda ordem indica que a quimiossorção está envolvida no controle da velocidade de adsorção e não uma transferência de massa em solução (FUNGARO e BRUNO, 2009; VITALI *et al.*, 2008; HO e MCKAY, 1998). Para este modelo observa-se que os maiores valores de K_2 ocorrem para menores concentrações de Cr(VI) e à medida que a concentração do adsorvato aumenta, o valor de K_2 diminui, o que confirma a relação inversa entre estas duas grandezas (GUPTA e BHATTACHARYYA, 2011). Portanto, K_2 é totalmente dependente da concentração inicial de cromo hexavalente.

3.5. Isotermas de adsorção

Os dados de equilíbrio de adsorção de Cr(VI) foram explorados usando os modelos de isoterma de Langmuir e de Freundlich afim de determinar a correlação entre a massa do adsorvato na fase sólida e a sua concentração de equilíbrio na fase aquosa. O comportamento do sistema adsorvativo segundo o modelo de Langmuir é dado pela equação 8:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} b} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (8)$$

Onde q_{\max} (mg g^{-1}) e b (L mg^{-1}) são as constantes de Langmuir associadas à capacidade e à energia de adsorção, q_e a quantidade do íon metálico adsorvido (mg g^{-1}) e C_e a concentração de equilíbrio, em mg L^{-1} . Este modelo assume que a adsorção ocorre em monocamada, não há interação entre os íons adsorvidos e os sítios de adsorção são idênticos (GUILARDUCI *et al.*, 2006).

O gráfico experimental foi obtido plotando C_e/q_e versus C_e e os valores das constantes de Langmuir (q_{\max} e b) foram obtidos pelo método da regressão linear e mostrados na Tabela 2.

A isoterma de Freundlich é uma equação empírica que assume que o processo de adsorção ocorre em multi camadas em superfícies heterogêneas e a capacidade de adsorção está relacionada com a concentração de Cr(VI) no equilíbrio (BRINQUES, 2005). A equação de Freundlich é dada pela equação 9:

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F \quad (9)$$

Onde q_e e C_e são, respectivamente, a quantidade adsorvida (mg g^{-1}) e a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}); K_F e n , são as constantes de Freundlich relacionadas à capacidade e intensidade de adsorção, respectivamente.

O gráfico experimental foi obtido plotando $\ln q_e$ versus $\ln C_e$ e os valores das constantes de Freundlich (K_F e n) foram obtidos pelo método da regressão linear, conforme mostrado na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para a adsorção de Cr(VI) pelos HDL Ni-Al-Cl, Mg-Al-Cl e Co-Al-Cl

HDL	Modelo de Isoterma		Temperatura (K)				
			298	303	308	313	318
Ni-Al-Cl	Langmuir	q_{\max} (mg g^{-1})	51,28	52,91	48,47	40,67	39,49
		b (L mg^{-1})	0,08	0,27	0,32	0,42	0,77
		R^2	0,965	0,956	0,961	0,986	0,952
	Freundlich	k_F ($(\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$)	14,78	23,17	18,37	38,55	34,12
		n	4,06	5,13	5,96	4,83	5,18
		R^2	0,922	0,837	0,857	0,850	0,894
Mg-Al-Cl	Langmuir	q_{\max} (mg g^{-1})	65,06	60,83	53,36	50,99	49,04
		b (L mg^{-1})	0,052	0,042	0,037	0,034	0,031
		R^2	0,981	0,989	0,994	0,991	0,995
	Freundlich	k_F ($(\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$)	10,43	8,08	6,80	5,72	5,76
		n	2,73	2,52	2,52	2,35	2,49
		R^2	0,976	0,980	0,965	0,985	0,977
Co-Al-Cl	Langmuir	q_{\max} (mg g^{-1})	67,39	65,83	53,99	51,57	50,86
		b (L mg^{-1})	0,08	0,04	0,04	0,033	0,029
		R^2	0,987	0,988	0,996	0,994	0,994
	Freundlich	k_F ($(\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$)	14,16	8,06	6,87	6,45	5,69
		n	3,09	6,93	2,52	2,49	2,44
		R^2	0,998	0,980	0,966	0,986	0,977

Como mostrado na Tabela 2, o modelo de Langmuir se ajustou aos dados de adsorção de Cr(VI) pelos HDLs Ni-Al-Cl, Mg-Al-Cl e Co-Al-Cl, pois os coeficientes de determinação se aproximaram mais da unidade ($R^2 > 0,952$) quando comparados aos do modelo de Freundlich. O ajuste do modelo aos resultados sugere que há uma tendência na formação de monocamada do adsorvato nas superfícies dos adsorventes em questão e que as energias de adsorção são uniformes (TOLEDO *et al.*, 2011). Para as temperaturas e HDLs estudados, os valores de q_{max} previstos pelo modelo de Langmuir estiveram entre 39,49 e 67,39 $mg\ g^{-1}$, que são superiores a valores estimados pelo modelo de Langmuir para outros HDLs utilizados na adsorção de Cr(VI), tais como HDL Mg-Al não calcinado (16,3 $mg\ g^{-1}$) (ÁLVAREZ-AYUSO e NUGTEREN, 2005), HDL Mg-Al-Zr calcinado a 450°C (24 $mg\ g^{-1}$) (FEBRIANTO *et al.*, 2009) e HDL Mg-Al-CO₃ não calcinado (23,2 $mg\ g^{-1}$) (GILLMAN, 2006), o que confirma o bom potencial destes HDLs na descontaminação de efluentes industriais contendo espécies de Cr(VI). Como a constante relacionada à energia de ligação soluto-superfície do adsorvente (b) sofreu pouca variação, concluiu-se que a energia de ligação é pouco dependente da temperatura.

3.6. Termodinâmica de adsorção

Os dados experimentais obtidos para a adsorção de Cr(VI) pelos HDLs Ni-Al-Cl, Mg-Al-Cl e Co-Al-Cl em diferentes temperaturas foram utilizados para o cálculo dos parâmetros termodinâmicos, tais como energia livre de Gibbs (ΔG°), variação de entalpia (ΔH°) e variação de entropia (ΔS°). ΔG° foi calculado a partir da equação 10, levando-se em consideração a constante de Langmuir, b , e também a equação de Van Hoff (ALBADARIN *et al.*, 2012; VENUGOPAL e MOHANTY, 2011). Os resultados foram apresentados na Tabela 3.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(55,5 b) \quad (10)$$

Na equação 10, R é a constante dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e T a temperatura (K). A relação entre ΔG° , ΔH° e ΔS° é expressa conforme a equação:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (11)$$

A determinação de ΔH° e ΔS° é feita através da equação 12:

$$\ln(55,5b) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (12)$$

Plotando-se o gráfico de $\ln(55,5b)$ versus $1/T$, os valores de ΔH° e ΔS° foram determinados a partir dos coeficientes angular e linear, respectivamente, e apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros termodinâmicos da adsorção de Cr(VI) pelos HDLs Ni-Al-Cl, Mg-Al-Cl e Co-Al-Cl

HDL	Temperatura	$\Delta G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S^\circ / \text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
Ni-Al-Cl	298,15	- 3,69	- 78,59	- 0,279
	303,15	- 6,82		
	308,15	- 7,37		
	313,15	- 8,19		
	318,15	- 9,93		
Mg-Al-Cl	298,15	- 2,63	- 57,67	- 0,197
	303,15	- 2,13		
	308,15	- 1,84		
	313,15	- 1,65		
	318,15	- 1,44		
Co-Al-Cl	298,15	- 3,69	- 35,25	- 0,107
	303,15	- 2,01		
	308,15	- 2,04		
	313,15	- 1,58		
	318,15	- 1,26		

Os valores negativos de ΔG° indicam que os processos são favoráveis, espontâneos e existe uma alta afinidade dos íons de Cr(VI) pelos HDLs Ni-Al-Cl, Mg-Al-Cl e Co-Al-Cl. Já os valores negativos de ΔH° indicam que os processos adsorptivos apresentam natureza exotérmica, evidenciada pela diminuição da adsorção com o aumento da temperatura (ALBADARIN *et al.*,

2012; HU *et al.*, 2011). A magnitude do ΔH° também pode confirmar a natureza da adsorção, ou seja, entre 2,1 e 20,9 kJ mol⁻¹ sugere que o processo de adsorção é físico e entre 20,9 e 418,4 kJ mol⁻¹ é químico (VENUGOPAL e MOHANTY, 2011). Assim, os valores de ΔH° encontrados (-77,39; -57,67 e -35,25 kJ mol⁻¹) indicam que a adsorção do Cr(VI) se dá por quimiossorção nestes HDLs, o que confirma os resultados apresentados pelo estudo cinético da adsorção.

Os valores negativos de ΔG° indicam ainda uma alta afinidade dos íons de Cr(VI) pelos adsorventes em questão; já os valores negativos de ΔS° indicam que há uma diminuição da desordem na interface sólido-líquido. Os valores negativos de ΔH° e ΔS° sugerem ainda que a entalpia contribuiu mais que a entropia para a obtenção de valores negativos de ΔG° (TOLEDO *et al.*, 2013).

3.7. Efeito da interferência dos íons cloreto, iodeto, nitrato, carbonato, sulfato, selenato e fosfato na capacidade de adsorção de Cr(VI)

Na Figura 5 é apresentada a remoção percentual de Cr(VI) na presença de diferentes ânions. Observa-se que a remoção de Cr(VI) diminui à medida que se aumenta a carga do ânion interferente. Portanto, o fosfato foi o ânion que provocou a maior redução na adsorção e o cloreto, iodeto e nitrato os que menos influenciaram na remoção de Cr(VI). De forma geral, o declínio na eficiência de adsorção na presença de ânions monovalentes foi pouco pronunciado apenas para o HDL Ni-Al-Cl, obtendo-se reduções inferiores a 11% diante do iodeto (I⁻), quando comparada à remoção de Cr(VI) na ausência de qualquer outro ânion. Este fato possivelmente está relacionado ao menor espaçamento interlamelar deste HDL, ou seja, quanto menor a distância entre as lamelas menor é a diversidade de ânions incorporados a esta região e como as espécies de Cr(VI) apresentam mais afinidade que os ânions monovalentes em questão, estas foram preferencialmente adsorvidas. De forma geral, pode-se concluir que a interferência na adsorção se deve a uma maior afinidade dos HDLs por ânions de maior densidade de carga, pois a densidade de carga e a

interação eletrostática são grandezas diretamente proporcionais (GOH *et al.*, 2008).

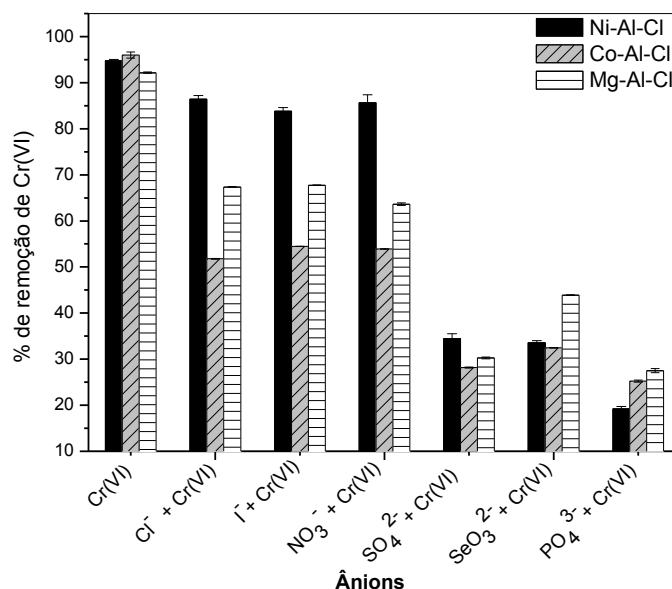


Figura 5. Efeito da adição equimolar de alguns ânions na remoção de Cr(VI) pelos HDLs Ni-Al-Cl, Mg-Al-Cl e Co-Al-Cl. Condições experimentais: 75,0 mg L⁻¹, pH = 7,0.

3.8. Dessorção de Cr(VI)

Conforme mostrado na Figura 6, a eficiência na dessorção de Cr(VI) dos HDLs Ni-Al-Cl, Mg-Al-Cl e Co-Al-Cl foi avaliada por 3 ciclos consecutivos de adsorção/dessorção com solução de NaOH 3% (m/v). A seleção desta solução está relacionada com a afinidade da espécie OH⁻ pelas estruturas dos HDLs, fazendo com que esta seja facilmente trocada pelas espécies de Cr(VI) nos sítios de adsorção dos mesmos (FORANO *et al.*, 2006). Para o HDL Ni-Al-Cl a capacidade de adsorção no primeiro, segundo e terceiro ciclo foram, respectivamente, 27,58, 26,31 e 17,22 mg g⁻¹ e para o HDL Mg-Al-Cl os valores obtidos foram, na mesma ordem, 28,13, 25,61 e 23,62 mg g⁻¹; já para o HDL Co-Al-Cl, estes valores estiveram entre 23,02 e 28,72 mg g⁻¹. Tais resultados comprovam que estes adsorventes são promissores para a remoção de Cr(VI) de soluções aquosas ou efluentes industriais, pois além de exibirem boas

capacidades de adsorção são também passíveis de serem reaproveitados, via processo de dessorção com NaOH 3% (m/v), mantendo, até o terceiro ciclo, eficiência de adsorção entre 62,4 e 83,97% em relação ao primeiro ciclo.

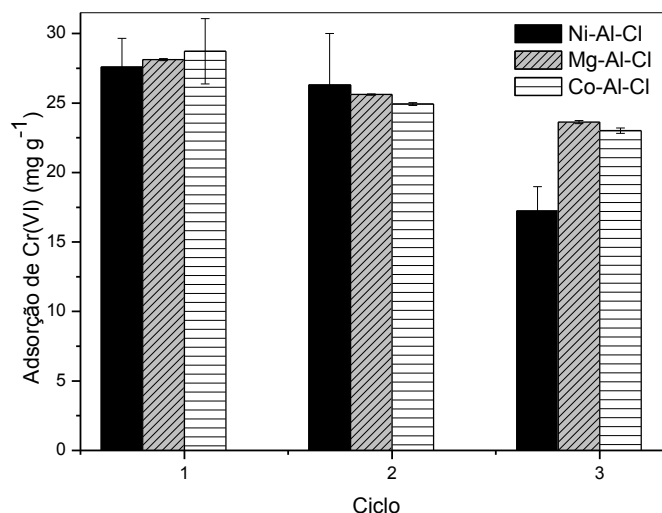


Figura 6. Eficiência de regeneração dos HDLs Ni-Al-Cl, Mg-Al-Cl e Co-Al-Cl por três ciclos consecutivos de adsorção/dessorção.

3.9. Aplicação em efluente de processos de galvanoplastia

As concentrações no efluente de processos de galvanoplastia, em g L⁻¹, de Cr total, Cr(VI) e Cr(III) foram, respectivamente, 24,153; 18,132 e 6,020. Amostras deste efluente de processos de galvanoplastia tiveram os valores de pH ajustados para 7,0 para a obtenção das isothermas de adsorção.

Conforme apresentado na Figura 7, o modelo de Langmuir apresentou um bom ajuste ($R^2 > 0,981$) para as adsorções realizadas diretamente no efluente industrial.

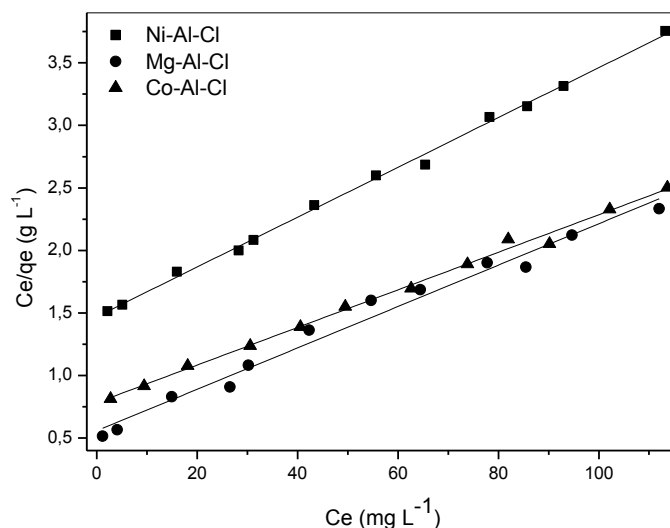


Figura 7. Isotermas de Langmuir para a remoção de Cr(VI) pelos HDLs Ni-Al-Cl, Mg-Al-Cl e Co-Al-Cl realizadas diretamente em efluente de galvanoplastia. Condições experimentais: 25 °C, pH = 7,0.

Na tabela 4 são apresentados os parâmetros para o modelo de isoterma avaliado.

Tabela 4. Parâmetros da isoterma de Langmuir para a adsorção e remoção de Cr(VI) de efluente de processos de galvanoplastia pelos HDLs Ni-Al-Cl, Mg-Al-Cl e Co-Al-Cl

Modelo de Isoterma	Parâmetros	HDL		
		Ni-Al-Cl	Mg-Al-Cl	Co-Al-Cl
Langmuir	q_{\max} (mg g ⁻¹)	50,20	60,42	66,53
	b (L mg ⁻¹)	0,006	0,029	0,019
	R^2	0,997	0,981	0,995

Quando aplicados diretamente em uma matriz real (efluente de galvanoplastia), as capacidades de adsorção encontradas (50,20 para o HDL Ni-Al-Cl, 60,42 para o Mg-Al-Cl e 66,53 mg g⁻¹ para o Co-Al-Cl) se mantiveram muito próximas das apresentadas na Tabela 2, confirmando a viabilidade de aplicação dos mesmos na remoção de Cr(VI) de efluentes industriais. Para a amostra analisada acredita-se que os principais interferentes seriam espécies

aniônicas em solução. Assim, as concentrações dos ânions fosfato, nitrato, cloreto e sulfato foram determinadas no efluente em questão (0,20, 2.040, 450 e 1,22 mg L⁻¹, respectivamente). O efluente, neste caso, é praticamente livre de interferentes a não ser pelos íons cloretos e nitratos que não apresentam potencial interferência. Desta forma, verifica-se que os HDLs Ni-Al-Cl, Mg-Al-Cl e Co-Al-Cl são potencialmente viáveis para remoção de Cr(VI) de efluentes gerados em processos de galvanoplastia, pois a adsorção é espontânea e apresenta alta capacidade de adsorção.

4. Conclusões

O presente estudo mostrou que os HDLs Ni-Al-Cl, Mg-Al-Cl e Co-Al-Cl podem ser usados como efetivos adsorventes para remoção de Cr(VI) de soluções aquosas. Os resultados do estudo de pH mostraram que o processo de adsorção deve ocorrer em valores de pH levemente alcalinos ou próximos da neutralidade. O estudo cinético mostrou que a adsorção de Cr(VI) nestes HDLs segue o modelo de pseudo-segunda ordem, sugerindo que é uma adsorção química. O modelo Langmuir se ajustou aos dados experimentais, indicando que a adsorção de Cr(VI) ocorre em monocamada na superfície dos adsorventes. As capacidades de adsorção previstas por este modelo (25 a 45 °C) para os três HDLs ficaram entre 39,49 e 67,39 mg g⁻¹. Já os dados termodinâmicos indicaram a natureza espontânea, exotérmica e química da adsorção. Quando aplicado em efluente real, os HDLs Ni-Al-Cl, Mg-Al-Cl e Co-Al-Cl apresentaram boa capacidade de adsorção (> 50,20 mg g⁻¹), o que comprova o seu potencial para remoção de Cr(VI) de efluentes gerados em indústrias de galvanoplastia.

Capítulo III

REMOÇÃO DE CROMO(VI) DE SOLUÇÕES AQUOSAS POR ADSORÇÃO EM PARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE QUITOSANA MODIFICADAS COM ETILENODIAMINA E Fe(III): ESTUDOS EM BATELADA E COLUNA

Resumo

Neste estudo, a adsorção de Cr(VI) por partículas magnéticas de quitosana modificadas com etilenodiamina e Fe³⁺ (MPCh-EDA-FeCL) foi estudada pelos métodos da batelada e de coluna de leito fixo. De acordo com o modelo de Langmuir, a capacidade máxima de adsorção obtida ficou entre 78,43 e 59,07 mg g⁻¹. Foram determinados os parâmetros termodinâmicos ($-14,22 < \Delta G^\circ < -12,50 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H^\circ = -39,85 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $\Delta S^\circ = -0,086 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e estes indicaram a natureza espontânea, exotérmica e química de adsorção. No estudo da coluna de leito fixo, a capacidade máxima de adsorção das colunas foram maiores do que 52,27 mg g⁻¹. Os resultados foram satisfatórios quando se empregou os adsorventes na remoção de Cr(VI) de efluente de processos de galvanoplastia.

Abstract

In this study, the adsorption of Cr(VI) by magnetic chitosan particles modified with ethylenediamine and Fe³⁺ (MPCh-EDA-FeCL) also was studied by the batch and fixed bed column methods. According to the Langmuir model, the maximum adsorption capacity was between 78.43 and 59.07 mg g⁻¹. The thermodynamic parameters were determined ($-14.22 < \Delta G^\circ < -12.50 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H^\circ = -39.85 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $\Delta S^\circ = -0.086 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) indicated the spontaneous, exothermic and chemical nature of adsorption. In study of the fixed bed column, the maximum adsorption capacities of the columns were greater than 52.27 mg g⁻¹. The results were satisfactory when it was used adsorbents for the removal of Cr (VI) effluent electroplating process.

1. Introdução

A poluição por metais pesados é um dos mais importantes problemas ambientais da atualidade. Entre os vários metais pesados, o cromo (Cr) é causa de grande preocupação por causar sérios problemas aos ecossistemas (ANIRUDHAN *et al.*, 2013). Em ambientes naturais este elemento existe em dois estados de oxidação estáveis, denominados Cr(III) e Cr(VI) (BHAUMIK *et al.*, 2013). Enquanto o cromo trivalente é um micronutriente essencial, associado ao metabolismo de lipídios e carboidratos e cuja ausência está relacionada à diabetes e doenças cardiovasculares, o Cr(VI) é considerado perigoso para a saúde pública devido às suas propriedades mutagênicas e carcinogênicas. Nos seres humanos, sabe-se que o cromo(VI) também é capaz de provocar câncer de pulmão, fígado, rins, sérios danos gástricos, entre outros (NGUYEN *et al.*, 2013).

O cromo hexavalente está presente em efluentes de vários processos industriais, tais como galvanoplastia, curtimento de couro, proteção de madeira, fabricação de equipamentos elétricos e eletrônicos, acabamento de metais, entre outros (ANIRUDHAN *et al.*, 2013; MARJANOVIĆ *et al.*, 2013). De acordo com o pH e com a concentração deste elemento na solução aquosa, o mesmo pode estar na forma de espécies aniônicas altamente solúveis, tais como cromato (CrO_4^{2-}), hidrogenocromato (HCrO_4^-) ou dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) (MARJANOVIĆ *et al.*, 2013). Desta forma, o cromo(VI) deve ser removido de águas residuárias antes da sua descarga no meio ambiente, pois sua alta solubilidade faz com que ele seja facilmente transportado em recursos hídricos (NGUYEN *et al.*, 2013).

Dentre os métodos mais comuns aplicados para a remoção e recuperação de Cr(VI) de soluções aquosas destacam-se a redução e precipitação, extração por solvente, adsorção, troca iônica utilizando resinas, osmose reversa, eletrólise, entre outros (ANIRUDHAN *et al.*, 2013; NGUYEN *et al.*, 2013). Entre estes, a adsorção é apontada como um dos mais eficientes e de baixo custo. O baixo custo do processo de adsorção se deve principalmente ao recente uso de vários materiais naturais e residuais como adsorventes (MARJANOVIĆ *et al.*, 2013). Dentre estes materiais, destacam-se os de

origem biológica (biossorventes) que são obtidos a partir de fungos, algas, biopolímeros, etc (AYDIN e AKSOY, 2009). Alguns biopolímeros tais como nanofibras de quitosana, lignocelulose, quitosana, quitina, celulose e lignina são amplamente conhecidos pela boa capacidade de adsorção de íons metálicos de soluções aquosas (KALIDHASAN et al., 2012).

A quitosana é obtida a partir da desacetilação da quitina, um polissacarídeo constituído predominantemente por cadeias não ramificadas de β -(1 \rightarrow 4)-2-acetoamida-2-desoxi-D-glicose presente em exoesqueleto de insetos, crustáceos e certos fungos. Durante as últimas décadas muitos trabalhos científicos têm relatado o potencial de aplicação da quitosana e algumas propriedades importantes desta têm sido ressaltadas, como por exemplo, biodegradabilidade, não toxicidade, alta hidrofiliabilidade, flexibilidade estrutural, elevada reatividade química de seus grupos funcionais, etc (KUANG et al., 2013; DASH et al., 2011; FAN et al., 2011; WAN NGAH et al., 2011).

A quitosana, derivada da quitina, o segundo biopolímero mais abundante na natureza, é um bom adsorvente de íons metálicos devido aos grupos funcionais amino (-NH₂) e hidroxila (-OH) que apresenta em sua estrutura. Além disso, sua capacidade de adsorção pode ser melhorada através de métodos químicos que envolvam ligação cruzada de adição de diversos outros grupos funcionais (AYDIN e AKSOY, 2009; KUANG et al., 2013). Grupos funcionais tais como acetamida, hidroxila, carboxila, quaternário de amônio, etilenodiamina, e outros, têm sido incorporados à estrutura de adsorventes para aumentar a versatilidade de aplicação dos mesmos (HUANG et al., 2011; KLAYKRUYAT et al., 2010). Segundo a literatura, a complexação da quitosana com íons Fe(III), na forma insolúvel, também faz com que ela apresente grande capacidade de adsorção de oxianions como, por exemplo, fosfato e cromato (FAGUNDES et al., 2008).

Os métodos clássicos de separação do adsorvente da solução aquosa incluem principalmente filtração, sedimentação e centrifugação. No entanto, estes métodos são demorados e não econômicos. Neste contexto, a tecnologia de separação magnética tem surgido recentemente como um método eficiente, rápido e de baixo custo. A quitosana magnética pode ser preparada pela combinação da quitosana e partículas magnéticas e é facilmente removida do

meio reacional através da aplicação de um campo magnético externo (KUANG *et al.*, 2013).

Diversos íons metálicos são preferencialmente adsorvidos em meio ácido; no entanto, a quitosana pode ser facilmente solubilizada por ácidos minerais diluídos e por isso sua estabilidade química deve ser reforçada através do tratamento com agentes de reticulação (TIRTOM *et al.*, 2012; ZHOU *et al.*, 2011). Neste trabalho a epícloridrina foi utilizada na síntese do adsorvente, pois ela pode se ligar tanto ao oxigênio das hidroxilas (-OH) quanto ao nitrogênio dos grupos amino (-NH₂) presentes na quitosana. Quando se liga ao oxigênio, é capaz de promover a reticulação através da união das cadeias laterais da quitosana e quando se liga ao nitrogênio, pode atuar como suporte para a inserção de moléculas como a da etilenodiamina (TIRTOM *et al.*, 2012; ZHOU *et al.*, 2011; GONSALVES *et al.*, 2011; KUANG *et al.*, 2013; ATIA, 2005). Conforme reportado na literatura, a superfície da quitosana ou da quitosana modificada com a etilenodiamina se torna menos positiva com o aumento do pH devido a desprotonação que ocorre nos grupos amino (-NH₂) e em valores de pH maiores que o PCZ (6,3) sua carga superficial se torna negativa, de modo a repelir espécies aniônicas, o que diminui drasticamente a sua capacidade de adsorção em meio neutro e/ou levemente básicos (HUANG *et al.*, 2011; ZHOU *et al.*, 2011; MARQUES NETO *et al.*, 2013; HU *et al.*, 2011). Porém, a incorporação do Fe(III) à estrutura da MPCh-EDA-FeCL possibilitou que este adsorvente mantivesse em sua superfície uma carga positiva em uma ampla faixa de pH (3 a 11) e uma alta afinidade pelas espécies aniônicas de Cr(VI), o que o torna promissor para o tratamento de águas contaminadas.

No presente estudo as propriedades de adsorção da quitosana foram combinadas com as propriedades magnéticas do óxido de ferro para produzir um adsorvente magnético que pode ser facilmente removido do meio aquoso após a adsorção através da aplicação de um campo magnético externo. Por meio da reação com etilenodiamina também foram acrescentados grupos amino a este material, que são capazes de conferir maior poder de adsorção a ele. Este material ainda foi complexado com Fe³⁺ para a obtenção do adsorvente final denominado partículas magnéticas de quitosana modificadas com etilenodiamina e Fe³⁺ (MPCh-EDA-FeCL). A eficiência de adsorção das

MPCh-EDA-FeCL foi avaliada na remoção de Cr(VI) de soluções aquosas pelo método estático (batelada) e dinâmico (coluna de leito fixo).

2. Materiais e reagentes

Todos os reagentes químicos utilizados foram de grau analítico. A quitosana (Sigma Aldrich®) utilizada no preparo do material adsorvente apresentava baixo peso molecular e grau de desacetilação entre 75 e 85%. Todos os experimentos foram realizados em duplicata utilizando-se sempre água Milli-Q® para diluição e preparo das soluções de fins analíticos. O sal dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) foi usado como fonte de Cr(VI). Assim, uma solução estoque de 1000 mg L^{-1} , foi preparada pela dissolução de $2,8290\text{ g}$ de $K_2Cr_2O_7$, previamente seco em estufa, em água deionizada utilizando um balão volumétrico de 1000 mL . As soluções de diferentes concentrações de Cr(VI) usadas nos experimentos foram obtidas a partir de diluições da solução estoque. As concentrações do analito Cr(VI) foram obtidas por espectroscopia de absorção atômica (EAA), utilizando um espectrômetro modelo 240FS AA, marca Agilent Technologies. A eficiência de adsorção de Cr(VI) no método estático foi calculada a partir da equação 1:

$$E(\%) = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100, \quad (1)$$

onde C_0 e C_t são, respectivamente, as concentrações de Cr(VI) na solução aquosa no tempo inicial e no tempo t .

3. Parte experimental

3.1. Preparação do óxido de ferro com propriedades magnéticas

O óxido de ferro magnético foi obtido experimentalmente conforme procedimento descrito na literatura (TOLEDO *et al.*, 2011). Desta forma, $2,0\text{ g}$ de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ e $4,8\text{ g}$ de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ foram dissolvidos em 400 mL de água deionizada e a solução obtida aquecida sob agitação a $70\text{ }^\circ\text{C}$. Em seguida,

adicionou-se lentamente 120 mL de uma solução de NaOH 5 mol L⁻¹ para que ocorresse a precipitação do óxido de ferro. Realizaram-se vários ciclos de filtração e lavagem do sólido em suspensão de água deionizada até que o pH da mesma atingisse a neutralidade. O material obtido foi seco em estufa a 70 °C por 18 h e armazenado em dessecador para uso posterior.

3.2. Preparação das MPCh-EDA-FeCL

O preparo das MPCh-EDA-FeCL foi realizado em quatro etapas:

- Etapa 1: Adicionaram-se 2,0 g de quitosana em 50 mL de ácido acético 5 % (m/v). O gel formado ficou sob agitação durante 24 horas até a completa solubilização do polímero; após este período, adicionou-se 0,3 g de óxido de ferro magnético à mistura, que foi deixada em agitação por mais 60 minutos para completa homogeneização. Em seguida, o gel foi gotejado (2 ml min⁻¹), através de uma bomba peristáltica Masterflex®, em uma solução de NaOH 0,5 mol L⁻¹ formando-se as partículas magnéticas a partir do contato das gotas do gel com a solução alcalina pelo princípio da coervação. Tais partículas permaneceram em contato com a solução de NaOH após o gotejamento por 30 minutos. Decorrido este tempo as esferas foram lavadas com água deionizada até a água de lavagem apresentar pH 7,0 (MARQUES NETO *et al.*, 2013; TOLEDO *et al.*, 2011; HU *et al.*, 2011).

- Etapa 2: As partículas obtidas na etapa anterior foram suspensas em 300 mL de uma mistura de etanol e água deionizada (1:1 v/v) e 6 mL de epicloroidrina. A mistura foi mantida sob agitação a 60 °C por 16 horas e então resfriada. Posteriormente, as partículas foram lavadas por três vezes com a mistura de água destilada e etanol para remover o excesso de epicloroidrina que não reagiu (HUANG *et al.*, 2011).

- Etapa 3: As partículas obtidas na etapa 2 foram suspensas em 300 mL de uma mistura de etanol e água deionizada (1:1 v/v) e 5,0 mL de etilenodiamina. O sistema permaneceu sob agitação por 24 horas a 60 °C, sendo lavado posteriormente com a mistura de água e etanol por três vezes (HUANG *et al.*, 2011).

• Etapa 4: Para a conclusão da síntese das MPCCh-EDA-FeCL, o material obtido na etapa 3 foi complexado com íons Fe^{3+} através de uma adaptação do modelo proposto na literatura (MARQUES NETO *et al.*, 2013). Para isto, estas partículas ainda úmidas foram mantidas em contato por 40 minutos e sob agitação, com 500 mL de uma solução de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,109 mol L^{-1} . Em seguida, as partículas foram lavadas com água deionizada para remover o excesso de Fe(III) não complexado e deixadas em estufa por 18 horas a 45 °C. Finalmente, o material obtido foi triturado e passado por peneira granulométrica de 150 mesh (obtenção de partículas com diâmetros menores que 0,106 mm) e armazenado em dessecador para ser utilizado nos ensaios de adsorção de Cr(VI). Após o preparo, as MPCCh-EDA-FeCL mostraram propriedades magnéticas quando testadas com um ímã de 0,3 T, sendo todo material atraído pelo ímã. Desta forma, em todas as etapas de obtenção dos dados experimentais de adsorção um ímã foi utilizado para atrair e aglomerar o material adsorvente que ficava em suspensão, permitindo assim, a retirada de alíquotas do sobrenadante sem perda e/ou interferência do adsorvente.

A proposta para o mecanismo de interação entre a quitosana e os reagentes empregados na síntese das MPCCh-EDA-FeCL, assim como a de interação deste adsorvente com o Cr(VI) é apresentada na Figura 1.

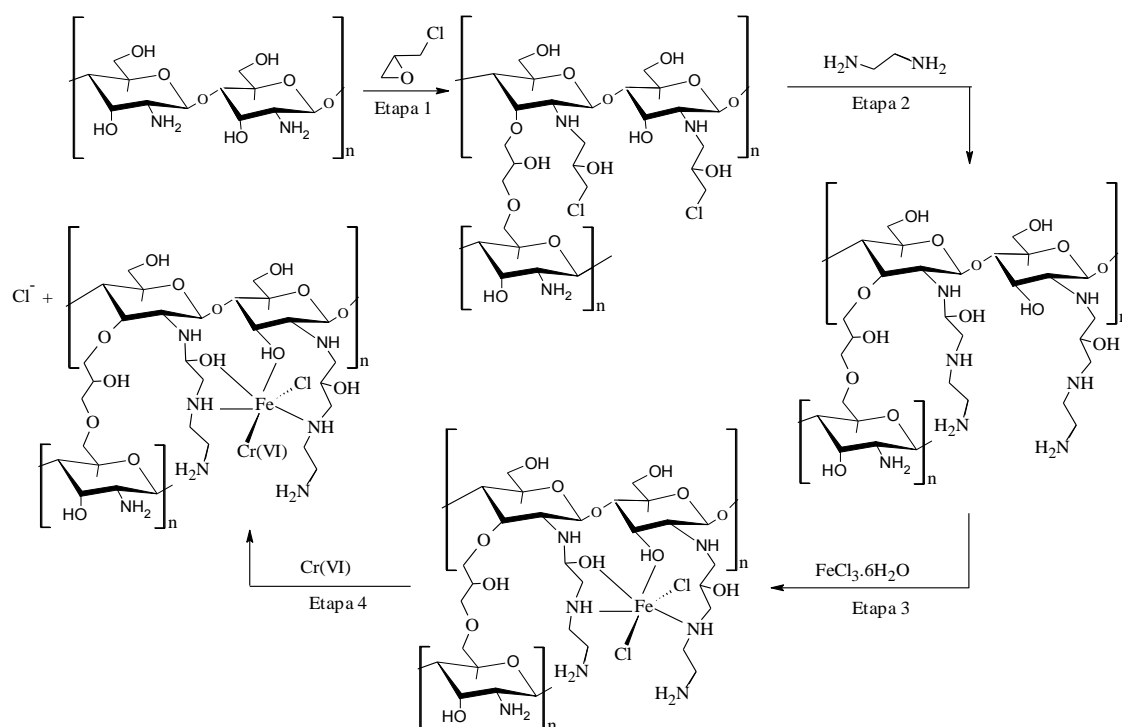


Figura 1. Esquema do preparo das MPCh-EDA-FeCL e da adsorção do Cr(VI): (Etapa 1) mecanismo esperado de reticulação e do enxerto da epícloridrina na quitosana; (Etapa 2) mecanismo para a reação da etilendiamina; (Etapa 3) mecanismo para a complexação do Fe(III) e (Etapa 4) mecanismo de adsorção do Cr(VI).

3.3. Caracterização das MPCh-EDA-FeCL

As MPCh-EDA-FeCL foram caracterizadas por análise elementar (CHN), difratometria de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia no infravermelho (IV).

As análises dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram realizadas utilizando-se Elemental Analyzer 2400 CHN Perkin Elmer. A massa de amostra utilizada para cada análise foi em torno de 2 mg. A DRX foi realizada em difratômetro X-ray Diffraction System modelo X' Pert PRO (PANalytical) utilizando filtro de Fe e radiação $\text{Co-K}\alpha$ ($\lambda = 1,78890 \text{ \AA}$) e variação angular de $5\text{-}70^\circ$ (2θ). Para as análises MEV, as amostras foram previamente recobertas com uma película micrométrica de ouro em metalizador (Sputter coating attachment), modelo SCA 010 e analisadas, em seguida, em um

microscópio marca LEO, modelo 1430 VP. A análise de IV foi realizada na região de 400 a 4000 cm^{-1} em um espectrofotômetro VARIAN 660-IR com acessório de reflectância atenuada PIKE GladiATR.

3.4. Experimentos de adsorção em batelada

3.4.1. Estudo de adsorção de Cr(VI) por diferentes materiais de quitosana

Neste estudo, a eficiência de adsorção de Cr(VI) por diferentes materiais: quitosana-reticulada (ChCL), quitosana-etilenodiamina-reticulada (Ch-EDACL), partículas magnéticas de quitosana-reticuladas (MPChCL) e partículas magnéticas de quitosana-etilenodiamina-reticulada (MPCh-EDACL) foi comparada com a eficiência das MPCh-EDA-FeCL. Para isto, 50 mg de cada um destes materiais foram adicionadas, individualmente, a 20 mL de uma solução de Cr(VI) 100 mg L^{-1} e pH ajustado em 7. Em seguida, o sistema foi mantido por 240 min em banho termostático com agitação controlada a uma temperatura de 25 °C. Posteriormente, a concentração do analito foi determinado por Espectroscopia de Absorção Atômica (F AAS).

3.4.2. Efeito do pH inicial

A fim de otimizar o pH para a máxima eficiência de remoção de Cr(VI) pelas MPCh-EDA-FeCL, soluções de Cr(VI) 100 mg L^{-1} tiveram os valores de pH ajustados na faixa de 1 a 12. Assim, amostras de 50 mg das MPCh-EDA-FeCL foram adicionadas a 20 mL das soluções de Cr(VI) nos diferentes valores de pH e o sistema mantido por 60 minutos em banho termostático com agitação controlada a uma temperatura de 25 °C. Posteriormente, a concentração do analito foi determinada por F AAS.

3.4.3. Efeito da dosagem do adsorvente

O efeito da variação da dosagem das MPCh-EDA-FeCL na adsorção de Cr(VI) foi realizado em banho termostaticado a 25 °C para uma concentração inicial de Cr(VI) de 100 mg L⁻¹ em pH 7,0. Assim, massas de 10, 20, 40, 50, 60, 80, 100, 120, 140 e 160 mg das MPCh-EDA-FeCL foram adicionadas, separadamente e em duplicata, a 20 mL da solução de Cr(VI). As amostras foram mantidas sob agitação controlada por 240 minutos. Após este tempo de contato, as amostras foram diluídas e a concentração de Cr(VI) determinada por F AAS.

3.4.4. Cinética de adsorção

Neste estudo, promoveu-se a adição de 50 mg de MPCh-EDA-FeCL a 20 mL de soluções de Cr(VI) 100, 150 e 200 mg L⁻¹ em pH 7,0. O sistema foi agitado em banho termostático (QUIMIS®) a 2000 rpm e temperatura ajustada para 25 °C. Cada amostra foi retirada em um determinado tempo, seguindo a ordem de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200, 220 e 240 min. A concentração de Cr(VI) no sobrenadante foi determinada por F AAS.

3.4.5. Isotermas de adsorção

Estes estudos foram feitos também em batelada a partir de soluções de Cr(VI) com concentrações entre 20 e 240 mg L⁻¹ e pH 7,0. Volumes de 20 mL das soluções foram adicionados a tubos de centrífuga contendo 50 mg de MPCh-EDA-FeCL e o sistema mantido sob agitação constante, num sistema termostaticado, por um período de 60 minutos. Este procedimento foi realizado para as temperaturas de 25, 30, 35, 40 e 45°C. Em seguida, a concentração de Cr(VI) foi determinada por F AAS.

3.4.6. Termodinâmica de adsorção

Os parâmetros termodinâmicos de adsorção foram calculados utilizando as equações 2 e 3 e os resultados foram reportados na Tabela 3:

$$\ln(K_d) = \frac{\Delta S_{ads}}{R} - \frac{\Delta H_{ads}}{RT} \quad (2)$$

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} \quad (3)$$

Onde K_d é o coeficiente de distribuição em diferentes temperaturas (298, 303, 308, 313 e 318 K) e é igual ao quociente da quantidade adsorvida no equilíbrio (q_e em mg g^{-1}) pela concentração de equilíbrio (C_e em mg L^{-1}) em diferentes temperaturas ($K_d = q_e/C_e$) e R é a constante molar dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), ΔH_{ads} é o calor de adsorção determinado para quantidades constantes de adsorvato e é conhecido como calor isostérico de adsorção (EL-REASH *et al.*, 2011).

Os valores de ΔH_{ads} e ΔS_{ads} foram obtidos, respectivamente, a partir dos coeficientes angular e linear obtidos na regressão linear quando se plotou $\ln(K_d)$ versus $(1/T)$. A equação 3 foi aplicada para calcular a energia livre de Gibbs padrão (ΔG_{ads}) em cada temperatura (EL-REASH *et al.*, 2011).

3.4.7. Efeito da competição de ânions

Para realização deste estudo, 50 mg das MPCh-EDA-FeCL foram adicionados a 20 mL de soluções de Cr(VI) 100 mg L^{-1} em pH 7,0, contendo individualmente os ânions Cl^- , I^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , SeO_3^{2-} e PO_4^{3-} em concentração equimolar (1,92 mmol L^{-1} , 1/1), 5/1 e 10/1. Foram utilizados no preparo das soluções os sais NaCl, KI, NaNO_3 , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , Na_2SeO_3 e KH_2PO_4 . Também foi mantido um tubo controle apenas com o adsorvente e o adsorvato (Cr(VI)) na concentração de $1,92 \text{ mmol L}^{-1}$. As amostras foram mantidas sob agitação em banho termostatizado a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ por 240 minutos. Em seguida, as concentrações de Cr(VI) foram determinadas por F AAS.

3.4.8. Dessorção de Cr(VI)

Neste estudo, amostras de 50 mg das MPCh-EDA-FeCL foram adicionadas a tubos contendo 20 mL de solução de Cr(VI) 100 mg L⁻¹ em pH 7,0. Os tubos foram mantidos sob agitação constante por 60 minutos a temperatura de 25 °C. Posteriormente, o adsorvente foi separado da solução e lavado com água deionizada para remoção do excesso de Cr(VI) não adsorvido. Em seguida, as amostras foram colocadas, separadamente, em contato com 5 mL das soluções dessorvedoras (NaOH 0,01; 0,1; 0,3; 0,5 e 1,0 mol L⁻¹) por 60 minutos a 25 °C sob agitação constante. As taxas de dessorção percentual (E'(%)) foram determinadas a partir da concentração de Cr(VI) na fase aquosa e calculadas por meio da equação 4:

$$E'(\%) = \frac{q_d}{q_0} \times 100 \quad (4)$$

Onde q_d é a quantidade de Cr(VI) dessorvida (mg g⁻¹) em um tempo t e q_0 é a quantidade de Cr(VI) adsorvida nas PMQ-EDA-Fe(III), em mg g⁻¹.

3.4.9. Aplicação em efluente industrial de processos de galvanoplastia

Para avaliar a eficiência de remoção de Cr(VI) pelas MPCh-EDA-FeCL em uma amostra real, realizou-se coleta de efluentes de água de lavagem da eletrodeposição de níquel-cromo, de uma empresa de galvanoplastia de peças utilizadas na indústria moveleira localizada na cidade de Ubá - MG.

A especiação de Cr(III) e Cr(VI) na amostra de efluente de galvanoplastia foi feita pelo método proposto na literatura (APHA, 2005). Este método envolveu duas etapas: a determinação de Cr total por Espectrometria de Absorção Atômica com curva analítica na faixa de 0 a 15 mg L⁻¹ de cromo hexavalente e a determinação de Cr(VI) por Espectrometria de Absorção Molecular (UV-Vis), após reação desse íon com 1,5-difenilcarbazida. Para avaliar a competição de algumas espécies aniônicas pelo adsorvente, a concentração de cloreto, fosfato, nitrato e sulfato também foram determinadas

nas amostras de efluente industrial seguindo os métodos descritos na literatura (APHA, 2005).

A avaliação da eficiência das MPCh-EDA-FeCL na adsorção de Cr(VI) no efluente foi feita por meio da obtenção de uma isoterma de adsorção a 25 °C. A isoterma foi construída empregando-se concentrações no intervalo de 5 e 250 mg L⁻¹, obtidas por meio de diluições da amostra do efluente. O pH de todas as soluções obtidas foi ajustado para 7,0 e a dosagem do adsorvente em solução mantida em 2,5 g L⁻¹.

3.5. Experimentos de adsorção em coluna de leito fixo

Os estudos foram realizados utilizando colunas de vidro com diâmetro interno de 0,5 cm que foram preenchidas com diferentes alturas (2, 3, 4 e 5 cm) do adsorvente MPCh-EDA-FeCL. Em ambas as extremidades das colunas colocou-se lã de vidro para evitar a perda e movimentação do material adsorvente e garantir uma distribuição uniforme do adsorvato Cr(VI) ao longo deste. O desempenho da adsorção de Cr(VI) foi estudado para cada uma das alturas do adsorvente através da percolação de uma solução de Cr(VI) 100 mg L⁻¹ com pH ajustado para 7,0 mantida em fluxo descendente ao longo da coluna com taxas de fluxo fixadas em 1 e 2 mL min⁻¹. Amostras da solução efluente eram coletadas em intervalos de tempo pré-determinados e a concentração do cromo hexavalente determinada por F AAS.

3.5.1. Análise dos dados da coluna

O desempenho do leito da coluna é normalmente determinado a partir das curvas de rupturas. O tempo e a forma da curva são características muito importantes para a determinação da resposta dinâmica de uma coluna de adsorção e a determinação experimental destes parâmetros é muito dependente das condições de operação da coluna, tais como a taxa de fluxo, a concentração do analito e a altura do leito (XU *et al.*, 2013; KAVIANINIA *et al.*, 2012). Estas curvas mostram o comportamento do metal a ser removido da solução em um leito fixo e normalmente são expressas como a razão da

concentração de entrada pela concentração de saída do metal (C_t/C_0) em função do tempo ou volume do efluente para uma dada altura do leito (KAVIANINIA *et al.*, 2012).

De acordo com a literatura (KAVIANINIA *et al.*, 2012), o tempo de ruptura t_b (min) e o tempo de exaustão ou saturação t_e (min) foram utilizados para avaliar a zona de transferência de massa dada por:

$$\Delta t = t_e - t_b \quad (5)$$

O comprimento da zona de transferência de massa (Z_m) pôde ser calculado a partir da curva de ruptura, como se segue:

$$Z_m = Z \left(\frac{1 - t_b}{t_e} \right) \quad (6)$$

Onde Z é a altura do leito (cm).

O volume de efluente, V_{eff} (mL), foi calculado a partir da seguinte equação:

$$V_{eff} = Q t_{total} \quad (7)$$

Onde Q e t_{total} são a taxa do fluxo volumétrico (mL min^{-1}) e o tempo total de fluxo (min), respectivamente.

A quantidade total de Cr(VI) aplicada à coluna, em mg, foi calculada a partir da equação 8:

$$m_{total} = \frac{C_0 Q t_{total}}{1000} \quad (8)$$

A porcentagem de remoção total de Cr(VI) foi calculada a partir da equação 9:

$$\% \text{ remoção} = \frac{q_{total}}{m_{total}} \times 100 \quad (9)$$

A quantidade de Cr(VI) retida na coluna, q_{total} (mg), foi obtida a partir da área encontrada graficamente através da seguinte integração numérica quando

se plotou a concentração do metal adsorvido, C_{ad} , ($C_{ad} = C_0 - C$), em mg L^{-1} , versus o tempo de fluxo do efluente (t , min):

$$q_{total} = \frac{QA}{1000} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} C_{ad} dt \quad (10)$$

Onde t_{total} , Q e A são, respectivamente: tempo total de fluxo (min), razão do fluxo volumétrico (mL min^{-1}) e a área sob a curva de ruptura.

A capacidade máxima de adsorção da coluna (q_{eq}), em mg g^{-1} , foi obtida a partir da equação 11, que representa a razão entre a quantidade de metal adsorvida no tempo total (q_{total}) e a massa do adsorvente em gramas (X):

$$q_{eq} = \frac{q_{total}}{X} \quad (11)$$

3.5.2. Modelagem das curvas de ruptura

Ao longo dos anos vários modelos matemáticos simples têm sido desenvolvidos para descrever e analisar os estudos de adsorção em coluna realizados em escala laboratorial com finalidade de aplicações industriais (KAVIANINIA *et al.*, 2012; CHEN *et al.*, 2012). Neste estudo os modelos de Adams-Bohart e Thomas foram investigados para identificar o melhor modelo que descreve o comportamento dinâmico da adsorção de Cr(VI) em coluna contendo o adsorvente MPCh-EDA-FeCL.

3.5.2.1. Modelo Bohart-Adams

O modelo de adsorção Bohart-Adams é frequentemente aplicado para a descrição da parte inicial da curva de ruptura de dados experimentais. Embora este modelo tenha sido originalmente aplicado para a adsorção gasosa, ele tem sido utilizado com sucesso na descrição quantitativa de outros sistemas. Este modelo parte do princípio de que a adsorção não é instantânea e que a taxa de adsorção é proporcional tanto à capacidade residual do adsorvente quanto à concentração das espécies do adsorvato (XU *et al.*, 2013;

KAVIANINIA *et al.*, 2012; CHEN *et al.*, 2012). A expressão utilizada para este modelo é a seguinte:

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = (K_{AB}C_0)t - K_{AB}N_0\frac{Z}{F} \quad (12)$$

Onde K_{AB} é a constante cinética ($L\ mg^{-1}\ min^{-1}$), N_0 é a concentração de saturação ($mg\ L^{-1}$), Z é a altura do leito da coluna (cm) e F é a velocidade linear ($cm\ min^{-1}$), que pode ser calculada dividindo a taxa de fluxo pela área seccional da coluna. Os valores de K_{AB} e N_0 são obtidos quando se plota $\ln(C_t/C_0)$ versus t .

3.5.2.2. Modelo Thomas

O modelo de Thomas é um dos mais gerais para descrever a teoria do processo de adsorção em coluna de leito fixo. Este modelo parte do princípio de que o processo de adsorção segue uma cinética de Langmuir de adsorção-dessorção e obedece também a cinética de segunda ordem de reação reversível, especialmente quando o limitante de difusão interna e externa está ausente (XU *et al.*, 2013). A forma linearizada para este modelo é atribuída por:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \frac{K_{TH}q_0m}{Q} - K_{TH}C_0t \quad (13)$$

Onde K_{TH} ($mL\ min^{-1}\ mg^{-1}$) é a constante de Thomas, q_0 é a concentração máxima na fase sólida ($mg\ g^{-1}$), m é a massa do adsorvente (g), e Q é a taxa de fluxo da solução ($mL\ min^{-1}$). Assim, K_{TH} e q_0 podem ser obtidas pela inclinação e intercessão quando se plota $\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right)$ versus t .

4. Resultados e discussão

4.1. Caracterização das MPCh-EDA-FeCL

A análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio foi realizada para os materiais obtidos nas etapas 2 (MPCh) e 3 (MPCh-EDACL) da síntese descrita anteriormente. Os teores percentuais de C, H e N obtidos foram, respectivamente, 37,74; 7,53 e 4,96% para as PMQ e 37,42; 7,46 e 7,14% para as MPCh-EDACL. O aumento de 1,4 vezes no teor de nitrogênio para o produto da etapa 3 comprova que a incorporação de grupos amino à estrutura da quitosana foi bem sucedida. Este valor correspondeu a um rendimento de incorporação de etilenodiamina igual a 40%. A incorporação destes grupos representa uma grande vantagem em processos adsortivos, pois estes atuam como bons sítios de adsorção para íons metálicos (AYDIN e AKSOY, 2009). Na Figura 2 são apresentados os espectros de infravermelho para a quitosana pura, para as MPCh-EDA-FeCL e para este material após a adsorção de Cr(VI).

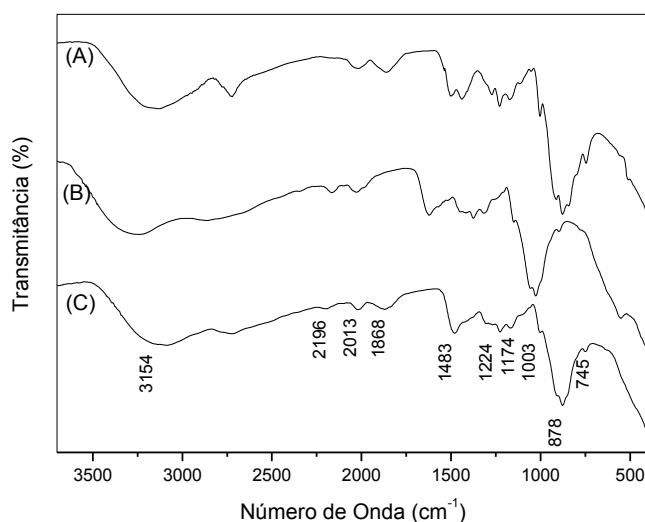


Figura 2. Espectros de infravermelho obtidos para quitosana pura (A), MPCh-EDA-FeCL antes da adsorção de Cr(VI) (B) e MPCh-EDA-FeCL após adsorção de Cr(VI) (C).

O espectro apresentado em Figura 2 (A), referente à quitosana pura, apresentou as mesmas bandas de absorção características do material relatado na literatura (HUANG *et al.*, 2011), que também se trata de quitosana de baixo peso molecular. Os espectros mostrados em (B) e (C) pouco diferem do apresentado pela quitosana de origem, comprovando que não houve degradação ou mudança estrutural significativa do material após a incorporação do óxido de ferro com propriedades magnéticas e nem com a adsorção de Cr(VI). A principal alteração em (B) quando comparado ao material de partida é o surgimento de bandas de absorção a baixo de 600 cm^{-1} e o desaparecimento da banda de absorção em $\sim 2725\text{ cm}^{-1}$. As bandas de absorção a abaixo de 600 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos das ligações Fe-N e Fe-O, comprovando que a incorporação de Fe(III) ao material de partida foi bem sucedida (MARQUES NETO *et al.*, 2013). Já a banda em $\sim 2725\text{ cm}^{-1}$ era referente ao estiramento de ligação C-H, eliminada pela sobreposição das partículas de óxido magnético que conferiu menor grau de liberdade a este tipo de ligação (HUANG *et al.*, 2011). A adsorção de Cr(VI) em matrizes biopoliméricas geralmente causa deslocamento das bandas de absorção na região do infravermelho e os principais grupos ligantes ao cromo hexavalente são carboxila, amina, alceno e amida (MALKOC *et al.*, 2006; VENUGOPAL e MOHANTY, 2011). Assim, em Figura 2 (C), a banda de absorção apresentada em $\sim 3154\text{ cm}^{-1}$ pode ser atribuída ao estiramento axial de OH^- quando sobreposta ao grupo amino durante o alongamento necessário para a ligação de hidrogênio entre as moléculas de quitosana. O espectro apresenta também uma banda em $\sim 2196\text{ cm}^{-1}$ referente ao estiramento da ligação C-H, em $\sim 2013\text{ cm}^{-1}$ referente à vibração de ligação C-H de grupo amino, em $\sim 1868\text{ cm}^{-1}$ referente a vibração da ligação C-N de amina terciária, em $\sim 1483\text{ cm}^{-1}$ referente ao estiramento da ligação C=O de amida secundária, em ~ 1224 e 1174 cm^{-1} referente à vibração C-H, em $\sim 1003\text{ cm}^{-1}$ é referente à ligação C-N (HUANG *et al.*, 2011). As bandas evidenciadas em ~ 878 e ~ 745 podem ser atribuídas, respectivamente, às ligações Cr=O e Cr-O (KUMAR *et al.*, 2012).

A microscopia eletrônica de varredura (MEV), Figura 3, foi utilizada para avaliar a forma e a topografia da quitosana, das MPCh-EDACL e das MPCh-EDA-FeCL.

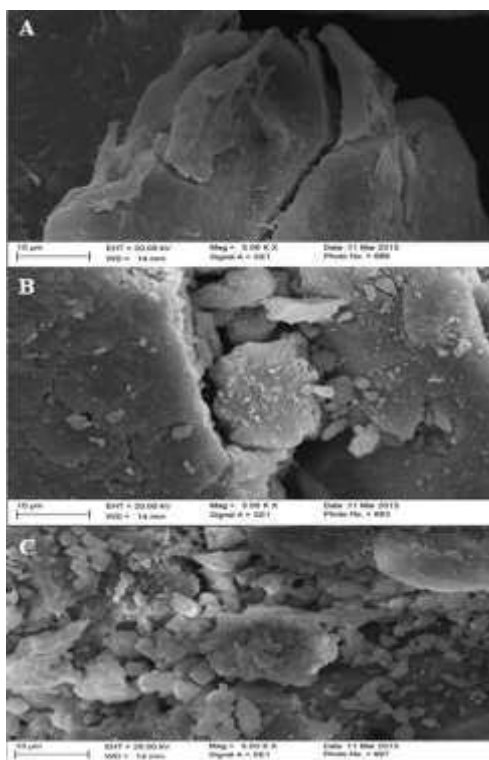


Figura 3. Micrografias de varredura eletrônica com escala de 10 µm e ampliação de 5.000 vezes obtidas para a quitosana (A), partículas magnéticas de quitosana (MPCh-EDACL) (B) e MPCh-EDA-FeCL (C).

O óxido de ferro com propriedades magnéticas incorporado à estrutura da quitosana é caracterizado por ser uma mistura de óxidos de ferro, entre os quais se destacam a presença minoritária da goethita e majoritária da maghemita. Em Figura 3 (B), foi possível evidenciar que não houve mudança significativa na superfície da quitosana (A), pois a quantidade de óxido de ferro utilizada foi bem reduzida. Além do mais, a mistura de óxido de ferro, na forma em que foi sintetizada, é composta por cristais de pequeno tamanho (TOLEDO *et al.*, 2011). Em Figura 3 (C) foi possível verificar que a mistura de óxido de ferro associada à presença do Fe(III), permitiu a formação de um aglomerado de aparência esponjosa sobre a superfície da quitosana, o que favoreceu a adsorção de Cr(VI) (FAGUNDES *et al.*, 2008; TOLEDO *et al.*, 2011).

Foram realizadas as análises de difração de raios-X das amostras de: quitosana, óxido de ferro, partículas magnéticas de quitosana (MPChCL) e

partículas magnéticas de quitosana modificadas com etilenodiamina e Fe(III) (MPCh-EDA-FeCL). Os difratogramas foram apresentados na Figura 4.

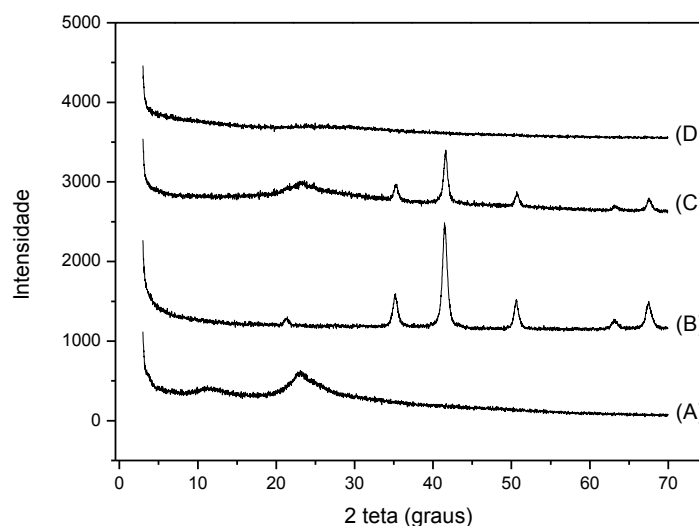


Figura 4. Difratogramas de raios-X: quitosana pura (A), óxido de ferro com propriedades magnéticas (B), partículas magnéticas de quitosana (C), MPCh-EDA-FeCL (D).

De acordo com a Figura 4, observa-se para a quitosana pura (A) duas ombreiras características em valores de 2θ próximos a 10 e 25°. Picos entre 9 e 13° são referentes à porção amorfa da estrutura da quitosana, que é devido à presença aleatória de grupos amino (NH_2). Já os picos entre 15 e 25° estão relacionados à porção cristalina da estrutura do biopolímero, que é resultado do empacotamento das cadeias poliméricas assim como de suas interações (MARQUES NETO *et al.*, 2013).

O difratograma do óxido de ferro, Figura 4 (B), sintetizado individualmente, e o das MPChCL, Figura 4 (C), evidenciaram que não houve alteração estrutural significativa da quitosana devido à incorporação do óxido de ferro, uma vez que grande parte dos picos estão sobrepostos, mostrando que houve apenas a deposição do óxido de ferro na superfície da mesma.

O difratograma das MPCh-EDA-FeCL, Figura 4 (D), apresentou índice de cristalinidade nulo. Isto se deve ao fato de que as interações entre biopolímeros, como a quitosana, e íons metálicos, tais como, Cr(VI), Ni(II),

Fe(II) e Fe(III), afetam a cristalinidade, resultando na formação de novas fases cristalinas através de novas ligações covalentes entre o biopolímero e estes íons (MARQUES NETO *et al.*, 2013).

4.2. Estudo de adsorção de Cr(VI) por diferentes materiais de quitosana

O estudo comparativo de adsorção de Cr(VI) por diferentes materiais, obtidos pela modificação ou alteração das etapas de preparação das MPCh-EDA-FeCL, é mostrado na Figura 5.

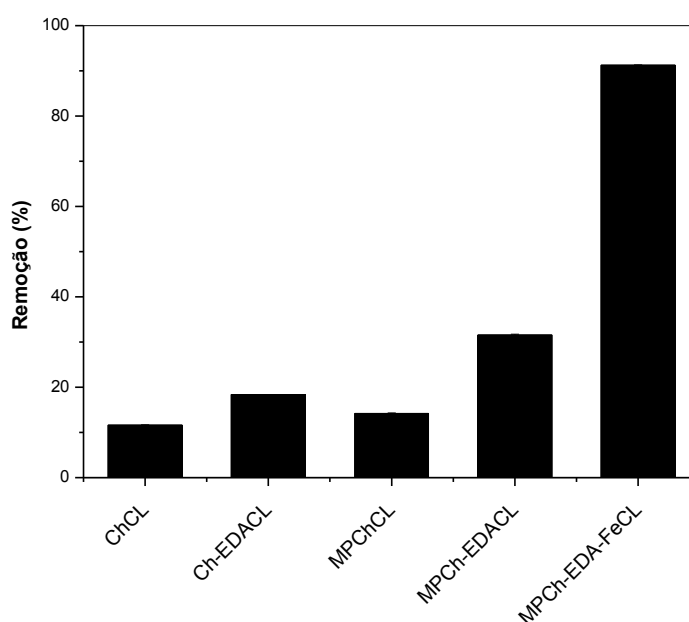


Figure 5. Avaliação da eficiência de adsorção de Cr(VI) por diferentes materiais.

A literatura reporta vários materiais que são empregados como núcleos magnéticos na síntese de adsorventes, sendo que os óxidos de ferro são os mais utilizados devido à sua biocompatibilidade, sua intensa propriedade magnética, baixa toxicidade e facilidade de síntese (REDDY e LEE, 2013). Neste trabalho o óxido de ferro sintetizado é constituído de maguemita e a goethita, onde somente a maguemita apresenta propriedades magnéticas (TOLEDO *et al.*, 2013). A maguemita e a goethita apresentam ponto de carga zero (PCZ) iguais a 7,50 e 7,85, respectivamente (CHOWDHURY e YANFUL, 2010; MANGOLD *et al.*, 2014). Quando o pH do meio for menor que o PCZ, o

óxido de ferro (maguemita e a goethita) apresenta carga positiva, contribuindo para aumentar a capacidade de adsorção do íon Cr(VI) pela quitosana, conforme mostrado na Figura 5. Observa-se ainda pela Figura 5 que a incorporação do óxido de ferro, da etilenodiamina e do Fe^{3+} à matriz de quitosana (MPCh-EDA-FeCL) proporcionou um ganho considerável na capacidade de adsorção de íons Cr(VI). Assim, as MPCh-EDA-FeCL apresentam a maior remoção (91,3%) entre os materiais analisados, ou seja, um ganho de 77,1% em relação à quitosana original (ChCL), o que as tornam promissoras para o tratamento de águas contaminadas. Assim as MPCh-EDA-FeCL foram selecionadas para os estudos posteriores.

4.3. Efeito do pH inicial

A avaliação do pH inicial da solução aquosa é um importante fator a ser considerado em um processo de adsorção, pois este geralmente regula a carga superficial e o grau de ionização do adsorvente e também a concentração e distribuição das diferentes espécies do adsorvato no meio (ANIRUDHAN *et al.*, 2013; EL-REASH *et al.*, 2011; BAYRAMOĞLU *et al.*, 2005). A Figura 6 mostra a porcentagem de adsorção de Cr(VI) pelas MPCh-EDA-FeCL para cada um dos valores de pH estudados.

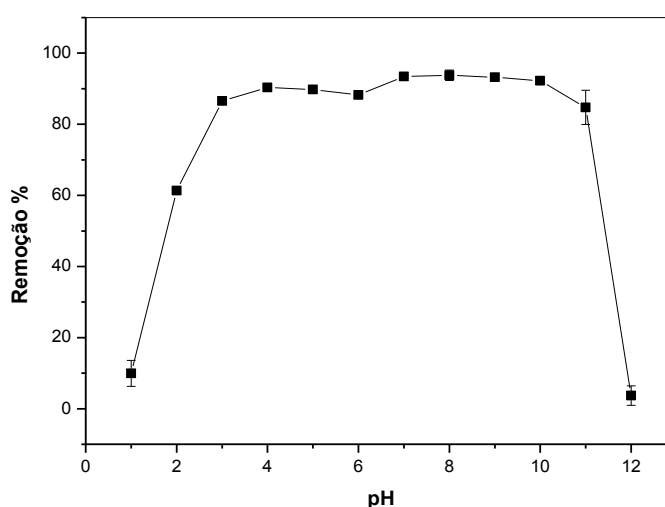
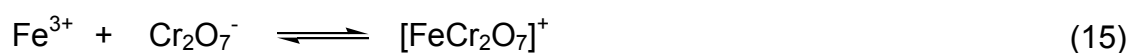
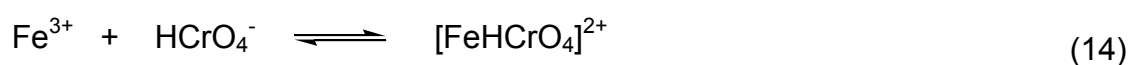


Figura 6. Efeito do pH inicial da solução na adsorção de Cr(VI) pelas MPCh-EDA-FeCL.

De acordo com a Figura 6 as menores eficiências de adsorção de Cr(VI) apresentadas pelas MPCh-EDA-FeCL foram evidenciadas para os valores extremos de pH estudados (1 e 12). Em pH 1, apenas 9,9% de Cr(VI) foi removido da solução inicial enquanto que em pH 12, apenas 3,7%. A redução da capacidade de adsorção em valores de pH menores que 2 se deve à competição entre os prótons (H^+) do meio aquoso e as espécies de Cr(VI) pelos sítios de adsorção das MPCh-EDA-FeCL. Neste caso, H_2CrO_4 é a espécie predominante e por não apresentar carga, tem a adsorção pouco favorecida (HU *et al.*, 2011). Em pH 12, a alta concentração de íons hidroxila (OH^-) no meio aquoso associada à completa desprotonação dos grupos amino foram responsáveis por tornar a carga superficial das MPCh-EDA-FeCL negativa, o que afetou diretamente a atração de íons tais como CrO_4^{2-} , e conseqüentemente resultou na acentuada diminuição da adsorção de Cr(VI) (MALKOC *et al.*, 2006; KUMAR *et al.*, 2012). Além disso, em $pH > 10$, a adsorção de Cr(VI) também é pouco favorecida devido à competição entre as hidroxilas do meio e a espécie de Cr(VI) predominante, CrO_4^{2-} (HU *et al.*, 2011; MARQUES NETO *et al.*, 2013).

As maiores capacidades de adsorção foram observadas para a faixa de pH compreendida entre 3 e 11, onde ocorreu um patamar na porcentagem de remoção de Cr(VI). Para este intervalo de pH a adsorção ficou entre 84,7% e 93,8%. Estes resultados mostraram que as MPCh-EDA-FeCL podem ser empregadas em condições que variam entre levemente ácidas a levemente alcalinas, sem perda de eficiência. As altas porcentagens de remoção estão principalmente relacionadas com a presença do Fe(III) na estrutura do adsorvente e a interação deste com as principais espécies de Cr(VI) no meio aquoso (TOLEDO *et al.*, 2013; FAGUNDES *et al.*, 2008; HU *et al.*, 2011; MARQUES NETO *et al.*, 2013; LENOBLE *et al.*, 2003; GHIMIRE *et al.*, 2003). Os equilíbrios responsáveis pela adsorção do Cr(VI) nas MPCh-EDA-FeCL podem ser representados pelas equações:





Considerando que um dos objetivos deste trabalho é a utilização do adsorvente MPCh-EDA-FeCL para a remoção de Cr(VI) de efluentes de processos de galvanoplastia já em condições de serem descartados em corpos hídricos, todos os demais estudos foram realizados em pH 7.

4.4. Efeito da dosagem do adsorvente

Neste processo, uma série de ensaios foram efetuados fazendo variar a dosagem do adsorvente MPCh-EDA-FeCL na faixa de 0,5 a 8 g L⁻¹. A porcentagem de remoção de Cr(VI) e a capacidade de adsorção, em mg g⁻¹, foram traçadas como uma função da dosagem de adsorvente, como pode ser visto a partir da Figura 7.

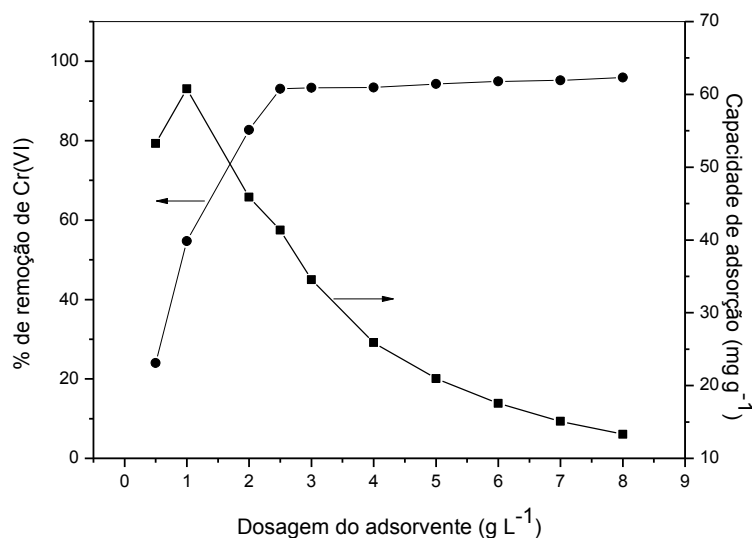


Figura 7. Efeito da dosagem das MPCh-EDA-FeCL na adsorção de Cr(VI).

Pela Figura 7 evidenciou-se que a porcentagem de remoção de Cr(VI) aumentou com o aumento da dosagem de adsorvente, atingindo valores superiores a 93% para dosagens acima de 2,5 g L⁻¹. Porém, este aumento foi mais acentuado somente entre 0,5 e 2,5 g L⁻¹, a partir daí não houve aumento considerável na porcentagem de Cr(VI) removida. Simultaneamente, o

aumento da dosagem das MPCh-EDA-FeCL em solução acarretou na diminuição da quantidade de íons Cr(VI) adsorvidos por unidade de massa. Além disso, com o aumento da massa do adsorvente a quantidade de adsorvato pode não ser suficiente para ocupar todos os sítios de adsorção. Assim, a dosagem $2,5 \text{ g L}^{-1}$ foi mantida para os demais estudos.

4.5. Cinética de adsorção

O estudo da cinética de adsorção é importante, pois fornece informações valiosas sobre os caminhos e mecanismos das reações envolvidas no processo. Qualquer processo de adsorção é normalmente controlado por três etapas de difusão: (i) o transporte em massa do soluto para a película em torno da superfície do adsorvente, (ii) da película para a superfície do adsorvente, e (iii) a partir das superfície para os sítios internos até ligação com os sítios ativos de adsorção. A etapa mais lenta determina a taxa global do processo de adsorção (WANG *et al.*, 2013). Assim, a influência do tempo de contato na adsorção de Cr(VI) pelas MPCh-EDA-FeCL foi apresentada na Figura 8 para diferentes concentrações de Cr(VI) (100 , 150 e 200 mg L^{-1}).

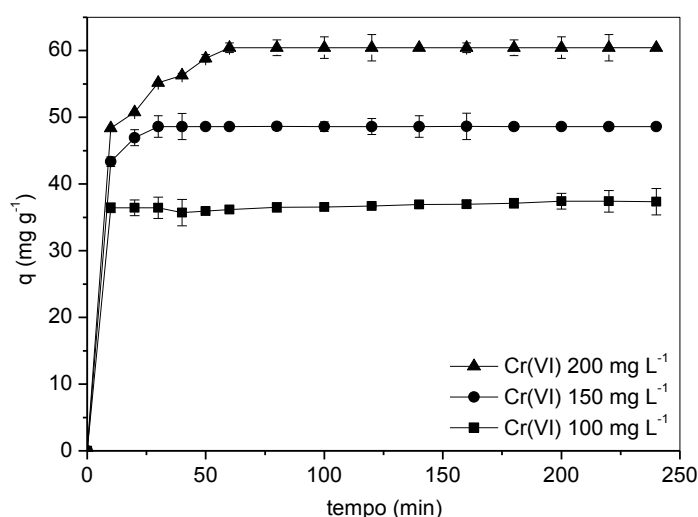


Figura 8. Efeito do tempo de contato na adsorção de Cr(VI) pelas MPCh-EDA-FeCL para as concentrações iniciais de 100 (■), 150 (●) e 200 mg L^{-1} (▲) do adsorvato.

Na Figura 8 verifica-se que a velocidade de adsorção dos íons Cr(VI) é muito rápida nos 10 minutos iniciais. O equilíbrio de adsorção foi obtido em 10, 30 e 60 minutos para as concentrações de 100, 150 e 200 mg L⁻¹, respectivamente. A adsorção é rápida nos instantes iniciais, pois a velocidade de adsorção está diretamente relacionada com o gradiente de concentração, que diminui à medida que vai ocorrendo a saturação dos sítios de adsorção (MARJANOVIC *et al.*, 2013; TOLEDO *et al.*, 2011). Nos 10 minutos iniciais a adsorção alcança valores iguais a 34,02, 43,35 e 48,38 mg g⁻¹ para as concentrações de 100, 150 e 200 mg L⁻¹, respectivamente. Apartir dos 10 minutos até o tempo de equilíbrio não houve aumento expressivo na adsorção, ou seja, ocorreu apenas um aumento de 6,01 e 13,2 mg g⁻¹, respectivamente, para as concentrações de 150 e 200 mg L⁻¹. Na literatura muitos trabalhos relatam diferentes tempos obtidos para a adsorção de Cr(VI) em matrizes de quitosana modificadas. Por exemplo, HU *et al.* (2011) obtiveram um tempo da ordem de 10 minutos para adsorção em quitosana magnética modificada com etilenodiamina (EMCMR). NTHUMBI *et al.* (2012) encontraram 20 minutos utilizando nanofibras de quitosana/poliacrilamida e YAVUZ *et al.* (2011) obtiveram 240 minutos quando a adsorção era em quitosana/polianilina com grupos alquila substituídos (sPANIs/Ch-HCl).

Os resultados obtidos no estudo da cinética de adsorção de Cr(VI) pelas MPCh-EDA-FeCL também foram tratados sob a forma de três modelos cinéticos simplificados incluindo pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula.

O modelo de pseudo-primeira ordem é dado pela equação de Lagergren (WANG *et al.*, 2013):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2,303} t \quad (17)$$

Onde q_t e q_e (mg g⁻¹) são as quantidades de Cr(VI) adsorvidas por unidade de massa em um tempo t e no equilíbrio, respectivamente e K_1 (min⁻¹) é a constante de adsorção de primeira ordem.

A equação 17 apresenta uma relação linear entre $\log(q_e - q_t)$ e t . Cálculos de regressão linear permitem obter os valores de K_1 e q_e . Estes valores foram

calculados para a adsorção de Cr(VI) nas MPCh-EDA-FeCL e mostrados na Tabela 1.

O modelo linearizado de pseudo-segunda ordem de Ho (HU *et al.*, 2011) é representado pela equação 18, onde K_2 é a constante de segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e} t + \frac{1}{K_2 q_e^2} \quad (18)$$

Plotando-se t/q_t *versus* t , os coeficientes angular e linear são, respectivamente $1/q_e$ e $1/(K_2 q_e^2)$. Os valores de K_2 e q_e foram obtidos e apresentados na Tabela 1. A constante K_2 foi utilizada ainda para calcular a razão de adsorção inicial h ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) para $t \rightarrow 0$, partir da equação 5 (HU *et al.*, 2011):

$$h = K_2 q_e^2 \quad (19)$$

A difusão intrapartícula muitas vezes atua no controle da velocidade de adsorção devido à possibilidade de movimento dos íons a partir da solução para o adsorvente (ALBADARIN *et al.*, 2012). Para determinar os possíveis mecanismos e o efeito destes no controle da taxa de adsorção, o modelo de difusão intrapartícula também foi aplicado na análise dos resultados. O modelo de difusão intrapartícula é dado por:

$$q = K_{dif} t^{0,5} \quad (20)$$

Onde K_{dif} ($\text{mg/g min}^{0,5}$) é a constante relacionada à taxa de difusão intrapartícula, obtida a partir da inclinação quando se plota q *versus* $t^{0,5}$. Os resultados obtidos para este modelo também foram apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros cinéticos para a adsorção de Cr(VI) pelas MPCh-EDA-FeCL

C _o (mg L ⁻¹)	q _e exp (mg g ⁻¹)	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem				Dif. Intra Partícula	
		K ₁ (min ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹)	R ²	K ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹)	h (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	K _p	R ²
100	37,32	1,42 x 10 ⁻²	3,10	0,979	1,23 x 10 ⁻²	37,64	17,45	0,999	0,24	0,916
150	48,62	1,11 x 10 ⁻²	6,15	0,969	5,42 x 10 ⁻³	49,36	13,21	0,999	0,46	0,964
200	60,44	6,75 x 10 ⁻³	23,84	0,982	1,64 x 10 ⁻³	61,58	6,23	0,991	1,04	0,953

A validade dos modelos cinéticos avaliados pode ser verificada usando o desvio padrão normalizado $q(\%)$ calculado a partir da seguinte equação (ÖZCAN *et al.*, 2009):

$$\Delta q (\%) = \sqrt{\frac{\sum [(q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}}) / q_{\text{exp}}]^2}{n - 1}} \quad (21)$$

Onde n representa o número de pontos.

Desta forma, determinou-se $\Delta q(\%)$, respectivamente, para as concentrações de 100, 150 e 200 mg L⁻¹ de Cr(VI), para os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (1,04; 0,89 e 0,57) e pseudo-segunda ordem (0,05; 0,08 e 0,17); já para o modelo da difusão intra partícula não foi possível calcular $\Delta q(\%)$, pois este modelo não estimou a capacidade de adsorção no equilíbrio. Pelos menores valores obtidos de $\Delta q(\%)$ e pelos maiores coeficientes de determinação ($R^2 > 0,991$) apresentados para o modelo de pseudo-segunda ordem, confirmou-se que este modelo é o mais adequado para descrever o mecanismo cinético da adsorção de Cr(VI) pelas MPCh-EDA-FeCL, uma vez que os valores experimentais de q_e (mg g⁻¹) pouco diferem dos valores calculados. Desta forma, este modelo, que geralmente descreve de forma satisfatória a adsorção de íons metálicos presentes em soluções aquosas, também se ajustou aos resultados obtidos neste estudo (SCIASCIA *et al.*, 2011). O ajuste do modelo de pseudo-segunda ordem indica que a quimiossorção está envolvida no controle da velocidade de adsorção (FUNGARO e BRUNO, 2009; VITALI *et al.*, 2008; HO e MCKAY, 1998). Para este modelo observou-se a tendência que K_2 apresenta de aumentar à medida que a concentração de Cr(VI) diminui, o que confirma a relação inversa entre estas duas grandezas. Portanto, K_2 é totalmente dependente da concentração inicial de cromo hexavalente (GUPTA e BHATTACHARYYA, 2011).

4.6. Isotermas de adsorção

Os dados de equilíbrio de adsorção de Cr(VI) foram explorados usando os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich afim de determinar a correlação entre a massa da fase sólida e a concentração de equilíbrio na fase aquosa. A capacidade de adsorção segundo o modelo de Langmuir é dada pela equação 22:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} b} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (22)$$

Onde q_{\max} (mg g^{-1}) e b (L mg^{-1}) são as constantes de Langmuir associadas à capacidade e à energia de adsorção, q_e é a quantidade do íon metálico adsorvido (mg g^{-1}) e C_e representa a concentração de equilíbrio, em mg L^{-1} . Este modelo assume que a adsorção ocorre em monocamada, não há interação entre os íons adsorvidos e os sítios de adsorção são idênticos (GUILARDUCI *et al.*, 2006).

O gráfico experimental foi obtido plotando C_e/q_e versus C_e e os valores das constantes de Langmuir (q_{\max} e b) foram obtidos pelo método da regressão linear e mostrados na Tabela 2.

A isoterma de Freundlich é uma equação empírica que assume que o processo de adsorção ocorre em multicamadas em superfícies heterogêneas e a capacidade de adsorção está relacionada com a concentração de Cr(VI) no equilíbrio (TOLEDO *et al.*, 2013). A equação de Freundlich é dada pela equação 23:

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F \quad (23)$$

Onde q_e e C_e são, respectivamente, a quantidade adsorvida (mg g^{-1}) e a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}); K_F e n , são as constantes de Freundlich relacionadas à capacidade e intensidade de adsorção, respectivamente.

O gráfico experimental foi obtido plotando $\ln q_e$ versus $\ln C_e$ e os valores das constantes de Freundlich (K_F e n) foram obtidos pelo método da regressão linear, conforme mostrado na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para a adsorção de Cr(VI) pelas MPCh-EDA-FeCL

Modelo de Isoterma		Temperatura (°C)				
		25	30	35	40	45
Langmuir	q_{\max} (mg g^{-1})	78,43	67,61	59,07	66,93	61,19
	b (L mg^{-1})	0,19	0,15	0,15	0,15	0,08
	R^2	0,973	0,984	0,991	0,985	0,993
Freundlich	k_F ($(\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$)	17,78	14,55	13,12	14,40	7,84
	n	2,52	2,67	2,82	2,68	2,07
	R^2	0,998	0,995	0,987	0,994	0,977

Como mostrado na Tabela 2, os dados de equilíbrio de adsorção de Cr(VI) pelas MPCh-EDA-FeCL se ajustaram aos dois modelos estudados, uma vez que o coeficiente de determinação (R^2) se aproximou da unidade em ambos os casos. Os valores de q_{\max} obtidos a partir do modelo de Langmuir ficaram entre 78,43 e 59,07 mg g⁻¹, sendo que o maior valor foi obtido para a temperatura de 25°C, indicando que a adsorção de Cr(VI) nas MPCh-EDA-FeCL é mais favorável a baixas temperaturas. Estas capacidades máximas de adsorção comprovam a ótima eficiência do adsorvente diante de outros materiais de quitosana também aplicados na remoção de Cr(VI), tais como: resina de quitosana magnética modificada com etilenodiamina (51,813 mg g⁻¹), flocos de quitosana (22,09 mg g⁻¹), quitosana de alto peso molecular (35,6 mg g⁻¹), sal quaternário de quitosana (30,2 mg g⁻¹), nanofibras de quitosana - poliacrilamida (0,26 mg g⁻¹), esferas de quitosana reticuladas protonadas (7,518 mg g⁻¹), esferas de quitosana carboxiladas reticuladas (8,264 mg g⁻¹) e esferas de quitosana enxertadas reticuladas (9,340 mg g⁻¹), poli(2-etilamina)/quitosana (P2EANI/Ch-HCl) (2,83 mmol g⁻¹) e óxido de grafeno funcionalizado com quitosana-ciclodextrina (67,66 mg g⁻¹) (HU *et al.*, 2011; AYDIN e AKSOY, 2009; JUNG *et al.*, 2013; SPINELLI *et al.*, 2004; NTHUMBI *et al.*, 2012; YAVUZ *et al.*, 2011; LI *et al.*, 2013; ALBADARIN *et al.*, 2012).

Como a constante relacionada à energia de ligação soluto-superfície do adsorvente (b) praticamente não se alterou, concluiu-se que a energia de ligação é pouco dependente da temperatura.

Para o modelo de Freundlich, os valores de K_F variaram de 17,78 a 7,84 mg g⁻¹(L mg⁻¹)^{1/n} e a magnitude desta constante também manifestou a tendência de aumentar com a diminuição da temperatura. Como os valores de n foram maiores que a unidade, o processo de adsorção também se mostrou favorável por este modelo (VENUGOPAL e MOHANTY, 2011).

Os dados experimentais obtidos para a adsorção de Cr(VI) pelas MPCh-EDA-FeCL em diferentes temperaturas foram utilizados para o cálculo dos parâmetros termodinâmicos, tais como energia livre de Gibbs (ΔG°), variação de entalpia (ΔH°) e variação de entropia (ΔS°). Estes resultados foram apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros termodinâmicos da adsorção de Cr(VI) por MPCCh-EDA-FeCL em diferentes temperaturas

Temperatura/K	ΔG° /kJ mol ⁻¹	ΔH° /kJ mol ⁻¹	ΔS° /kJ mol ⁻¹ K ⁻¹
298	- 14,22		
303	- 13,79		
308	- 13,36	- 39,85	- 0,086
313	- 12,93		
318	- 12,50		

Cr(VI) = 100 mg L⁻¹;

Conforme apresentado na Tabela 3, os valores negativos de ΔG° indicam que o processo de adsorção de Cr(VI) pelas MPCCh-EDA-FeCL é favorável, espontâneo e que existe uma alta afinidade dos íons metálicos pela superfície do adsorvente. Já o valor negativo de ΔH° indica que o processo adsorptivo apresenta natureza exotérmica, que é evidenciada pela diminuição da adsorção com o aumento da temperatura (HU *et al.*, 2011; ALBADARIN *et al.*, 2012; ZHAO *et al.*, 2011). A magnitude do ΔH° também pode confirmar a natureza da adsorção, ou seja, entre 2,1 e 20,9 kJ mol⁻¹ sugere que o processo de adsorção é físico e entre 20,9 e 418,4 kJ mol⁻¹ é químico (VENUGOPAL e MOHANTY, 2011). Assim, o valor de ΔH° encontrado (-39,85 kJ mol⁻¹) indica que a adsorção do Cr(VI) se dá por quimiossorção, confirmando a informação obtida pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Já o valor negativo de ΔS° está relacionado com a diminuição da desordem na interface sólido-líquido (TOLEDO *et al.*, 2013).

4.7. Efeito da competição de ânions

Na Figura 7 é apresentada a remoção percentual de Cr(VI) na presença dos ânions cloreto, iodeto, nitrato, sulfato, selenito e fosfato para as razões mmolar Cr(VI): ânion de 1:1, 1:5 e 1:10. Observa-se que a remoção de Cr(VI) diminui à medida que se aumenta a concentração e a carga do ânion. Portanto, PO₄³⁻ foi o ânion que provocou a maior redução na adsorção (26,1% para a razão 1:10) e o Cl⁻ o que menos influenciou na adsorção de Cr(VI) com queda

na remoção de apenas 4% para a razão 1:10. De forma geral, o declínio na eficiência de adsorção na presença de ânions monovalentes foi pouco pronunciado, obtendo-se uma redução máxima de 16,8% diante do nitrato (NO_3^-), quando comparada à remoção de Cr(VI) na ausência de qualquer outro ânion (controle). A interferência na adsorção se deve a uma maior afinidade das MPCh-EDA-FeCL por ânions de maior densidade de carga, pois a densidade de carga e a interação eletrostática são grandezas diretamente proporcionais (GOH et al., 2008).

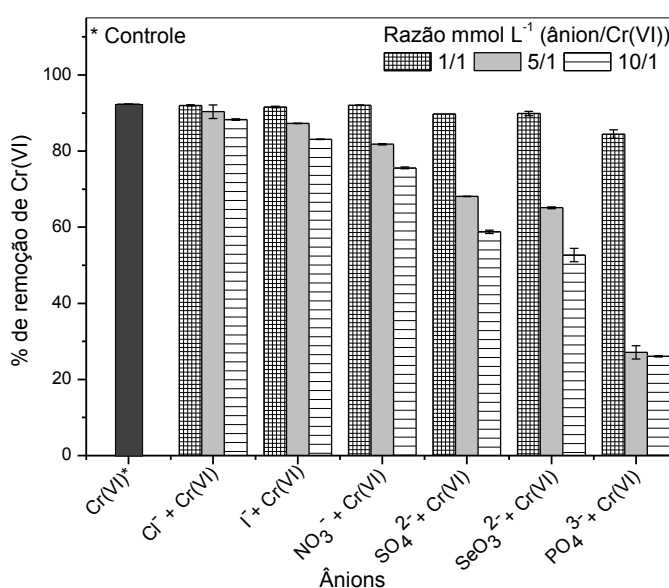


Figura 9. Efeito da competição dos ânions cloreto, iodeto, nitrato, sulfato, selenito e fosfato na adsorção de Cr(VI) pelas MPCh-EDA-FeCL.

4.8. Dessorção de Cr(VI)

Conforme mostrado na Tabela 4, a eficiência na dessorção de Cr(VI) das MPCh-EDA-FeCL foi avaliada para soluções de NaOH em diferentes concentrações (0,01 a 1,0 mol L⁻¹). Com exceção da solução mais diluída (0,01 mol L⁻¹), que dessorveu apenas 0,68% dos íons Cr(VI), as demais soluções dessorvedoras apresentaram uma boa eficiência na dessorção, atingindo valores entre 76,06 e 90,74%. As altas porcentagens de dessorção estão relacionadas com a competição da hidroxila pelos sítios de adsorção das

MPCh-EDA-FeCL, fazendo com que esta seja facilmente trocada pelas espécies de Cr(VI). Além disso, o aumento no gradiente de concentração dos íons hidroxilas também é responsável pelo aumento da quantidade de íons de Cr(VI) dessorvidos (HU *et al.*, 2011; MARQUES NETO *et al.*, 2013; MALKOC *et al.*, 2006; KUMAR *et al.*, 2012).

Tabela 4. Razão de dessorção para íons Cr(VI) para diferentes concentrações de NaOH

NaOH (mol L ⁻¹)	Dessorção (%)	Quantidade de Cr(VI) dessorvida (mg g ⁻¹)
0,01	0,68	2,5
0,1	76,06	27,9
0,3	78,03	28,7
0,5	85,86	31,6
1,0	90,74	33,4

Embora a maior capacidade de dessorção tenha sido obtida para a solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹, o potencial de reutilização das MPCh-EDA-FeCL foi elucidado, através de ciclos de adsorção/dessorção, para o material dessorvido com a solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹. Esta solução, por ser mais diluída, é menos agressiva à estrutura do adsorvente e, conseqüentemente, mantém os sítios de adsorção mais próximos da condição inicial.

A capacidade de adsorção das MPCh-EDA-FeCL após cinco ciclos consecutivos de adsorção/dessorção com NaOH 0,1 mol L⁻¹ apresentou uma diminuição gradativa. Para o primeiro, segundo, terceiro, quarto e quinto ciclos, os valores para a eficiência de remoção de Cr(VI), em relação à capacidade inicial do adsorvente, foram de 95,3, 85,2, 79,2, 70,4 e 62,3%, respectivamente. Estes valores comprovam a possibilidade de reaproveitamento das PMQ-EDA-Fe(III) para a adsorção de Cr(VI). No entanto, a diminuição da capacidade de adsorção ao longo dos ciclos comprova que o aumento do tempo de contato do adsorvente com a solução de dessorção pode comprometer a integridade de alguns sítios de adsorção. Mesmo assim, pode-se afirmar, com base nos resultados obtidos, que as MPCh-EDA-FeCL podem

ser regeneradas com sucesso e reutilizadas várias vezes na adsorção de Cr(VI) sem a necessidade de ser substituída por um novo material.

4.9. Aplicação em efluente industrial de processos de galvanoplastia

As concentrações no efluente de processos de galvanoplastia, em g L^{-1} , de Cr total, Cr(VI) e Cr(III) foram, respectivamente, 24,153; 18,132 e 6,020. Amostras deste efluente tiveram o valor de pH ajustado para 7,0 para a realização da isoterma de equilíbrio.

Na tabela 5 são apresentados os parâmetros para os modelos de isotermas avaliados.

Tabela 5. Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para a adsorção de Cr(VI) de efluente de processos de galvanoplastia pelas MPCh-EDA-FeCL a 25 °C

Langmuir			Freundlich		
q_{\max} (mg g^{-1})	b (L mg^{-1})	R^2	k_F ($(\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$)	n	R^2
66,18	0,07	0,996	7,50	2,04	0,894

De acordo com a Tabela 5, o melhor ajuste foi evidenciado para o modelo de Langmuir, com $R^2 = 0,996$. O valor de q_{\max} apresentou uma redução quando comparados aos valores apresentados na Tabela 2. A diminuição da capacidade de adsorção se deve à presença de outras espécies aniônicas em uma amostra real, que competem pelos sítios de adsorção. Para a amostra analisada, as concentrações dos ânions fosfato, nitrato, cloreto e sulfato foram, respectivamente, 0,20, 2.040, 450 e 1,22 mg L^{-1} . Apesar da redução da capacidade máxima de adsorção do adsorvente, o valor encontrado ($q_{\max} = 66,18$) é promissor. Desta forma, as MPCh-EDA-FeCL são potencialmente viáveis para remoção de Cr(VI) de efluentes gerados em processos de galvanoplastia e apresentam como principal vantagem a facilidade de remoção do meio aquoso por meio da aplicação de um campo magnético externo.

Além disso, o adsorvente se mostrou adequado e promissor, pois quando aplicado nesta amostra de efluente, conseguiu remover o Cr(VI) para índices abaixo do permitido para lançamento de efluentes em corpos d'água ($0,1 \text{ mg L}^{-1}$), nos casos onde as concentrações iniciais de Cr(VI) estavam abaixo de 60 mg L^{-1} (CONAMA, 2011).

4.10. Experimentos de adsorção em coluna de leito fixo

No estudo pelo método dinâmico, a influência da variação da taxa de fluxo (1 e 2 mL min^{-1}) e da altura do leito fixo (2 , 3 , 4 e 5 cm) nos parâmetros da adsorção de Cr(VI) pelas MPCh-EDA-FeCL foi investigada para uma solução de Cr(VI) com concentração inicial de 100 mg L^{-1} e pH ajustado em 7 . Neste estudo, o ponto de ruptura foi obtido quando a concentração do adsorvato no efluente da coluna (C_t) atingiu cerca de $0,1\%$ da concentração inicial (C_0). Este valor foi definido com base no índice máximo permitido para lançamento de efluentes em corpos d'água (Resolução 430 do CONAMA). Já o ponto de saturação ou esgotamento da coluna foi definido quando a concentração do efluente atingisse 100% da concentração inicial.

A representação cinética dos dados experimentais de ensaios de adsorção na forma de curva de ruptura é característica de sistemas que operam tanto em leito fixo como fluidizado. Esta região é definida como a zona de transferência de massa (ZTM), que é a região ativa do leito onde a adsorção ocorre. O acompanhamento da forma das ZTM é realizado por meio do monitoramento da concentração do efluente na saída da coluna de troca. A curva de ruptura é representada graficamente por C_t/C_0 versus t , em que C_t/C_0 corresponde à razão da concentração na saída da coluna (C_t) e a concentração inicial (C_0), e t corresponde ao tempo de fluxo do fluido pela coluna (BARROS, 2001).

A curva de ruptura pode ser expressa não só em função do tempo (t), mas também, em função do volume de efluente (V_{eff}) podendo ser calculada a partir da Equação 24:

$$V_{\text{eff}} = Q \cdot t \quad (24)$$

onde Q é taxa de fluxo volumétrica (mL min^{-1}) e t é o tempo decorrido no leito (MALKOC e NUHOGLU, 2006).

Além do volume de efluente (V_{eff}), utiliza-se também o bed volume (BV) que pode ser calculado a partir da Equação 25:

$$\text{BV} = \frac{V_{\text{eff}}}{V_L} \quad (25)$$

onde (V_{eff}) é o volume de efluente (mL) e V_L é o volume do leito (mL), o valor de BV indica o número de colunas necessárias para tratar um determinado volume de efluente, ou seja, quantas vezes um determinado volume de efluente preenche uma única coluna para ser tratado (CHEN e WANG, 2000).

De maneira similar à representada anteriormente, o bed volume também pode ser expresso através da seguinte equação:

$$\text{BV} = \frac{Q \cdot t}{V_L} = \frac{t}{\text{EBCT}} \quad (26)$$

onde EBCT (empty bed contact time) é definido conforme FAGUNDES (2007) como sendo o tempo necessário para a solução entrar em contato com todo o adsorvente, sendo expresso conforme mostrado na equação 27:

$$\text{EBCT}(\text{min}) = \frac{\text{Volume do leito (cm}^3\text{)}}{\text{Velocidade do fluxo (cm}^3 \text{ min}^{-1}\text{)}} \quad (27)$$

A Figura 10 mostra as curvas de ruptura em função do tempo (A) e em função do bed volume (B) para as diferentes alturas de leito e fluxos.

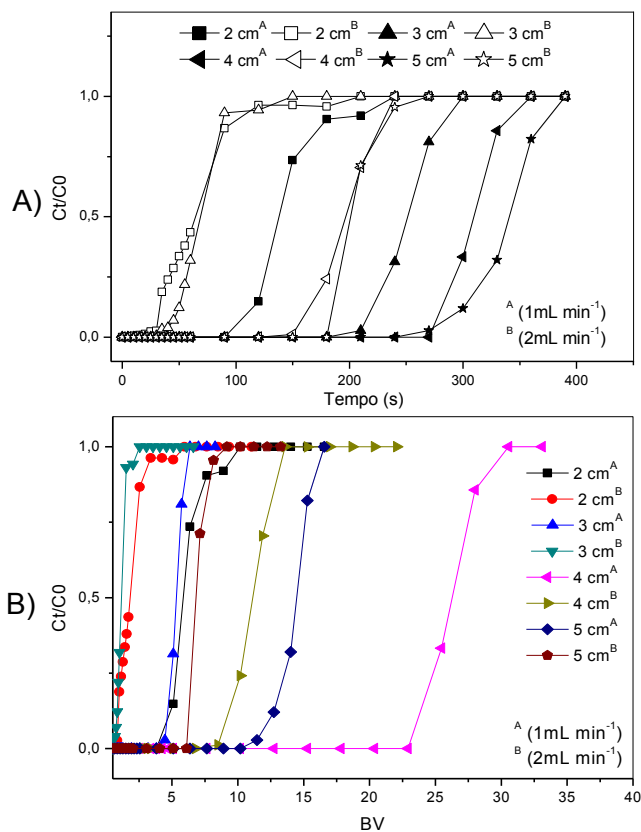


Figura 10. Curvas de ruptura para uma concentração inicial de 100 mg L^{-1} de Cr(VI), em $\text{pH} = 7$, para diferentes colunas (alturas de 2, 3, 4 e 5 cm) preenchidas com as MPCh-EDA-FeCL. A) Em função do tempo; B) em função do BV.

A partir da Figura 10 - A), verifica-se um aumento do tempo de ruptura na medida em que se aumenta a altura da coluna. Isto acontece, pois para maiores alturas há maior massa de MPCh-EDA-FeCL e por consequência, mais sítios de adsorção a serem saturados. Este valor também tende a aumentar com a vazão, pois neste caso, o tempo de contato é o principal limitante do processo de adsorção, ou seja, maior fluxo da solução, menor tempo de contato entre adsorvente e adsorvato e menor eficiência de adsorção. Para ambas as vazões avaliadas as duas maiores colunas (4 e 5 cm) foram as mais eficientes, ou seja, garantiram um tempo de pelo menos 180 minutos de tratamento, no qual a concentração de Cr(VI) determinada na saída da coluna estava abaixo do limite máximo permitido para lançamento de

efluente em corpos d'água. Para este tempo, o BV encontrado para estas colunas esteve entre 6,2 e 23,0.

Os parâmetros obtidos no estudo pelo método dinâmico e apresentados na Tabela 6 foram: massa de metal adsorvido na coluna, capacidade de adsorção, massa total de metal eluída pela coluna, volume de efluente tratado, porcentagem de remoção e zona de transferência de massa.

Tabela 6. Resultados e parâmetros obtidos na adsorção de íons Cr(VI) para as colunas de leito fixo empacotadas com as MPCh-EDA-FeCL

Alturas do leito (Z)	Parâmetros de adsorção						
	Δt (min)	q_{total} (mg)	q_{eq} (mg g ⁻¹)	m_{total} (mg)	V_{eff} (mL)	Total de Cr(VI) removido (%)	Z_m (cm)
2 cm ^a	150	15,52	60,33	25,92	240	59,88	0,74
3 cm ^a	90	27,54	64,87	32,99	300	83,47	2,09
4 cm ^a	90	32,12	62,42	37,38	360	85,91	2,99
5 cm ^a	120	33,98	58,69	39,41	390	86,22	3,45
2 cm ^b	90	13,45	52,27	24,14	240	55,72	0,48
3 cm ^b	110	15,00	52,99	30,17	300	49,72	0,68
4 cm ^b	90	37,56	56,21	45,93	480	81,78	2,48
5 cm ^b	90	41,42	56,16	54,57	540	75,90	3,31

^a $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $Q = 1 \text{ mL min}^{-1}$; ^b $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $Q = 2 \text{ mL min}^{-1}$.

De acordo com a Tabela 6 o volume de efluente tratado, considerando ambos os fluxos, variou entre 240 e 540 mL e aumentou de acordo com o aumento da altura da coluna. A mesma tendência crescente foi observada para a massa total de Cr(VI) eluída ao longo de toda a dimensão da coluna (m_{total}). Neste caso, os valores ficaram entre 24,14 e 54,57 mg. Tais comportamentos são atribuídos ao tempo de contato entre adsorvente e adsorvato, que aumenta à medida que se aumenta a altura do leito (KAVIANINIA *et al.*, 2012; CHEN *et al.*, 2012). A massa de Cr(VI) adsorvida na coluna (q_{total}) empacotada com as MPCh-EDA-FeCL também aumentou gradativamente com o aumento da coluna, alcançando 41,42 mg para 5 cm de altura e fluxo mantido em 2 mL min⁻¹. Este fenômeno é baseado na alta relação de dependência entre a quantidade adsorvida do metal e a quantidade de adsorvente no interior da coluna. Quanto maior a massa de adsorvente, maior o número de sítios de adsorção (KUMAR *et al.*, 2011). O aumento da área de superfície e de sítios de adsorção com o aumento da altura do leito influenciou também na capacidade e na porcentagem de adsorção de Cr(VI) pelas MPCh-EDA-FeCL na coluna de leito fixo (KAVIANINIA *et al.*, 2012). Assim, a capacidade de adsorção (q_{eq} , em mg g⁻¹) ficou entre 58,69 e 64,87 para 1 mL min⁻¹ e entre 52,27 e 56,21 para o fluxo de 2 mL min⁻¹. Já a porcentagem de remoção variou entre 55,72 e 86,22%, considerando ambos os fluxos estudados.

Os dados experimentais também foram interpretados pelos modelos de Bohart-Adams e Thomas e os resultados apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Parâmetros dos modelos de Bohart-Adams e Thomas em diferentes condições de fluxo e altura obtidos para a adsorção de Cr(VI) em colunas de leito fixo empacotadas com MPCh-EDA-FeCL

Q (mL min ⁻¹)	Z (cm)	Modelo de Bohart-Adams			Modelo de Thomas		
		K _{AB} (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	N _o (mg L ⁻¹)	R ²	K _{TH} (L min ⁻¹ mg ⁻¹)	q ₀ (mg g ⁻¹)	R ²
1	2	2,90 x 10 ⁻⁵	64.330	0,790	6,78 x 10 ⁻⁴	58,90	0,939
1	3	3,54 x 10 ⁻⁴	53.538	0,768	7,96 x 10 ⁻⁴	64,58	0,997
1	4	1,76 x 10 ⁻⁴	46.655	0,705	9,43 x 10 ⁻⁴	62,32	0,982
1	5	3,67 x 10 ⁻⁴	37.305	0,982	5,71 x 10 ⁻⁴	58,61	0,985
2	2	2,90 x 10 ⁻⁵	128.744	0,790	5,47 x 10 ⁻⁴	49,94	0,993
2	3	1,11 x 10 ⁻³	24.533	0,934	1,16 x 10 ⁻³	49,46	0,983
2	4	7,15 x 10 ⁻⁴	51.244	0,858	7,88 x 10 ⁻⁴	58,51	0,963
2	5	5,59 x 10 ⁻⁵	55.550	0,981	4,28 x 10 ⁻⁴	51,64	0,938

De acordo com a Tabela 7, o modelo de Thomas foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, pois o coeficiente de determinação se aproximou da unidade ($0,938 < R^2 < 0,997$). As capacidades de adsorção previstas por este modelo, em mg g^{-1} , estiveram entre 49,46 e 64,58 e apresentaram boa similaridade com os resultados experimentais apresentados na Tabela 6. Ainda segundo este modelo, o processo cinético de adsorção obedece a uma cinética de segunda ordem de uma reação reversível e a pequena variação dos valores da constante de Thomas (K_{TH}), para diferentes alturas do leito, indica que a taxa de adsorção não é proporcional à capacidade residual do adsorvente.

Como o modelo de Bohart-Adams é aplicado para descrever apenas os instantes iniciais do processo de adsorção, o ajuste foi prejudicado ($0,705 < R^2 < 0,982$) quando considerado o processo até a saturação. A falta de ajuste por este modelo descarta a idéia de que a adsorção não seja instantânea (XU *et al.*, 2013; KAVIANINIA *et al.*, 2012; CHEN *et al.*, 2012).

5. Conclusões

As MPCh-EDA-FeCL exibiram interessantes propriedades de adsorção de Cr(VI) devido à incorporação de grupos amino e também de Fe(III) à estrutura original da quitosana. O Fe^{3+} nas MPCh-EDA-FeCL possibilitou que a adsorção de Cr(VI) ocorresse com máxima eficiência no intervalo de pH 3 e 11.

Além do mais, este material adsorvente se destacou por apresentar propriedades magnéticas, que representam maior facilidade (via aplicação de campo magnético externo) no processo de remoção do mesmo de soluções aquosas após o processo de adsorção. Os modelos de Langmuir e Freundlich se ajustaram aos dados experimentais obtidos para o método de batelada no equilíbrio. A capacidade máxima de adsorção prevista pelo modelo de Langmuir para o material esteve entre 59,07 e 78,43 mg g^{-1} . Medições da cinética de adsorção mostraram que o processo é rápido no início e o ajuste do modelo de pseudo-segunda ordem indica que a quimiossorção é o principal controlador da velocidade de adsorção. Os parâmetros termodinâmicos foram determinados ($-14,22 < \Delta G^\circ < -12,50 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H^\circ = -39,85 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $\Delta S^\circ = -$

0,086 kJ mol⁻¹K⁻¹) e indicaram a natureza espontânea, exotérmica e química da adsorção. Os resultados foram satisfatórios quando se empregou o adsorvente na remoção de Cr(VI) de efluente de processos de galvanoplastia e apresentou 66,18 mg g⁻¹ como capacidade máxima de adsorção.

Estudos em coluna de leito fixo também foram realizados para a adsorção de Cr(VI) nas MPCh-EDA-FeCL. O efeito de parâmetros como a altura do leito (2, 3, 4 e 5 cm) e a taxa de fluxo (1 e 2 mL min⁻¹) foram investigados. Neste estudo, o volume de solução tratada (efluente) e a massa de Cr(VI) adsorvida aumentou de acordo com a altura do leito, devido ao maior tempo de contato e ao maior número de sítios de adsorção. As capacidades máximas de adsorção das colunas para as alturas e fluxos estudados foram superiores a 52,27 mg g⁻¹. O modelo de Thomas foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, pois o coeficiente de determinação se aproximou da unidade (0,938 < R² < 0,997). Este modelo indicou que o processo de difusão externa e interna não é um passo limitante na adsorção de Cr(VI) em coluna de leito fixo preenchida com as MPCh-EDA-FeCL. As capacidades de adsorção previstas por este modelo, em mg g⁻¹, estiveram entre 49,46 e 64,58 e apresentaram boa similaridade com os resultados experimentais.

CONCLUSÕES GERAIS

O presente estudo mostra que o compósito magnético calcinado HT-Fe 500 pode ser usado como um efetivo adsorvente para remoção de Cr(VI) de soluções aquosas e de efluente de processos de galvanoplastia. Os estudos cinéticos mostraram que os dados experimentais da adsorção de Cr(VI) no compósito calcinado HT-Fe 500 são descritos pelo modelo de pseudo-primeira ordem, sugerindo que o processo de interação entre o adsorvente e adsorvato ocorre por fisiossorção. O modelo de isoterma de três parâmetros de Langmuir-Freundlich indicou que a adsorção de Cr(VI) ocorre em monocamada na superfície heterogênea do adsorvente. As capacidades de adsorção calculadas a partir deste modelo foram 25,93, 48,31, 39,78, 38,56 e 40,17 mg g⁻¹, respectivamente, para as temperaturas de 25, 30, 35, 40 e 45 °C. Já os dados termodinâmicos indicaram a espontaneidade, a natureza exotérmica e física da adsorção. Quando aplicado diretamente em uma matriz real (efluente de galvanoplastia), a capacidade de adsorção encontrada para o compósito HT-Fe 500 segundo o modelo de Langmuir-Freundlich foi de 31,59 mg g⁻¹. A principal vantagem do adsorvente HT-Fe 500 em relação aos demais utilizados na remoção de íons metálicos de soluções aquosas é a sua facilidade de remoção de soluções aquosas por um simples processo magnético.

Este estudo comprovou ainda que os HDLs Ni-Al-Cl, Mg-Al-Cl e Co-Al-Cl podem ser usados como efetivos adsorventes para remoção de Cr(VI) de soluções aquosas. Os resultados do estudo de pH mostraram que o processo de adsorção deve ocorrer em valores de pH levemente alcalinos ou próximos da neutralidade. O estudo cinético mostrou que a adsorção de Cr(VI) nestes HDLs segue o modelo de pseudo-segunda ordem, sugerindo que é uma adsorção química. O modelo Langmuir se ajustou aos dados experimentais, indicando que a adsorção de Cr(VI) ocorre em monocamada na superfície dos adsorventes. As capacidades de adsorção previstas por este modelo (25 a 45 °C) para os três HDLs ficaram entre 39,49 e 67,39 mg g⁻¹. Já os dados termodinâmicos indicaram a natureza espontânea, exotérmica e química da adsorção. Quando aplicado em efluente real, os HDLs Ni-Al-Cl, Mg-Al-Cl e Co-

Al-Cl apresentaram boa capacidade de adsorção ($> 50,20 \text{ mg g}^{-1}$), o que comprova o seu potencial para remoção de Cr(VI) de efluentes gerados em indústrias de galvanoplastia.

Também neste estudo foi possível observar que as MPCh-EDA-FeCL exibiram interessantes propriedades de adsorção de Cr(VI) devido à incorporação de grupos amino e também de Fe(III) à estrutura original da quitosana. O Fe^{3+} nas MPCh-EDA-FeCL possibilitou que a adsorção de Cr(VI) ocorresse com máxima eficiência no intervalo de pH 3 e 11. Além do mais, este material adsorvente se destacou por apresentar propriedades magnéticas, que representam maior facilidade (via aplicação de campo magnético externo) no processo de remoção do mesmo de soluções aquosas após o processo de adsorção. Os modelos de Langmuir e Freundlich se ajustaram aos dados experimentais obtidos para o método de batelada no equilíbrio. A capacidade máxima de adsorção prevista pelo modelo de Langmuir para o material esteve entre $59,07$ e $78,43 \text{ mg g}^{-1}$. Medições da cinética de adsorção mostraram que o processo é rápido no início e o ajuste do modelo de pseudo-segunda ordem indica que a quimiossorção é o principal controlador da velocidade de adsorção. Os parâmetros termodinâmicos foram determinados ($-14,22 < \Delta G^\circ < -12,50 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H^\circ = -39,85 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $\Delta S^\circ = -0,086 \text{ kJ mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) e indicaram a natureza espontânea, exotérmica e química da adsorção. Os resultados foram satisfatórios quando se empregou o adsorvente na remoção de Cr(VI) de efluente de processos de galvanoplastia e apresentou $66,18 \text{ mg g}^{-1}$ como capacidade máxima de adsorção. Já os estudos em coluna de leito fixo comprovaram que o volume de solução tratada (efluente) e a massa de Cr(VI) adsorvida aumentou de acordo com a altura do leito, devido ao maior tempo de contato e ao maior número de sítios de adsorção. A capacidade máxima de adsorção das colunas para as alturas e fluxos estudados foi superior a $52,27 \text{ mg g}^{-1}$. O modelo de Thomas foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais e indicou que o processo de difusão externa e interna não é um passo limitante na adsorção de Cr(VI) em coluna de leito fixo preenchida com as MPCh-EDA-FeCL. As capacidades de adsorção previstas por este modelo estiveram entre $49,46$ e $64,58 \text{ mg g}^{-1}$ e apresentaram boa similaridade com os resultados experimentais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKSU, Z. Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel(II) ions onto *Chlorella vulgaris*. *Process Biochemistry* **2002**, *38*, 89 - 99.

ALBADARIN, A. B.; MANGWANDI, C.; AL-MUHTASEB, A. H.; WALKER, G. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N. M. Kinetic and thermodynamics of chromium ions adsorption onto low-cost dolomite adsorbent. *Chemical Engineering Journal* **2012**, *179*, 193 - 202.

ÁLVAREZ-AYUSO, E.; NUGTEREN, H. W. Purification of chromium(VI) finishing wastewaters using calcined and uncalcined Mg-Al-CO₃-hydrotalcite. *Water Research* **2005**, *39*, 2535 - 2542.

ANIRUDHAN, T. S.; NIMA, J.; DIVYA, P. L.; Adsorption of chromium(VI) from aqueous solutions by glycidylmethacrylate-grafted-densified cellulose with quaternary ammonium groups. *Applied Surface Science* **2013**, *279*, 441 - 449.

APHA, 2005. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, Washington, USA.

ATIA, A. A.; Studies on the interaction of mercury(II) and uranyl(II) with modified chitosan resins. *Hydrometallurgy* **2005**, *80*, 13 - 22.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. *Toxicological Profile for Chromium*. U.S. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA. **1998**.

AYDIN, Y. A.; AKSOY, N. D. Adsorption of chromium on chitosan: Optimization, kinetics and Thermodynamics. *Chemical Engineering Journal* **2009**, *151*, 188 - 194.

BACHMANN, R. T.; WIEMKEN, D.; TENGIAT, A. B.; WILICHOWSKI, M. Feasibility study on the recovery of hexavalent chromium from a simulated electroplating effluent using Alamine 336 and refined palm oil. Separation and Purification Technology **2010**, 75, 303 - 309.

BARONI, P.; VIEIRA, R. S.; DA SILVA M. G. C.; BEPPU, M. M. Adsorção de Cromo em Coluna de Leito Fixo, utilizando Quitosana Natural e Reticulada. VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, **2005**.

BARROS, M. A. S. D.; ARROYO, P. A.; FILHO, L. C.; SOUSA-AGUIAR, E. F.; SILVA, E. A. Remoção de metais pesados por adsorção/troca iônica. In: SEMINÁRIO IBEROAMERICANO DE CATÁLISE PARA A PROTEÇÃO AMBIENTAL: catalisadores e adsorventes como ferramentas de tratamento de efluentes em sistemas aquosos e gasosos, 5. 2000, Maringá. Resumo. Maringá: Programa Iberoamericano de Ciência y tecnologia para el desarrollo, **2000**.

BARROS, A. R. B. Remoção de íons metálicos em água utilizando diversos adsorventes. Dissertação de Mestrado, Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, **2001**.

BASHA, S.; MURTHY, Z. V. P.; JHA, B. Biosorption of hexavalent chromium by chemically modified seaweed, *Cystoseira indica*. Chemical Engineering Journal **2008**, 137, 480 - 488.

BASTIANI, R. Condensação aldólica do citral com a acetona. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, **2001**.

BAYRAMOĞLU, G.; ÇELIK, G.; YALÇIN, E.; YILMAZ, M.; ARICA, M. Y. Modification of surface properties of *Lentinus sajor-caju* mycelia by physical and chemical methods: evaluation of their Cr⁶⁺ removal efficiencies from aqueous médium. Journal of Hazardous Materials **2005**, B119, 219 - 229.

BHAUMIK, M.; SETSHEDI, K.; MAITY, A.; ONYANGO, M. S. Chromium(VI) removal from water using fixedbed column of polypyrrole/Fe₃O₄ nanocomposite. *Separation and Purification Technology* **2013**, 110, 11 - 19.

BOSCO, S. M. D. Remoção de cromo de solução aquosa utilizando rocha sedimentar contendo zeólita. Dissertação de Mestrado de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, **2007**.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Coordenação-Geral de Vigilância em Saúde Ambiental. Portaria MS n.º 518/2004 / Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância em Saúde, Coordenação-Geral de Vigilância em Saúde Ambiental – Brasília: Editora do Ministério da Saúde, **2005**.

BRESAOLA JR., R. Estudos de viabilidade do reuso de águas residuárias, geradas em processos de galvanoplastia por tratamento físico-químico. Manual de reuso de águas. Campinas: FATEC, **2005**.

BRINQUES, G. B. Adsorção de tolueno de solução aquosa em leito de carvão ativado em planta piloto. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, **2005**.

CARRARA, S. M. C. M. Estudos de viabilidade do reuso de efluentes líquidos gerados em processos de galvanoplastia por tratamento físico-químico. Dissertação de mestrado em Engenharia Civil. Universidade Estadual de Campinas, Brasil, **1997**.

CHANG, Y. C.; CHANG, S. W.; CHEN, D. H. Magnetic chitosan nanoparticles: Studies on chitosan binding and adsorption of Co(II) ions. *Reactive & Functional Polymers* **2006**, 66, 335 - 341.

CHEN, J. P.; WANG, X. Removing copper, zinc, and lead ion by granular activated carbon in pretreated fixed-bed columns. *Separation and Purification Technology* **2000**, 19, 157 - 167.

CHEN, S.; YUE, Q.; GAO, B.; LI, Q.; XU, X.; FU, K. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by modified corn stalk: A fixed-bed column study. *Bioresource Technology* **2012**, 113, 114 - 120.

CHOI, L. C. Y. Efficiency of chitosan compared to alum in electroplating waste treatment. Degree of bachelor of civil Engineering. Faculty of Civil Engineering/Universiti Teknologi Malaysia, Malaysia, **2007**.

CHOWDHURY, S. R.; YANFUL, E. K.; Arsenic and chromium removal by mixed magnetiteemaghemite nanoparticles and the effect of phosphate on removal *Journal of Environmental Management* **2010**, 91, 2238 - 2247.

COMAS, J.; DIEUZEIDE, M. L.; BARONETTI, G.; LABORDE, M.; AMADEO, N. Methane steam reforming and ethanol steam reforming using a Ni(II)-Al(III) catalyst prepared from lamellar double hydroxides. *Chemical Engineering Journal* **2006**, 118, 11 - 15.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução no 357, de 17 de março de 2005. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em 27 de dezembro de 2013.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução no 397, de 03 de abril de 14 de 2008. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=563>>. Acesso em 25 de dezembro de 2013.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução 430, de 13 de maio de 2011. Disponível em

<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>, acessada em janeiro 2013.

CONCEIÇÃO, L.; PERGHER, S. B. C.; MORO, C. C.; OLIVEIRA, L. C. A. Compósitos magnéticos baseados em hidrotalcitas para a remoção de contaminantes aniônicos em água. *Química Nova* **2007**, *30*, 1077 - 1081.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U.; *The Iron Oxides*, 3rd ed., Weinheim-VHC: New York, **2003**.

CREPALDI, E. L.; PAVAN, P. C.; VALIM, J. B. Comparative study of the coprecipitation methods for the preparation of Layered Double Hydroxides. *Journal of the brazilian chemical society* **2000**, *11*, 64 - 70.

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. *Química Nova* **1998**, *21*, 300 - 311.

CRINI, G.; BADOT, P.-M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science* **2008**, *33*, 399 - 447.

DAS, N. N.; KONAR, J.; MOHANTA, M. K.; SRIVASTAVA, S. C. Adsorption of Cr(VI) and Se(IV) from their aqueous solutions onto Zr⁴⁺-substituted ZnAl/MgAl-layered double hydroxides: effect of Zr⁴⁺ substitution in the layer. *Journal of Colloid and Interface Science* **2004**, *270*, 1 - 8.

DASH, M.; CHIELLINI, F.; OTTENBRITE, R. M.; CHIELLINI, E.; Chitosan - A versatile semi-synthetic polymer in biomedical applications. *Progress in Polymer Science* **2011**, *36*, 981 - 1014.

DENKBAŞ, E. B.; KILIÇAY, E.; BIRLIKSEVEN, C.; ÖZTÜRK, E. Magnetic chitosan microspheres: preparation and characterization. *Reactive & Functional Polymers* **2002**, *50*, 225 - 232.

DJERIBI, R.; HAMD AOUI, O. Sorption of copper(II) from aqueous solutions by cedar sawdust and crushed brick. *Desalination* **2008**, *225*, 95 - 112.

DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; GONÇALVES, J. O.; PINTO, L. A. A. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica. *Química Nova* **2011**, *34*, 1193 - 1199.

DUARTE, S. G. L. Remoção de cromo(VI) de processos de galvanoplastia por adsorção em esferas de quitosana-reticulada e quitosana-ferro(III)-reticulada. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa, Brasil, **2010**.

ELOVITZ, M. S.; FISH, W. Redox interactions of Cr(VI) and substituted phenols: kinetic investigation. *Environmental Science & Technology* **1994**, *28*, 2161-2169.

EL-REASH, Y. G. A.; OTTO, M.; KENAWY, I. M.; OUF, A. M. Adsorption of Cr(VI) and As(V) ions by modified magnetic chitosan chelating resin. *International Journal of Biological Macromolecules* **2011**, *49*, 513 - 522.

FAGUNDES, T.; BACHMANN, A. W. L.; TOMAZ, H. S. O.; RODRIGUES, C. A. Adsorção de arsênio(V) pela quitosana ferro – III reticulada. *Química Nova* **2008**, *31*, 1305 - 1309.

FAGUNDES, T. Estudo da Interação do polímero Quitosana-Ferro(III)-Reticulado com íons inorgânicos em meio aquoso. Dissertação de Mestrado em Farmácia, Universidade Vale do Itajaí, Brasil, **2007**.

FAN, L.; LUO, C.; LV, Z.; LU, F.; QIU, H.; Preparation of magnetic modified chitosan and adsorption of Zn²⁺ from aqueous solutions. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2011**, 88, 574 - 581.

FEBRIANTO, J.; KOSASIH, A. N.; SUNARSO, J.; JU, Y. -H.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, 162, 616 - 645.

FELCMAN, J. Elementos Químicos Importantes para a Vida: I Cromo; Rebizzi: São Paulo, **2001**.

FERNANDES, F. L. Carvão do endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com ZnCl₂ e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização, modificações químicas e aplicação na adsorção de íon cloreto. Tese de Doutorado, Universidade Federal da Paraíba, Brasil, **2008**.

FERREIRA, A. D. Q. O. Impacto do Cromo nos Sistemas Biológicos. *Química Nova* **2002**, 25, 572 - 578.

FERREIRA, O. P.; ALVES, O. L.; MACEDO, J. S.; GIMENEZ, I. F.; BARRETO, L. S. Ecomateriais: desenvolvimento e aplicação de materiais porosos funcionais para proteção ambiental. *Química Nova* **2007**, 30, 464 - 467.

FORANO, C.; HIBINO, T.; LEROUX, F.; TAVIOT-GUÉHO, C. *Handbook of Clay Science*; Bergaya, F.; Theng, B. K. G.; Lagaly, G. eds.; Elsevier Ltd, **2006**, cap. 13.1.

FUKUSHIMA, M.; NAKAYASU, K.; TANAKA, S.; NAKAMURA, H. Chromium (III) binding abilities of humic acids. *Analytica Chimica Acta* **1995**, 317, 195-206.

FUKUSHIMA, M.; NAKAYASU, K.; TANAKA, S.; NAKAMURA, H. Speciation analysis of chromium after reduction of chromium (VI) by humic acid. *Environmental Toxicology and Chemistry* **1997**, 62, 207-215.

FUNGARO, D.A.; BRUNO, M. Remoção de azul de metileno de solução aquosa usando zeólitas sintetizadas com amostras de cinzas de carvão diferentes *Química Nova* **2009**, 32, 955 - 959.

GAD, C. S. Acute and chronic systemic chromium toxicity. *Science of the Total Environment* **1989**, 89, 109 - 112.

GENG, B.; JIN, Z.; LI, T.; QI, X. Kinetics of Hexavalent Chromium Removal from Water by Chitosan-Fe₀ Nanoparticles. *Chemosphere* **2009**, 75, 825 - 830.

GHIMIRE, K. N.; INOUE, K.; YAMAGUCHI, H.; MAKINO, K.; MIYAJIMA, T. Adsorptive separation of arsenate and arsenite anions from aqueous medium by using orange waste. *Water Research*. **2003**, 37, 4945 - 4953.

GILLMAN, G. P. A simple technology for arsenic removal from drinking water using hydrotalcite. *Science of the Total Environment* **2006**, 366, 926 - 931.

GOH, K. H.; LIM, T. T.; DONG, Z. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. *Water Research* **2008**, 42, 1343 - 1368.

GÓMEZ, V.; CALLAO, M. P. Chromium determination and speciation since 2000. *Trends in Analytical Chemistry* **2006**, 25, 1006 - 1015.

GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, L. C. A.; GUERREIRO, M. C. Nióbia magnética como adsorvente de contaminantes orgânicos em meio aquoso: efeito da temperatura e do pH. *Química Nova* **2008**, 31, 518 - 522.

GONSALVES, A. de A.; ARAÚJO, C. R. M.; SOARES, N. A.; GOULART, M. O. F.; ABREU, F. C. de; Diferentes estratégias para a reticulação da quitosana. *Química Nova* **2011**, 34, 1215 - 1223.

GOSWAMEE, R. L.; SENGUPTA, P.; BHATTACHARYYA, K. G.; DUTTA, D. K. Adsorption of Cr(VI) in layered double hydroxides. *Applied Clay Science* **1998**, 13, 21 - 34.

GUIBAL, E. Interactions of metal ions chitosan-based sorbents: a review. *Separation and Purification Technology* **2004**, 38, 43 - 74.

GUILARDUCI, V. V. S.; MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. *Química Nova* **2006**, 29, 1226 - 1232.

GUPTA, S.S.; BHATTACHARYYA, K.G. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* **2011**, 162, 39 - 58.

HERNANDEZ, R. B.; FRANCO, A. P.; YOLA, O. R.; DELGADO, A. L.; FELCMAN, J.; RECIO, M. A. L.; MERCE, A. L. R. Coordination study of chitosan and Fe³⁺. *Journal of Molecular Structure* **2008**, 877, 89 - 99.

HO, Y.S.; MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical Engineering Journal* **1998**, 70, 115 - 124.

HUANG, X.-Y.; BIN, J.-P.; BU, H.-T.; JIANG, G.-B. Removal of anionic dye eosin Y from aqueous solution using ethylenediamine modified chitosan. *Carbohydrate Polymers* **2011**, 84, 1350 - 1356.

HU, X. -J.; WANG, J. -S.; LIU, Y. -G.; LI, X.; ZENG, G. -M.; BAO, Z. -L.; ZENG, X. -X.; CHEN, A. -W.; LONG, F. Adsorption of chromium (VI) by ethylenediamine-modified cross-linked magnetic chitosan resin: Isotherms,

kinetics and thermodynamics. *Journal of Hazardous Materials* **2011**, 185, 306 - 314.

HUI-NA, Z.; XING-ZHONG, Y.; GUANG-MING, Z.; MIN, J.; JIE, L.; CHANG, Z.; JUAN, Y.; HUA-JUN, H.; ZHI-FENG, L.; HONG-WEI, J. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **2012**, 22, 1470 – 1477.

JORDAO, C. P.; DA SILVA, A. C.; PEREIRA, J.L.; BRUNE, W. Contaminação por cromo de águas de rios proveniente de curtumes em Minas Gerais. *Química Nova*, **1999**, 22, 47 - 52.

JUNG, C.; HEO, J.; HAN, J.; HER, N.; LEE, S.-J.; OH, J.; RYU, J.; YOON, Y. Hexavalent chromium removal by various adsorbents: Powdered activated carbon, chitosan, and single/multi-walled carbon nanotubes. *Separation and Purification Technology* **2013**, 106, 63 - 71.

JUNIOR, A. C. G. Estudos de equilíbrio e seletividade de um trocador aniônico a base de quitosana e sua aplicabilidade para extração de fósforo disponível em solos. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, **2003**.

JUSTI, K. C. Imobilização de agentes complexantes no biopolímero quitosana equilíbrio de adsorção de íons metálicos em solução aquosa. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, **2006**.

KALIDHASAN, S.; KUMAR, A. S. K.; RAJESH, V.; RAJESH, N. Ultrasound-assisted preparation and characterization of crystalline cellulose–ionic liquid blend polymeric material: A prelude to the study of its application toward the effective adsorption of chromium. *Journal of Colloid and Interface Science* **2012**, 367, 398 - 408.

KARTAL, S. N.; IMAMURA, Y. Removal of copper, chromium, and arsenic from CCA-treated wood onto chitin and chitosan. *Bioresource Technology* **2005**, 96, 389 - 392.

KAVIANINIA, I.; PLIEGER, P. G.; KANDILE, N. G.; HARDING, D. R. K. Fixed-bed column studies on a modified chitosan hydrogel for detoxification of aqueous solutions from copper (II). *Carbohydrate Polymers* **2012**, 90, 875 - 886.

KHAMBHATY, Y.; MODY, K.; BASHA, S.; JHA, B. Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of hexavalent chromium by dead fungal biomass of marine *Aspergillus niger*. *Chemical Engineering Journal* **2009**, 145, 489 - 495.

KLAYKRUAYAT, B.; SIRALERTMUKUL, K.; SRIKULKIT, K. Chemical modification of chitosan with cationic hyperbranched dendritic polyamidoamine and its antimicrobial activity on cotton fabric. *Carbohydr. Polym.* **2010**, 80, 197 - 207.

KLEPKA, M. T.; NEDELKO, N.; GRENECHE, J.M.; JABLONSKA, K.L.; DEMCHENKO, I. N.; WANIEWSKA, A. S.; RODRIGUES, C. A.; DEBRASSI, A.; BORDINI, C. Local Atomic Structure and Magnetic Ordering of Iron in Fe-Chitosan Complexes. *Biomacromolecules* **2008**, 9, 1586 - 1594.

KOTÁS, J.; STASICKA, Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. *Environmental Pollution* **2000**, 107, 263 - 283.

KRISHNA, P. G.; GLADIS, J. M.; RAMBABU, U.; RAO, T. P.; NAIDU, G. R. K. Preconcentrative separation of Chromium (VI) species from chromium (III) by co precipitation of its ethyl xanthate complex onto naphthalene. *Talanta* **2004**, 63, 541 -546.

KUANG, S.-P.; WANG, Z.-Z.; LIU, J.; WU, Z.-C.; Preparation of triethylene-tetramine grafted magnetic chitosan for adsorption of Pb(II) ion from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* **2013**, 260, 210 - 219.

KUMAR, R.; BHATIA, D.; SINGH, R.; RANI, S.; BISHNOI, N. R. Sorption of heavy metals from electroplating effluent using immobilized biomass *Trichoderma viride* in a continuous packed-bed column. *International Biodeterioration & Biodegradation* **2011**, 65, 1133 - 1139.

KUMAR, A. S. K.; GUPTA, T.; KAKAN, S. S.; KALIDHASAN, S.; MANASI; RAJESH, V.; RAJESH, N. Effective adsorption of hexavalent chromium through a three center (3c)co-operative interaction with an ionic liquid and biopolymer *Journal of Hazardous Materials* **2012**, 239-240, 213 - 224.

KUMAR, R.; BISHNOI, N. R.; GARIMA, BISHNOI, K. Biosorption of chromium(VI) from aqueous solution and electroplating wastewater using fungal biomass. *Chemical Engineering Journal* **2008**, 135, 202 - 208.

LAZARIDIS, N. K.; KARAPANTSIOS, T. D.; GEORGANTAS, D. Kinetic analysis for the removal of a reactive dye from aqueous solution onto hydrotalcite by adsorption. *Water Research* **2003**, 37, 3023 - 3033.

LEE, K. P.; ULRICH, C. E.; GEIL, R. G. TROCHIMOWICZ, H. J. Inhalation toxicity of chromium dioxide dust to rats after two years exposure. *Science of the Total Environment* **1989**, 89, 83 - 108.

LEITE, F. M.; CILEIA M. D.; NASCIMENTO, R. F. do; DIAS, F. S. Adsorção de Cd(II) de soluções aquosas com microesferas de N – Carboximetil - Quitosana. *Revista Iberoamericana de Polímeros* **2005**, 6, 213 - 236.

LENOBLE, V.; DELUCHAT, V.; SERPAUD, B.; BOLLINGER, J.-C. oxidation and arsenate determination by the molybdene blue method. *Talanta* **2003**, 61, 267 - 276.

LEVANKUMAR, L.; MUTHUKUMARAN, V.; GOBINATH, M. B.; Batch adsorption and kinetics of chromium (VI) removal from aqueous solution by *Ocimum americanum* L. seed pods. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, 161, 709 - 713.

LI, Y. H.; DI, Z.; DING, J.; WU, D.; LUAN, Z.; ZHU, Y. Adsorption thermodynamic, kinetic and desorption studies of Pb^{2+} on carbon nanotubes. *Water Research* **2005**, 39, 605 - 609.

LI, L.; FAN, L.; SUN, M.; QIU, H.; LI, X. DUAN, H. LUO, C.; Adsorbent for chromium removal based on graphene oxide functionalized with magnetic cyclodextrin–chitosan. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **2013**, 107, 76 - 83.

LOW, K. S.; LEE, C. K.; LIEW, S. C. Sorption of Cadmium and Lead from Aqueous Solutions by Spent Grain. *Process Biochemistry* **2000**, 36, 59 - 64.

MAIA, A. S.; OSORIO, V. K. L. Decomposição térmica do bicarbonato de sódio - do processo solvay ao diagrama tipo ellingham. *Química Nova* **2003**, 26, 595 - 601.

MALKOC, E.; NUHOGLU, Y. Potential of tea factory waste for chromium(VI) removal from aqueous solutions: Thermodynamic and kinetic studies. *Separation and Purification Technology* **2007**, 54, 291 - 298.

MALKOC, E.; NUHOGLU, Y.; DUNDAR, M. Adsorption of chromium(VI) on pomace-An olive oil industry waste: Batch and column studies. *Journal of Hazardous Materials* **2006**, B 138, 142 - 151.

MALTEZ, H. F. Desenvolvimento de metodologia em sistema em fluxo para especiação e determinação de cromo em água usando sílica gel modificada e espectrometria de absorção atômica em chama. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, **2003**.

MANGOLD, J. E.; PARK, C. M.; LILJESTRAND, H. M.; KATZ, L. E.; Surface complexation modeling of Hg(II) adsorption at the goethite/water interface using the Charge Distribution Multi-Site Complexation(CD-MUSIC) model *Journal of Colloid and Interface Science* **2014**, 418, 147 - 161.

MANJU, G.N., GIGI, M.C., ANIRUDHAN, T.S. Hydrotalcite as adsorbent for the removal of chromium (VI) from aqueous media: equilibrium studies. *Indian Journal of Chemical Technology* **1999**, 6 (3), 134 - 141.

MARJANOVIĆ, V.; LAZAREVIĆ, S.; JANKOVIĆ-ČASTVAN, I.; JOKIĆ, B.; JANAČKOVIĆ, Dj.; PETROVIĆ, R. Adsorption of chromium(VI) from aqueous solutions onto amine-functionalized natural and acid-activated sepiolites. *Applied Clay Science* **2013**, 80-81, 202 - 210.

MARQUES NETO, J. de O.; BELLATO, C. R.; MILAGRES, J. L.; PESSOA, K. D.; ALVARENGA, E. S. Preparation and Evaluation of Chitosan Beads Immobilized with Iron(III) for the Removal of As(III) and As(V) from Water *Journal of the brazilian chemical society* **2013**, 24, 121 - 132.

MIOR, R.; DUTRA, J. N. B.; CARASEK, E.; MARTENDAL, E. Desenvolvimento de um método analítico baseado em microextração líquido-líquido para a determinação de cromo (VI) em amostras aquosas com detecção por absorção atômica em chama *Química Nova* **2013**, 36, 942 - 946.

MORENO, R. A. S.; GISMERA, M. J.; SEVILLA, M. T.; PROCOPIO, J. R. Chromium(III) determination without sample treatment by batch and flow injection potentiometry. *Analytica Chimica Acta* **2009**, 634, 68 - 74.

MORPURGO, S.; LOJACONO, M.; PORTA, P. Copper–Zinc–Cobalt–Aluminium–Chromium Hydroxycarbonates and Mixed Oxides. *Journal of Solid State Chemistry* **1996**, 122, 324 - 332.

NGAH, W. S. W.; ENDUD, C. S.; MAYANAR, R. Removal of Copper(II) Ions from Aqueous Solution onto Chitosan and Cross-linked Chitosan Beads. *Reactive and Functional Polymers* **2002**, 50, 181 - 190.

NGUYEN, N. V.; LEE, J.-C.; JEONG, J.; PANDEY, B. D. Enhancing the adsorption of chromium(VI) from the acidic chloride media using solvent impregnated resin (SIR). *Chemical Engineering Journal* **2013**, 219, 174 - 182.

NIES, D. H. Microbial heavy-metal resistance. *Applied Microbiology and Biotechnology* **1999**, 51, 730 - 750.

NTHUMBI, R. M.; NGILA, J. C.; MOODLEY, B.; KINDNESS, A.; PETRIK, L. Application of chitosan/polyacrylamide nanofibres for removal of chromate and phosphate in water. *Physics and Chemistry of the Earth* **2012**, 50-52, 243 - 251.

ONG, S. T.; LEE, C. K.; ZAINAL, Z. Removal of basic and reactive dyes using ethylenediamine modified rice hull. *Bioresource Technology* **2007**, 98, 2792 - 2799.

OWLAD, M.; AROUA, M. K.; DAUD, W. M. A. W. Hexavalent chromium adsorption on impregnated palm shell activated carbon with polyethyleneimine. *Bioresource Technology* **2010**, 101, 5098 - 5103.

ÖZCAN, A.S.; GÖK, O.; ÖZCAN, A. Adsorption of lead(II) ions onto 8-hydroxy quinoline-immobilized bentonite. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, 161, 499 - 509.

PASQUALINI, A. Estudo de caso aplicado a galvanoplastia. Dissertação de mestrado em Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, **2004**.

PEREIRA, F. V. Remoção de íons zinco (II) de efluentes derivados de processos de galvanoplastia utilizando rejeitos de fibras vegetais modificadas

quimicamente. Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, Brasil, **2008**.

PEREIRA, W. S.; FREIRE, R. S. Ferro zero: uma nova abordagem para tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. *Química Nova* **2005**, 28, 130 - 136.

PERGHER, S. B. C.; OLIVEIRA, L. C. A.; SMANIOTTO, A.; PETKOWICZ, D. I. Materiais magnéticos baseados em diferentes zeólitas para remoção de metais em água. *Química Nova* **2005**, 28, 751 - 755.

PERNAMBUCO (Estado). Secretaria de Ciência, Tecnologia e Meio Ambiente. Companhia Pernambucana do Meio Ambiente. Roteiro Complementar de Licenciamento e Fiscalização: Tipologia Galvanoplastia. Recife: CPRH/GTZ, **2001**, p. 107.

RAMNANI, S. P., SABHARWAL, S. Adsorption behavior of Cr(VI) onto radiation crosslinked chitosan and its possible application for the treatment of wastewater containing Cr(VI). *Reactive & Functional Polymers* **2006**, 66, 902 - 909.

REDDY, D. H. K.; LEE, S.-M.; Application of magnetic chitosan composites for the removal of toxic metal and dyes from aqueous solutions. *Advances in Colloid and Interface Science* **2013**, 201-202, 68 - 93.

REICHLE, W. T. Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite). *Solid States Ionics* **1986**, 22, 135 - 141.

RENGARAJ, S. K.; YEON, H.; MOON, S. H. Removal of Chromium from Water and Wast water by Ion Exchange Resins. *Journal of Hazardous Materials* **2001**, 87, 273 - 287.

RIVERA, J. A.; FETTER, G.; JIMÉNEZ, Y.; XOCHIPA, M. M.; BOSCH, P. Nickel distribution in (Ni,Mg)/Al-layered double hydroxides. *Applied Catalysis A: General* **2007**, 316, 207 - 211.

RODRIGUES, J. C. Síntese, caracterização e aplicações de argilas aniônicas do tipo hidrotalcita. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, **2007**.

ROMAO, L. P. C.; ARAÚJO, A. B.; ROSA, A. H.; ROCHA, J. C. Redução de cromo hexavalente por substâncias húmicas aquáticas imobilizadas em aminopropil sílica. *Eclética Química* **2002**, 27, 383 - 391.

SAHA, B.; ORVIG, C. Biosorbents for hexavalent chromium elimination from industrial and municipal effluents. *Coordination Chemistry Reviews* **2010**, 254, 2959 - 2972.

SANKARARAMAKRISHNAN, N.; DIXIT, A.; IYENGAR, L.; SANGHI, R. Removal of hexavalent chromium using a novel cross linked xanthated chitosan. *Bioresource Technology* **2006**, 97, 2377 - 2382.

SANTOS, E. B. Caracterização de escamas do peixe Piau (*Leporinus elongatus*) e sua aplicação na remoção de íons Cu(II) em meio aquoso. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Sergipe, Brasil, **2008**.

SANTOS, S. S.; CORRÊA, J. A. M. Síntese de hidróxidos duplos lamelares do sistema Cu, Zn, Al-CO₃: propriedades morfológicas, estruturais e comportamento térmico. *Cerâmica* **2011**, 57, 274 - 280.

SÃO PAULO (Estado). Secretaria do Meio Ambiente. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Série P+L. Bijuterias. São Paulo: CETESB, 2005, p.60.

SCIASCIA, L.; LIVERI, M.L.T.; MERLI, M. Kinetic and equilibrium studies for the adsorption of acid nucleic bases onto K10 montmorillonite. *Applied Clay Science* **2011**, 53, 657 - 668.

SELVARAJ, K.; MANONMANI, S.; PATTABHI, S. Removal of hexavalent chromium using distillery sludge. *Bioresource Technology* **2003**, 89, 207 - 211.

SESI, DAM; GSST. Manual de segurança e saúde no trabalho. Indústria Galvânica. São Paulo: SESI: 260p. **2007**.

SETZ, L. F. G. Processamento coloidal de cromito de lantânio. Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Brasil, **2009**.

SILVA, R. A. B.; EIRAS, S. P. Estudo da especiação de cromo empregando o sistema água-etanol-clorofórmio e acetilacetona. *Horizonte científico*, artigo fapemig, projeto A027, **2006**.

SINGH, A. K.; GUPTA, V. K.; GUPTA, B. Chromium(III) selective membrane sensors based on Schiff bases as chelating ionophores. *Analytica Chimica Acta* **2007**, 585, 171 - 178.

SPINELLI, V. A. Preparação do sal de amônio quaternário de quitosana reticulado, caracterização e estudos cinéticos de equilíbrio dos oxianions de cromo (VI), molibdênio (VI) e silênio (VI). Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, **2005**.

SPINELLI, V. A.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. Preparation and characterization of quaternary chitosan salt: adsorption equilibrium of chromium(VI) ion *Reactive & Functional Polymers* **2004**, 61, 347 - 352.

TIRTOM, V. N.; DINÇER, A.; BECERIK, S.; AYDEMIR, T.; ÇELIK, A.; Comparative adsorption of Ni(II) and Cd(II) ions on epichlorohydrin crosslinked chitosan–clay composite beads in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal* **2012**, 197, 379 - 386.

TOCCHETO, M. R. L.; PEREIRA, L. C.; TOCCHETTO, A. L. Indústria galvânica do Rio Grande do Sul: avaliação do gerenciamento ambiental, sob a ética das melhores técnicas disponíveis (BAT). XIII SIMPEP, **2006**. Bauru-SP.

TOLEDO, T. V.; BELLATO, C. R.; PESSOA, K. D.; FONTES, M. P. F. Remoção de cromo (VI) de soluções aquosas utilizando o compósito magnético calcinado hidrotalcita-óxido de ferro: estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico. *Química Nova* **2013**, 36, 419 - 425.

TOLEDO, T. V.; BELLATO, C. R.; do ROSÁRIO, R. H.; NETO, J. O. M. Adsorção de arsênio(V) pelo compósito magnético hidrotalcita-óxido de ferro. *Química Nova* **2011**, 34, 561 - 567.

TORRES, M. A.; VIEIRA, R. S.; BEPPU, M. M.; SANTANA, C. C. Produção e caracterização de microesferas de quitosana modificadas quimicamente. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2005**, 15, 306 - 312.

TRAVE, A.; SELLONI, A.; GOURSOT, A.; TICHIT, D.; EBER, J. J. First principles study of the structure and chemistry of Mg-based hydrotalcite-like anionic clays. *Journal of Physical Chemistry B* **2002**, 106, 12291 - 12296.

TSENG, R. -L.; WU, F. -C.; JUANG, R. -S. Characteristics and applications of the Lagergren's first-order equation for adsorption kinetics. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2010**, 41, 661 - 669.

USEPA - Environmental Protection Agency. Toxicological Review of Hexavalent Chromium. National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, Washington, DC. **1998**.

VARMA, A. J.; DESHPANDE, S. V.; KENNEDY, J. F. Metal complexation by chitosan and its derivatives: a review. *Carbohydrate Polymers* **2004**, 55, 77 - 93.

VENUGOPAL, V.; MOHANTY, K. Biosorptive uptake of Cr(VI) from aqueous solutions by *Parthenium hysterophorus* weed: Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal* **2011**, *174*, 151 - 158.

VIEIRA, R. S. Remoção e recuperação de íons Hg(II) utilizando quitosana natural e reticulada. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, **2004**.

VITALI, L.; LARANJEIRA, M.C.M.; FÁVERE, V.T.; GONÇALVES, N. S. Microencapsulação do agente quelante sulfoxina em microesferas de quitosana preparadas por spray drying como novo adsorvente para íons metálicos. *Química Nova* **2008**, *31*, 1400 - 1404.

WANG, Z.; YUE, T.; YUAN, Y.; CAI, R.; NIU, C.; GUO, C. Kinetics of adsorption of bovine serum albumin on magnetic carboxymethyl chitosan nanoparticles. *International Journal of Biological Macromolecules* **2013**, *58*, 57 - 65.

WAN NGAH, W. S.; KAMARI, A.; FATINATHAN, S.; NG, P. W. Adsorption of chromium from aqueous solution using chitosan beads. *Adsorption* **2006**, *12*, 249 - 257.

WAN NGAH, W. S.; TEONG, L. C.; HANAFIAH, M. A. K. M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. *Carbohydrate Polymers* **2011**, *83*, 1446 - 1456.

WHO (World Health Organization). Chromium. *Environmental Health Criteria* 61. Geneva, Switzerland. **1988**.

XIAO, L.; MA, W.; HAN, M.; CHENG, Z. The influence of ferric iron in calcined nano-Mg/Al hydrotalcite on adsorption of Cr (VI) from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* **2011**, *186*, 690 - 698.

XU, X.; GAO, B.; TAN, X.; ZHANG, X.; YUE, Q.; WANG, Y.; LI, Q. Nitrate adsorption by stratified wheat straw resin in lab-scale columns Chem. Eng. J. **2013**, 226, 1 - 6.

YANG, L.; SHAHRIVARI, Z.; LIU, P. K. T.; SAHIMI, M.; TSOTSIS, T. T. Removal of Trace Levels of Arsenic and Selenium from Aqueous Solutions by Calcined and Uncalcined Layered Double Hydroxides(LDH). Industrial & Engineering Chemistry Research **2005**, 44, 6804 - 6815.

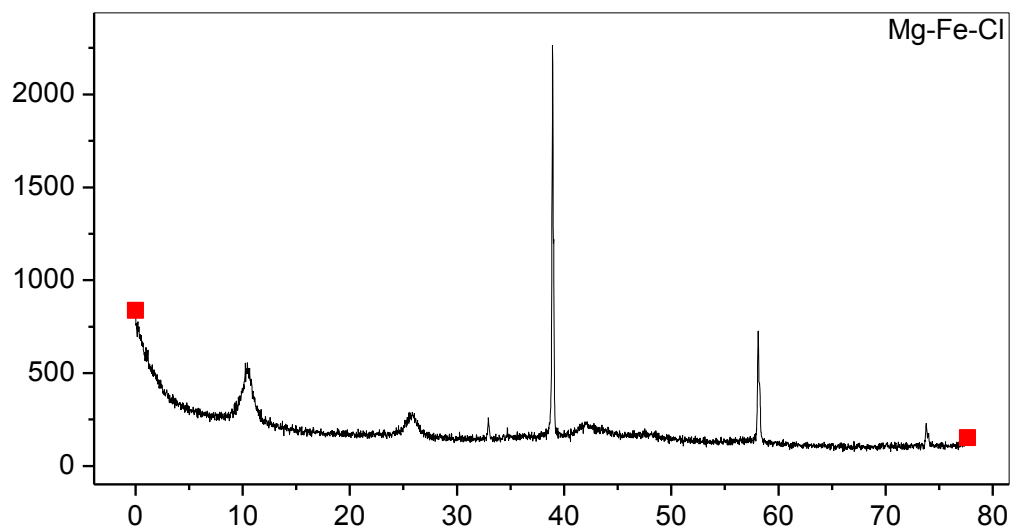
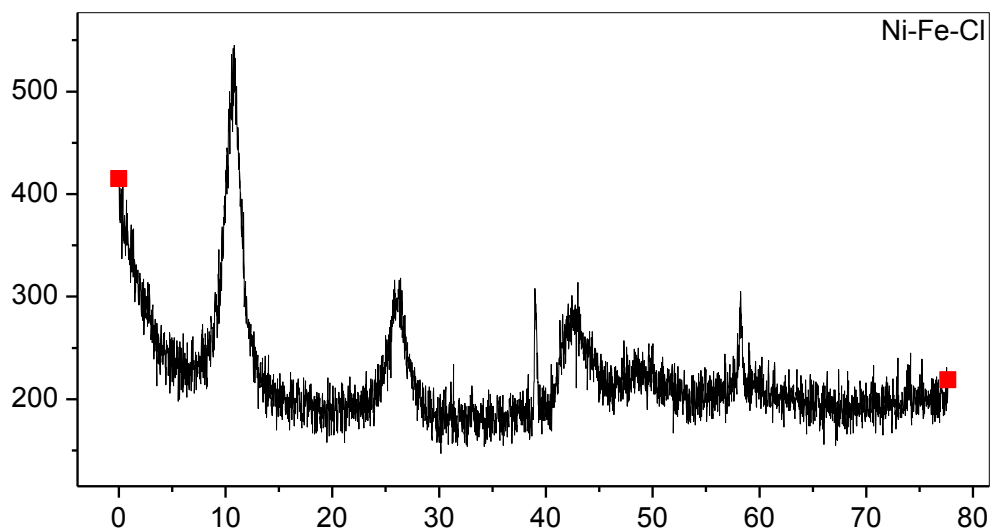
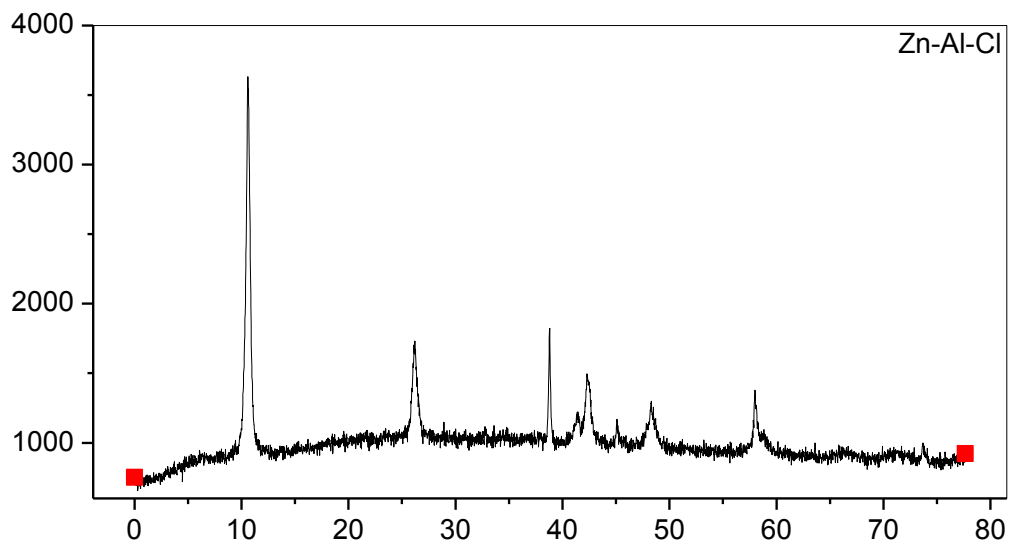
YAVUZ, A. G.; DINCTURK-ATALAY, E.; UYGUN, A.; GODE, F.; ASLAN, E.; A comparison study of adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions onto alkyl-substituted polyaniline/chitosan composites Desalination **2011**, 279, 325 - 331.

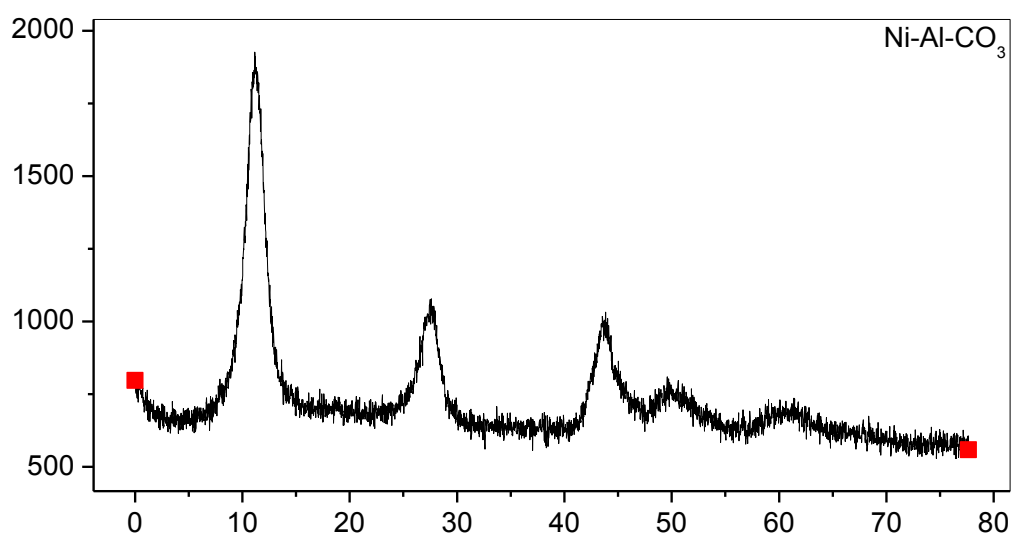
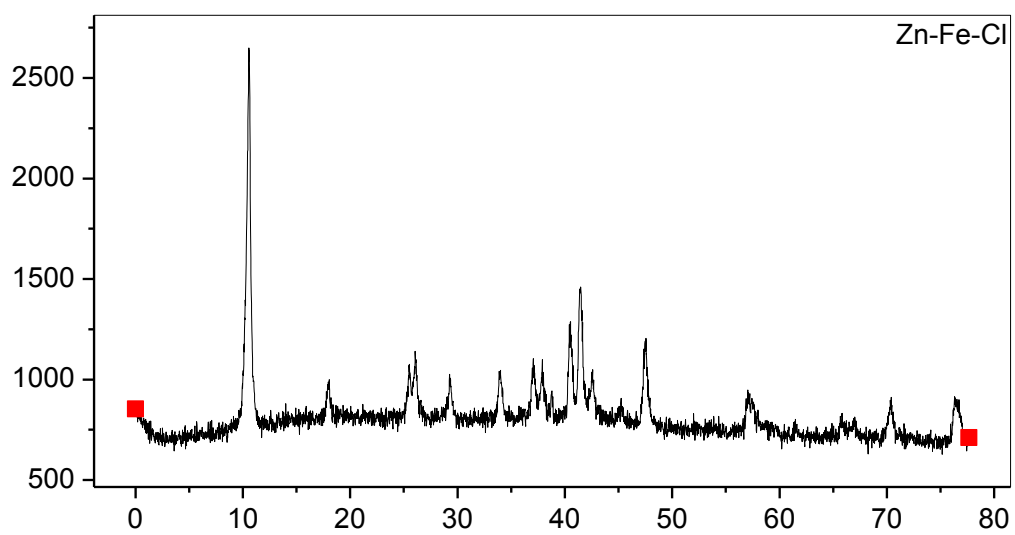
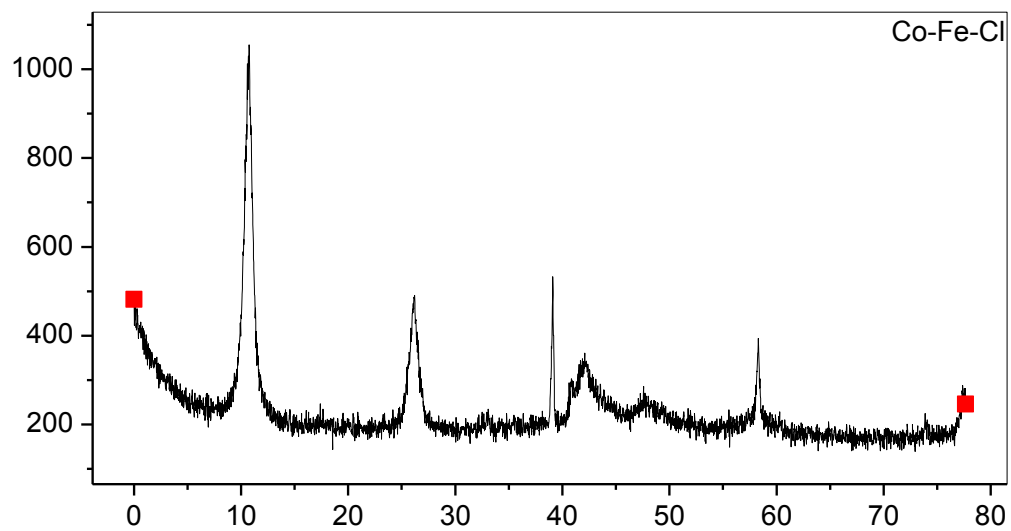
ZHAO, G.; LI, J.; WANG, X. Kinetic and thermodynamic study of 1-naphthol adsorption from aqueous solution to sulfonated graphene nanosheets. Chemical Engineering Journal **2011**, 173, 185 - 190.

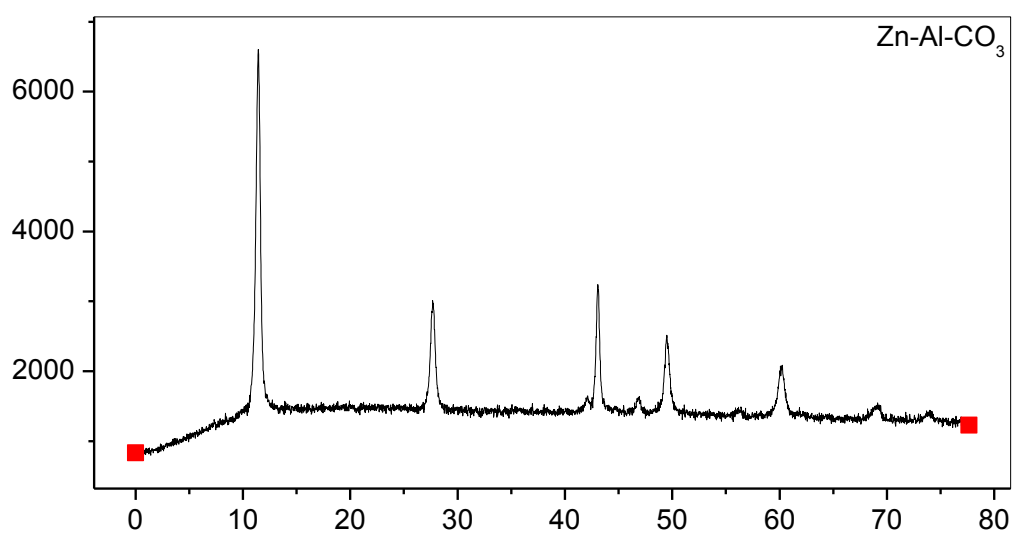
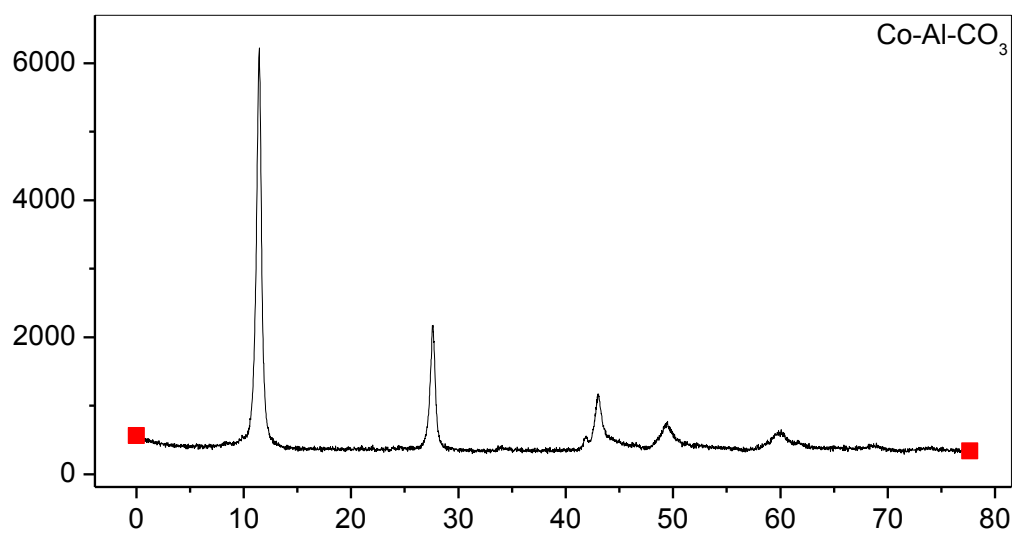
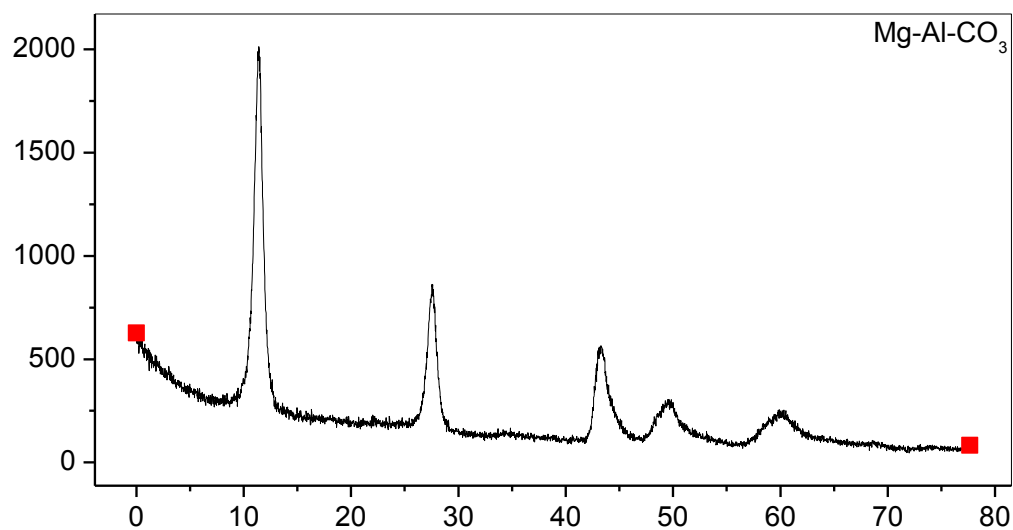
ZHOU, L.; JIN, J.; LIU, Z.; LIANG, X.; SHANG, C.; Adsorption of acid dyes from aqueous solutions by the ethylenediamine-modified magnetic chitosan nanoparticles. Journal of Hazardous Materials **2011**, 185, 1045 - 1052.

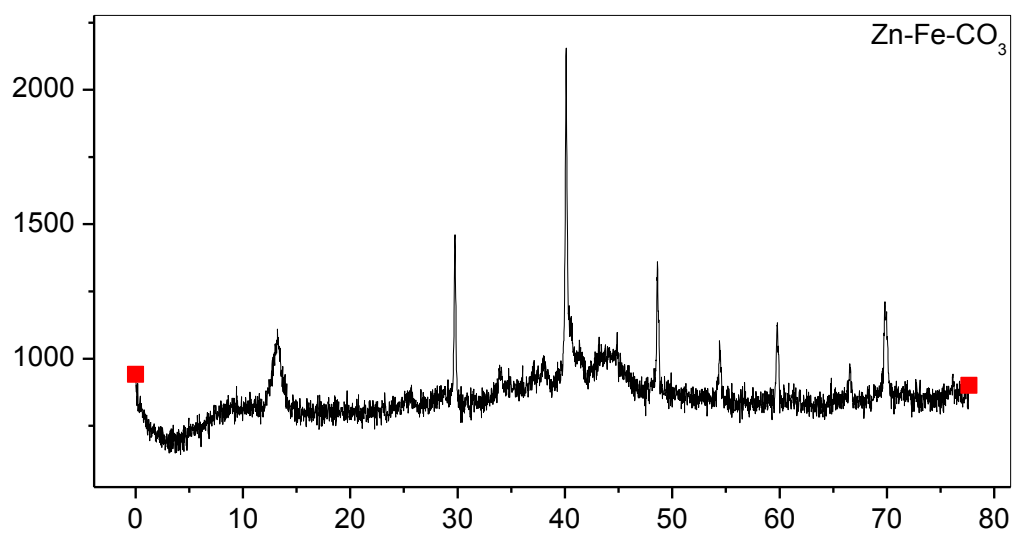
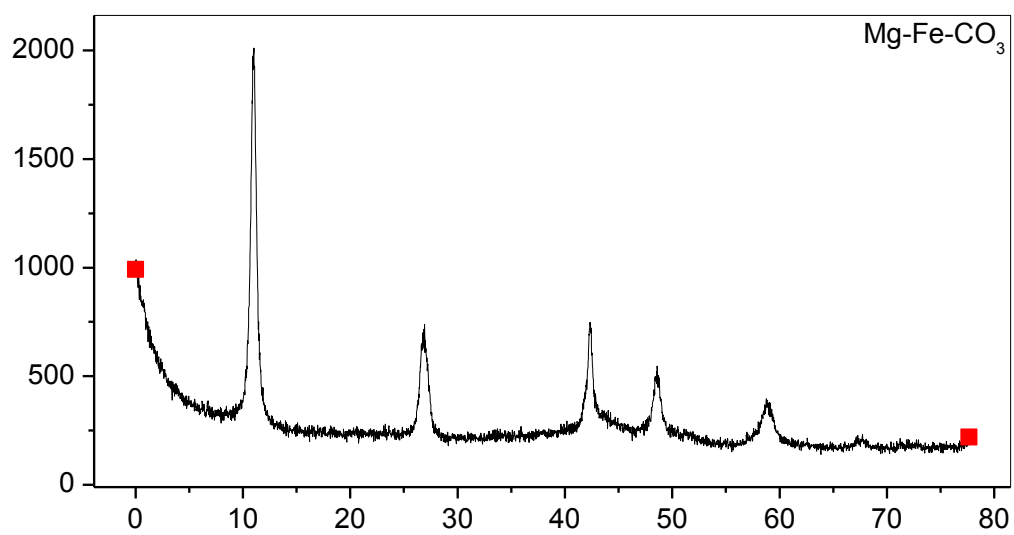
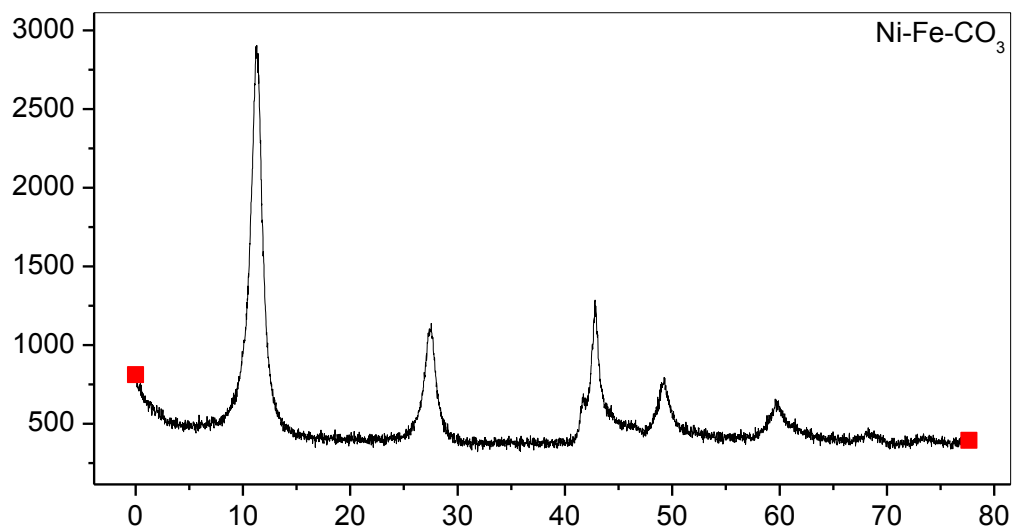
ZHOURI, E.; EL HAJBI, A. Preparation and characterization of a new lamellar double hydroxide [CdCrCl]. Annales de Chimie Science des Matériaux **1999**, 24, 57 - 62.

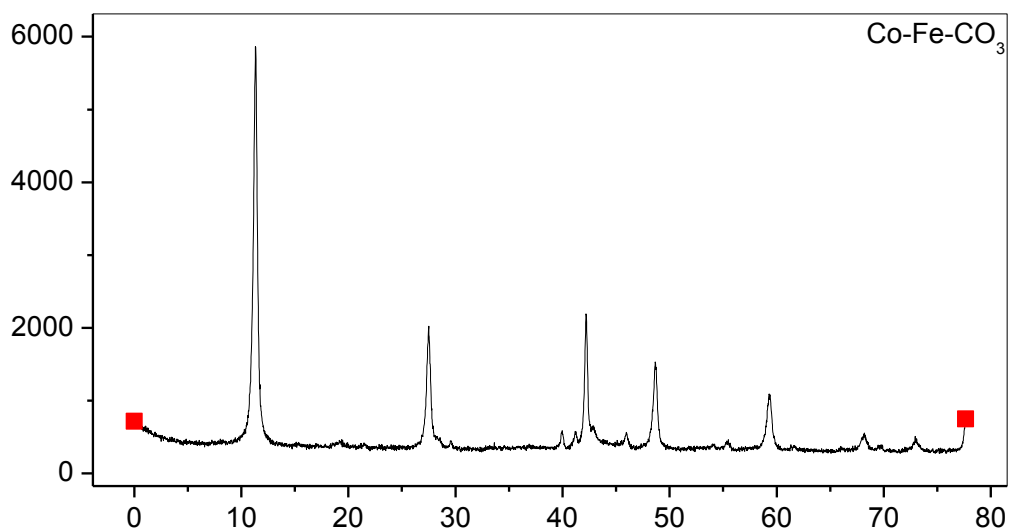
Difratogramas de raios X para os Hidróxidos Duplos Lamelares sintetizados:











Espectros de Infravermelho para os Hidróxidos Duplos Lamelares sintetizados:

