

UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA

**REMOÇÃO DE CROMO(VI) DE SOLUÇÕES AQUOSAS POR ADSORÇÃO EM
ESFERAS DE QUITOSANA-RETICULADA MODIFICADA COM
NITROPRUSSIATO**

Luciana Aparecida Silva
Magister Scientiae

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2024**

LUCIANA APARECIDA SILVA

**REMOÇÃO DE CROMO(VI) DE SOLUÇÕES AQUOSAS POR ADSORÇÃO EM
ESFERAS DE QUITOSANA-RÉTICULADA MODIFICADA COM
NITROPRUSSIATO**

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

Orientador: Carlos Roberto Bellato

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2024**

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da
Universidade Federal de Viçosa -
Campus Viçosa

T

S586r
2024
Silva, Luciana Aparecida, 1971-
Remoção de cromo (VI) de soluções aquosas por adsorção
em esferas de quitosana-reticulada modificada com
nitroprussiato / Luciana Aparecida Silva. – Viçosa, MG, 2024.
1 dissertação eletrônica (62 f.): il. (algumas color.).

Orientador: Carlos Roberto Bellato.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa,
Departamento de Química, 2024.

Referências bibliográficas: f. 57-62.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2024.669>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Água - Purificação - Remoção de cromo. 2. Cromo -
Remoção. 3. Quitosana. 4. Adsorção. 5. Nitroprussiato.
I. Bellato, Carlos Roberto, 1963-. II. Universidade Federal de
Viçosa. Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação
em Agroquímica. III. Título.

CDD 22. ed. 628.162

Bibliotecário(a) responsável: Alice Regina Pinto Pires CRB-6/2523

LUCIANA APARECIDA SILVA

**REMOÇÃO DE CROMO(VI) DE SOLUÇÕES AQUOSAS POR ADSORÇÃO EM
ESFERAS DE QUITOSANA-RETICULADA MODIFICADA COM
NITROPRUSSIATO**

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

APROVADA: 25 de julho de 2024.

Assentimento:

Luciana Aparecida Silva
Autora

Carlos Roberto Bellato
Orientador

Essa dissertação foi assinada digitalmente pela autora em 14/11/2024 às 15:47:42 e pelo orientador em 14/11/2024 às 16:25:29. As assinaturas têm validade legal, conforme o disposto na Medida Provisória 2.200-2/2001 e na Resolução nº 37/2012 do CONARQ. Para conferir a autenticidade, acesse <https://siadoc.ufv.br/validar-documento>. No campo 'Código de registro', informe o código **3CPT.RQHM.93QZ** e clique no botão 'Validar documento'.

Dedico este trabalho a meus pais, Silvério e Dorinha, e a meus filhos, Pedro Augusto e Júlia, que sempre me incentivaram e acreditaram em mim.

AGRADECIMENTOS

Sempre confiei em Deus e deixei que ELE controlasse o tempo da minha vida. Hoje sei que o tempo de Deus não foi o tempo que eu sonhei e que neste momento, vejo que o meu tempo é o de colheita. Passei por tempos de dificuldades, de choro, de desânimo, de desesperança e de cansaço, mas o tempo do riso chegou. Meu maior agradecimento é ao Meu Bom Deus que nunca me desamparou e me fez forte. É muito bom saber que nunca é tarde para enfrentar um desafio e este foi concluído após 25 anos do término da minha graduação.

Ao meu maior exemplo de vida, deixo todo meu amor e digo que tudo que sou e me tornei, devo a ele, meu pai. Obrigada, Sô Silvério, por todo amor dedicado à nossa família. O senhor sabe que você é muito mais que um pai, você é meu exemplo de honestidade e amor à família. À minha mãezinha, Dorinha, muito obrigada por compartilhar a educação e os cuidados com meus filhos.

Aos meus irmãos Cristiano, Rita e Adriana que estão sempre presentes nos cuidados diários dos nossos pais.

Aos meus filhos, Pedro Augusto e Júlia, digo que foi por vocês que eu cheguei até aqui. Amo vocês com todas minhas forças.

Ao meu orientador professor doutor Carlos Roberto Bellato pela orientação, ajuda e por acreditar e confiar em mim.

Ao amigo e companheiro de trabalho, José de Oliveira Marques Neto que esteve presente nas ajudas diárias e nas análises experimentais necessárias.

Aos alunos de iniciação científica David Corrêa de Oliveira, Matheus Pedroso Duarte, Igor Paixão e Luíza, orientados pelo professor Carlos Roberto Bellato, pelo tempo dispendido na ajuda da realização dos experimentos aqui demonstrados.

Às amigas de trabalho, Vivianne Molica e Camila Belo que ajudaram nos meus afazeres no laboratório Deq.125. Vocês foram muito importantes nesta jornada.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Química pela disponibilização das suas instalações e serviços prestados para desenvolvimento deste trabalho.

A todos que citei e àqueles que torceram por mim, deixo a minha eterna gratidão.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de

Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

1 Tudo tem o seu tempo determinado, e há tempo para todo o propósito debaixo do céu.

2 Há tempo de nascer, e tempo de morrer; tempo de plantar, e tempo de arrancar o que se plantou;

3 Tempo de matar, e tempo de curar; tempo de derrubar, e tempo de edificar;

4 Tempo de chorar, e tempo de rir; tempo de prantear, e tempo de dançar;

5 Tempo de espalhar pedras, e tempo de ajuntar pedras; tempo de abraçar, e tempo de afastar-se de abraçar;

6 Tempo de buscar, e tempo de perder; tempo de guardar, e tempo de lançar fora;

7 Tempo de rasgar, e tempo de coser; tempo de estar calado, e tempo de falar;

8 Tempo de amar, e tempo de odiar; tempo de guerra, e tempo de paz.

9 Que proveito tem o trabalhador naquilo em que trabalha?

10 Tenho visto o trabalho que Deus deu aos filhos dos homens, para com ele os exercitar.

13 E também, que todo o homem coma e beba, e goze do bem de todo o seu trabalho; isto é um dom de Deus.

14 Eu sei que tudo quanto Deus faz durará eternamente; nada se lhe deve acrescentar, e nada se lhe deve tirar; e isto faz Deus para que haja temor diante dele.

15 O que é, já foi; e o que há de ser, também já foi; e Deus pede conta do que passou.

22 Assim que tenho visto que não há coisa melhor do que alegrar-se o homem nas suas obras, porque essa é a sua porção; pois quem o fará voltar para ver o que será depois dele?

Eclesiastes

RESUMO

SILVA, Luciana Aparecida, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2024. **Remoção de cromo(VI) de soluções aquosas por adsorção em esferas de quitosana-reticulada modificada com nitroprussiato**. Orientador: Carlos Roberto Bellato.

Este trabalho de pesquisa aborda a problemática da contaminação de águas e efluentes por cromo hexavalente (Cr(VI)) e como minimizar seus efeitos e consequências através do emprego da adsorção para remoção de Cr(VI). É abordado nesta pesquisa o emprego do biopolímero quitosana e seus derivados na remoção de Cr(VI) de água e efluente de galvanoplastia. A contaminação de águas pelo Cr(VI) é um assunto de grande importância ambiental, pois faz parte dos elementos mais tóxicos para os organismos, sendo considerado cancerígeno para o ser humano. Diante da alta toxicidade do Cr(VI) para saúde humana e dos riscos para o meio ambiente, os órgãos ambientais mundiais, como exemplo a Organização Mundial de Saúde (OMS) e no Brasil o CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente) através da Resolução CONAMA 357/2005, definiram uma concentração máxima de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cr(VI) em água potável. A liberação do Cr(VI) para o ambiente pode ocorrer principalmente por atividade antrópica. O Cr(VI) é amplamente utilizado nos processos de tratamento anticorrosivos de peças metálicas, proporcionando a produção de peças cromadas. O Cr(VI) também é utilizado na fabricação de corantes e pigmentos de tintas e nos processos de tratamento de couro e preservação da madeira (Marques Neto et al., 2019). Diante dos efeitos do Cr(VI) para o meio ambiente e a saúde humana, este trabalho de pesquisa propõe a síntese de um novo material adsorvente (CLCh/NP) constituído de em quitosana reticulada com epicloridrina (CLCh) e modificada com nitroprussiato (NP) para a remoção por adsorção de Cr(VI) de água e efluente. O experimento foi realizado em sistema de batelada utilizando soluções aquosas contendo Cr(VI) e uma amostra de efluente de galvanoplastia. No processo de adsorção de Cr(VI) foi alcançado com uma eficiência de remoção de 97% de uma solução com concentração de 100 mg L^{-1} , com pH 4,0 em 180 minutos. A capacidade máxima de adsorção à temperatura de 25°C, determinada pelo modelo de isoterma de Langmuir foi de 64,88 mg g^{-1} . O adsorvente CLCh/NP pode ser facilmente regenerado com solução de hidróxido de sódio 0,1 mol L^{-1} conseguindo uma dessorção completa do Cr(VI). O CLCh/NP pode ser reutilizado por

pelo menos 10 ciclos consecutivos de adsorção/dessorção mantendo sua eficiência em 97%. Além disso, o CLCh/NP quando aplicado a uma amostra de efluente de galvanoplastia contendo 100 mg L⁻¹ de cromo total, apresentou uma eficiência de 95% de remoção, sendo promissor para aplicações práticas.

Palavras-chave: quitosana; nitroprussiato; adsorção; remoção de cromo

ABSTRACT

SILVA, Luciana Aparecida, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2024. **Removal of chromium(VI) from aqueous solutions by adsorption on crosslinked chitosan spheres modified with nitroprusside.** Adviser: Carlos Roberto Bellato.

This research work addresses the problem of contamination of water and effluents by hexavalent chromium (Cr(VI)) and how to minimize its effects and consequences through the use of adsorption for Cr(VI) removal. This research addresses the use of the biopolymer chitosan and its derivatives in the removal of Cr(VI) from water and electroplating effluent. Water contamination by Cr(VI) is a subject of great environmental importance, since it is one of the most toxic elements for organisms and is considered carcinogenic to humans. Given the high toxicity of Cr(VI) to human health and the risks to the environment, global environmental agencies, such as the World Health Organization (WHO) and in Brazil CONAMA (National Council for the Environment) through CONAMA Resolution 357/2005, have defined a maximum concentration of 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ of Cr(VI) in drinking water. The release of Cr(VI) into the environment can occur mainly through human activity. Cr(VI) is widely used in anticorrosive treatment processes of metal parts, enabling the production of chrome-plated parts. Cr(VI) is also used in the manufacture of dyes and paint pigments and in the processes of leather treatment and wood preservation (Marques Neto et al., 2019). Given the effects of Cr(VI) on the environment and human health, this research work proposes the synthesis of a new adsorbent material (CLCh/NP) based on chitosan cross-linked with epichlorohydrin (CLCh) and modified with nitroprusside (NP) for the removal of Cr(VI) from water and effluent. The experiment was carried out in a batch system using aqueous solutions containing Cr(VI) and a sample of electroplating effluent. In the Cr(VI) adsorption process, a removal efficiency of 97% was achieved for a solution with a concentration of 100 mg L^{-1} , with pH 4.0, in 180 minutes. The maximum adsorption capacity at 25 °C, determined by the Langmuir isotherm model, was 64.88 mg g^{-1} . The CLCh/NP adsorbent can be easily regenerated with 0.1 mol L^{-1} sodium hydroxide solution, achieving complete desorption of Cr(VI). The CLCh/NP can be reused for at least 10 consecutive adsorption/desorption cycles, maintaining its efficiency at 97%. In addition, when applied to an electroplating effluent sample containing 100 mg L^{-1} of total chromium, the CLCh/NP showed a

removal efficiency of 95%, which is promising for practical applications.

Keywords: chitosan; nitroprusside; adsorption; chromium removal

LISTA DE FIGURAS

Capítulo I

Figura 1. Reação de desacetilação da Quitina	21
Figura 2. Estrutura da Epicloridrina.....	23
Figura 3. Formas possíveis de Isotermas de adsorção.....	24

Capítulo II

Figura 1. Estrutura química do Nitroprussiato de Sódio.....	29
Figura 2. Padrões de difração de raios X de (a) Quitosana (Ch), (b) Quitosana reticulada (CLCh), (c) Nitroprussiato (NP), (d) Esferas de Quitosana impregnada com nitroprussiato (CLCh/NP-02).....	34
Figura 3. Espectros de infravermelho de (a) Quitosana (Ch), (b) Quitosana reticulada (CLCh), (c) Nitroprussiato (NP), (d) Esferas de Quitosana impregnada com nitroprussiato (CLCh/NP-02)	36
Figura 4. SEM imagens da (a) Quitosana, (b) Quitosana reticulada CLCh ampliada 1000 vezes, (b1) CLCh esferas ampliadas 50 vezes, (c) CLCh/NP-02 ampliadas 1000 vezes, (c1) CLCh/NP-02 ampliadas 50 vezes.....	37
Figura 5. Imagens de mapa de distribuição de elementos químicos: (a) Quitosana; (b) Quitosana complexada com nitroprussiato; Espectros EDS: (c) Quitosana; (d) Quitosana complexada com nitroprussiato.....	38
Figura 6. Espectros de Espalhamento Raman de (a) Quitosana (Ch), (b) Quitosana reticulada (CLCh), (c) Esferas de Quitosana impregnada com nitroprussiato (CLCh/NP)	39

Figura 7. Espectro H^1 NMR (a) Quitosana, (b) Quitosana reticulada CLCh e (c) esferas de CLCh/NP-02.....	41
Figura 8. Eficiência de remoção de Cr (VI) por diversos materiais, variando a quantidade de NP adicionado à quitosana. Condições: $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$, dose 2 g L^{-1} , time = 180 min e pH = 4,0.....	43
Figura 9. Esquema de adsorção de Cr(VI) pelas esferas CLCh/NP-02.....	43
Figura 10. (a) Influência do pH na adsorção de Cr (VI). Condições: $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$, dose = $2,0 \text{ g L}^{-1}$ e tempo = 180 min, (b) Medidas de potencial Zeta para as esferas CLCh/NP-02.....	44
Figura 11. Adsorção em função do tempo de contato: (a) Soluções de Cr (VI) de 50, 100 e 150 mg/L, (b) Mistura de 100 mg/L de Cr (III) e Cr (VI). Condições: dose $2,0 \text{ g L}^{-1}$, tempo = 180 min e pH = 4,0.	46
Figura 12. Regressões lineares dos modelos cinéticos: (a) Pseudo-primeira ordem, (b) Pseudo-segunda ordem, (c) Difusão intrapartícula. Condições experimentais: dose $2,0 \text{ g L}^{-1}$, tempo = 180 min e pH = 4,0.....	47
Figura 13. Regressões obtidas pela aplicação do modelo de Langmuir aos dados de adsorção pela variação de temperatura do sistema: (a) $25 \text{ }^\circ\text{C}$, (b) $30 \text{ }^\circ\text{C}$, (c) $35 \text{ }^\circ\text{C}$, (d) $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Condições experimentais: dose = $2,0 \text{ g L}^{-1}$, tempo = 180 min e pH = 4,0.	51
Figura 14. Regressões obtidas pela aplicação do modelo de Freundlich aos dados de adsorção pela variação de temperatura do sistema: (a) $25 \text{ }^\circ\text{C}$, (b) $30 \text{ }^\circ\text{C}$, (c) $35 \text{ }^\circ\text{C}$, (d) $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Condições experimentais: dose = $2,0 \text{ g L}^{-1}$, tempo = 180 min e pH = 4,0.	52
Figura 15. Desempenho das esferas CLCh/NP-02 para 10 ciclos de adsorção/dessorção de Cr(VI). $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$, dose $2,0 \text{ g L}^{-1}$, tempo = 180 min, pH = 4,0.....	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição química dos adsorventes.....	38
Tabela 2. Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartículas para adsorção de Cr(VI) em diferentes concentrações iniciais	49
Tabela 3. Parâmetros de isoterma de adsorção obtidos pelos modelos de Langmuir e Freundlich para adsorção de Cr(VI) nas esferas CLCh/NP-02.	51
Tabela 4. Adsorção de Cr(III) e Cr(VI) por diversos adsorventes.	54
Tabela 5. Parâmetros termodinâmicos de adsorção de Cr(VI) nas esferas CLCh/NP-02.....	55
Tabela 6. Remoção de cromo em efluente de galvanoplastia não tratado, diluído e tratado após diluição.	56

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Ch- Quitosana

CLCh – Quitosana reticulada com epícloridrina

CHNS- Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio e Enxofre

CLCh/NP- Quitosana Modificada com Nitroprussiato

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

DRX - Difração de raios X

EDS - Espectroscopia de energia dispersiva

Eh – Potencial redox

FTIR – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

IV - Espectroscopia de infravermelho

Kf - Constante de formação efetiva

MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura

m/m – massa/massa

massa/v – massa/volume

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

NP- Nitroprussiato

pH – Potencial Hidrogeniônico

Ppm- Parte por milhão

PCZ ou ZPC- Ponto de Carga Zero

RNMH – Ressonância magnética nuclear de hidrogênio

RL- Fator de separação de Langmuir

SEM – microscopia eletrônica de varredura

UV-Vis - Radiação ultravioleta-visível

v/v – volume/volume

ΔG - Variação da Energia de Gibbs

ΔH° - Variação da Entalpia

ΔS° - Variação da Entropia

SUMÁRIO

CAPÍTULO I.....	16
1. INTRODUÇÃO GERAL.....	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1. CROMO: TOXICIDADE E APLICAÇÕES	17
2.2. INDÚSTRIA DE GALVANOPLASTIA.....	18
2.3. REMOÇÃO DE CROMO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS	19
2.4. QUITOSANA.....	19
2.5. MODIFICAÇÕES QUÍMICAS DA QUITOSANA	21
2.6. ADSORÇÃO.....	23
2.7. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE LANGMUIR E FREUNDLICH.....	24
CAPÍTULO II.....	26
1. INTRODUÇÃO	27
2. EXPERIMENTAL.....	29
2.1. MATERIAIS	29
2.2. ESFERAS DE CLCH/NP	29
2.3. CARACTERIZAÇÃO	30
2.4. EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO EM BATELADA	31
2.5. APLICAÇÃO EM EFLUENTES INDUSTRIAIS.....	31
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
3.1. CARACTERIZAÇÃO	32
3.1.1. <i>Difração de raios X</i>	32
3.1.2. <i>Espectroscopia de absorção no Infravermelho</i>	34
3.1.3. <i>Análise microscópica, elementar e textural</i>	35
3.1.4. <i>Espectroscopia Raman</i>	38
3.1.5. <i>Espectroscopia de RMN H^1</i>	39
3.1.6. <i>Estudo de adsorção por diferentes materiais</i>	41
3.1.7. <i>Efeito do pH</i>	42
3.1.8. <i>Efeito do tempo de contato e da concentração inicial</i>	44

3.1.9. <i>Cinética de adsorção</i>	45
3.1.10. <i>Isotermas e termodinâmica de adsorção</i>	49
3.2. APLICAÇÃO DAS ESFERAS CLCH/NP-02 NA REMOÇÃO DE METAIS DE EFLUENTES INDUSTRIAIS	54
4. CONCLUSÕES.....	56
5. PERSPECTIVAS FUTURAS.....	56
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	57

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO GERAL

Um grave problema enfrentado pela humanidade refere-se à escassez de água potável, bem como sua contaminação pelo descarte de efluentes industriais. As indústrias consomem uma quantidade excessiva de água e conseqüentemente geram elevados volumes de efluentes. Dentre os contaminantes presentes em efluentes industriais, o cromo tem despertado atenção pela elevada toxicidade, sendo considerado persistente e bioacumulativo (KIM *et al.*, 2015; SKORONSKI *et al.*, 2014). A contaminação por cromo ocorre principalmente por descartes inadequados de resíduos das indústrias de curtume e galvanoplastia. Os descartes industriais contêm concentrações de cromo variando entre 0,5 a 270.000 mg L⁻¹ (RAZEK, 2015). Em geral é aplicada a precipitação química no tratamento de efluentes contendo cromo pela adição de soluções alcalinas, este procedimento deve ser precedido pela redução do Cr(VI) à Cr(III) utilizando-se agentes redutores apropriados (JUNG *et al.*, 2013). Este processo gera grande volume de resíduo sólido e envolve gasto de reagentes onerando o processo. A adsorção surge como uma alternativa promissora para ser empregada na remoção de cromo de efluentes. A utilização da adsorção no tratamento de efluentes oferece vantagens econômicas e ambientais significativas, tais como baixo custo, disponibilidade, facilidade de operação e alta eficiência de remoção (MITTAL; KRISHNAN; GUPTA, 2005).

Na literatura científica é relatada diversas pesquisas que mostram o potencial da quitosana, para adsorção de Cr(VI) de soluções aquosas e efluentes de galvanoplastia (Kekes *et al.*, 2021; Li *et al.*, 2023; D. M. Liu *et al.*, 2021; Zhang, Ouyang, *et al.*, 2023). Dessa forma, neste trabalho é apresentada uma alternativa promissora no tratamento de efluentes contendo cromo. Neste sentido foram preparados os adsorventes que apresentam alta eficiência adsortiva proporcionado pelo efeito sinérgico entre seus constituintes.

Na primeira etapa, a adsorção de Cr(VI) foi avaliada empregando-se um adsorvente que foi preparado na forma de esferas de quitosana e nitroprussiato. Pretende-se com a adição do nitroprussiato à quitosana, aumentar a área superficial do adsorvente e adicionar novos sítios ativos de adsorção para remoção de cromo. Além de melhorar a capacidade adsortiva com o nitroprussiato o processo de reticulação com epícloridrina ao qual a quitosana foi submetida, melhorou as suas propriedades mecânicas da quitosana, conferindo resistência ao adsorvente o que permitiu sua aplicação em meios ácidos ou básicos (VIEIRA *et al.*, 2014). O adsorvente na

forma de esferas (ChCL-NP) pode ser facilmente retirado na solução após o uso por um processo de filtração simples, permitindo que seja reutilizado por diversas vezes sem perda de material.

Assim, foi sintetizado com sucesso o novo adsorvente formado de esferas de quitosana-reticuladas (ChCL) modificadas com nitroprussiato (ChCL-NP) que foi avaliada na remoção de Cr(VI) de soluções aquosas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Cromo: Toxicidade e Aplicações

O cromo é um metal pesado de ocorrência natural altamente reativo, que pode sofrer oxirredução. De acordo com as condições físico-químicas do meio, seu número de oxidação pode variar de 1 a 6 sendo seus principais estados de oxidação +6 e +3 (Cr(VI) e Cr(III)) sob a influência das condições Eh-pH (potencial redox – potencial hidrogeniônico) da água natural (GUO *et al.*, 2024). Devido ao alto potencial redox do cromo, as espécies Cr(VI) e Cr(III) podem-se converter uma na outra pela variação do potencial do sistema que estão inseridos. Na natureza o cromo é encontrado na forma do mineral cromita sendo constituído por uma mistura de óxidos de cromo, ferro, alumínio e magnésio. A disponibilização do cromo para o ambiente ocorre principalmente por via antrópica através o seu emprego nas indústrias química de transformação como a metalurgia, também é utilizado na manufatura de pigmentos, no curtimento de couros e peles, na indústria de tecidos e na galvanoplastia (Marques Neto *et al.*, 2019). A liberação indevida de resíduos contendo cromo, pode levar à contaminação do solo, ar e água permitindo dessa forma a sua entrada na cadeia alimentar, o que pode afetar direta ou indiretamente a saúde de todos os organismos (ALP *et al.*, 2023). Portanto, o monitoramento ambiental normalmente deve envolver a avaliação do teor total de cromo. O estado de oxidação do cromo é fator fundamental para determinar sua toxicidade e importância nutricional para animais e plantas. Cr³⁺ é um nutriente essencial para o ser humano, pois participa do metabolismo da glicose e dos lípidos e na manutenção da integridade estrutural dos ácidos nucleicos. A deficiência de íons Cr³⁺ pode, portanto, contribuir para doenças relacionadas ao metabolismo energético, como diabetes e perda de peso (Monga *et al.*, 2022).

O Cr(VI) apresenta um comportamento diferente em relação à saúde humana e ao ecossistema. Devido a alta toxicidade e a fácil absorção do Cr(VI) pelo corpo humano, é

necessário a especificação química do cromo em solução, dessa forma poderá ter um controle mais rigoroso do conteúdo total de cromo onde deverá ser abordado especificamente as concentrações de Cr(VI) que é mais tóxico (GUO *et al.*, 2024). O Cr(VI) é classificado pela Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) como uma espécie metálica carcinogênica de primeira classe (MANNA; SEN, 2024). O limite máximo permitido de cromo total em água potável é de 0,05 ppm pela OMS, mesmo em baixas concentrações, o cromo representa uma grande ameaça aos sistemas ecológicos, incluindo saúde humana.

2.2. Indústria de galvanoplastia

O uso dos processos de galvanoplastia remonta ao século XVIII, sendo que os trabalhos de Alessandro Volta com o desenvolvimento da bateria elétrica impulsionaram a galvanoplastia, permitindo assim Luigi Brunatelli realizasse a eletrodeposição de ouro em medalhas de prata. Em 1840, o processo de eletrodeposição foi patenteado e os irmãos britânicos, Henry e George Elkington deram início a produção em escala comercial (SCARAZZATO *et al.*, 2017).

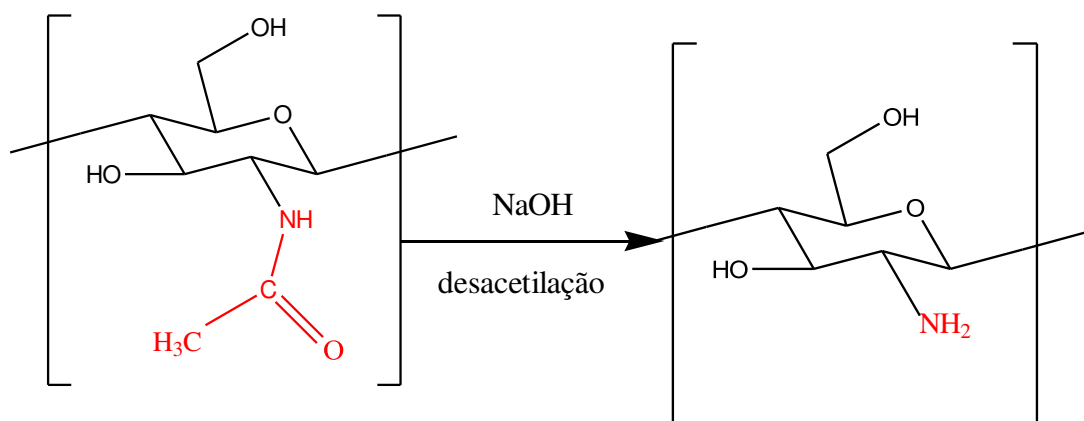
A galvanoplastia é um setor da indústria responsável pela proteção superficial de peças metálicas, poliméricas ou cerâmicas contra corrosão. A deposição de finas camadas de metais como níquel, cromo e cobre ocorre por meio de processos químicos eletrolíticos, onde é depositado uma película de metal na forma reduzida (valência zero) sobre a superfície da peça. O processo da eletrodeposição, melhora o aspecto físico e visual das peças protegendo contra a corrosão ou alterando as propriedades da superfície proporcionando maior durabilidade. Entretanto, o preparo das peças para o processo de eletrodeposição como a decapagem ácida, limpeza alcalina e enxágue resultam em soluções com alta concentração de metais pesados, cianetos e complexos de sulfato (COSTA; COSTA; ALMEIDA NETO, 2022). O processo da galvanoplastia em geral consome grande quantidade de água e conseqüentemente gera grandes quantidade de águas residuárias. A presença de poluentes com metais pesados e outras substâncias tóxicas persistentes no momento do processo da galvanoplastia requer cuidados na operação como também no destino e tratamento dos resíduos gerados. Dessa forma, os cuidados com a forma correta de descarte de resíduos e tratamento de efluentes, devem ter critérios fundamentais para serem empregados na indústria de galvanoplastia permitindo que ela continue proporcionando desenvolvimento e preservação do meio ambiente.

2.3. Remoção de cromo de efluentes industriais

Os resíduos contendo cromo são gerados principalmente pela indústria de galvanoplastia, nesses resíduos além do cromo, estão presentes também os metais cobre, zinco e níquel. Existem métodos alternativos para remoção de metais pesados de efluentes industriais como Osmose reversa, extração por solvente, adsorção, eletrólise, redução e precipitação, eletrólise, e precipitação eletroquímica (THIRIPELU *et al.*, 2024). O tratamento convencional desses resíduos se faz pela redução do Cr(VI) à Cr(III) com bissulfito de sódio em seguida são precipitados pela adição de bases até pH neutro. Após a precipitação é formado o lodo úmido de galvanoplastia que contém de 60 a 80% de água e o restante os metais Cu, Ni, Zn e Cr, sendo Cu (1 ~ 8% em massa), Ni (1 ~ 10% em massa), Zn (0,5 ~ 5% em massa) e Cr (1,5 ~ 15% em massa) (DU *et al.*, 2023). O lodo gerado após a precipitação dos metais pode ser solidificado pela adição de cimento ou cal sendo armazenado em aterros adequados. Entretanto, os metais imobilizados no cimento não poderão ser reutilizados no processo industrial, assim reaproveitar esses metais torna-se um desafio importante sob o ponto de vista econômico e ambiental. A adsorção apresenta-se como um processo alternativo capaz de proporcionar a reciclagem dos metais presentes em efluentes industriais. Os metais como por exemplo o Cromo, pode ser removido por adsorção, sem a etapa prévia de redução e posteriormente por meio da dessorção pode ser recuperado e utilizado no processo industrial. Na literatura encontram-se vários adsorventes como, carvão ativado, zeólitas, resinas de troca iônica, nanopartículas de óxido de ferro, quitina e quitosana que são estudados para este fim (THIRIPELU *et al.*, 2024). Apesar da adsorção ser promissora na remoção de metais pesados de efluentes, a capacidade de regeneração do adsorvente é um fator limitante de sua aplicabilidade industrial, dessa forma a busca por materiais com alta capacidade adsortiva e possíveis de regeneração tornou uma busca incansável pelas pesquisas científicas atualmente.

2.4. Quitosana

A quitosana é um biopolímero obtido pela reação alcalina de desacetilação da quitina (Figura 1), o segundo biopolímero mais abundante na natureza após a celulose. A quitina constitui a maior parte dos exoesqueletos dos insetos, crustáceos e parede celular de fungos, sendo a indústria pesqueira, sua principal fonte.

Figura 1. Reação de desacetilação da Quitina.

Adaptado de Muxika *et al.*, 2017.

A quitosana como produto obtido da quitina, apresenta propriedades importantes como biodegradabilidade, não toxicidade e grupos funcionais reativos, que permitem sua aplicação para remover poluentes como metais pesados, corantes e poluentes orgânicos (KESHVARDOOSTCHOKAMI *et al.*, 2021). A quitosana apresenta propriedades únicas que a coloca como um polímero de base biológica singular não havendo outro polímero petroquímico real com as seguintes características; linear, polissacarídeo semicristalino que deve conter pelo menos 60% de resíduos D-glucosamina (grau de desacetilação (DD)%; O teor de N-desacetilação como a fração molar de 1 unidade na cadeia, expressa como uma porcentagem) (PAKIZEH; MORADI; GHASSEMI, 2021). A quitosana apresenta maior solubilidade em relação à quitina devido à presença de grupos amino nas posições C-2 que são utilizados para melhorar os métodos de suas aplicações distintas (KUMAR DUTTA; DUTTA; TRIPATHI, 2004). A quitosana apresenta aplicações em diversos campos da ciência como química, engenharia, farmacêutica e medicina. A quitosana permite a produção de materiais em formatos distintos como esferas para administração de medicamentos, microesferas em imobilização enzimática, nanopartículas para encapsulamento de medicamentos, prótese ortopédicas e lentes de contato (PAKIZEH; MORADI; GHASSEMI, 2021). Além de todas essas aplicações, a quitosana é intensamente estudada para a produção de novos materiais adsorventes para aplicações em tratamento de águas residuárias e remoção de poluentes. A presença dos grupos aminos e hidroxilas em sua estrutura possibilita a interação com íons inorgânicos e moléculas orgânicas por diversos modos de ligação, como interações eletrostáticas, forças de Van der Waals e ligações de hidrogênio. Dentre os exemplos de íons e moléculas que podem ser removidos pela quitosana e seus derivados, pode citar cátions de

metais pesados como Cu, Zn, Cr, Pb, Cd e As bem como moléculas orgânicas como corantes. Assim a quitosana é um material obtido de fonte renovável, que desempenha papel importante aos avanços da ciência sendo promissora para diversas áreas do conhecimento, a qual contribui de forma decisiva para o desenvolvimento sustentável.

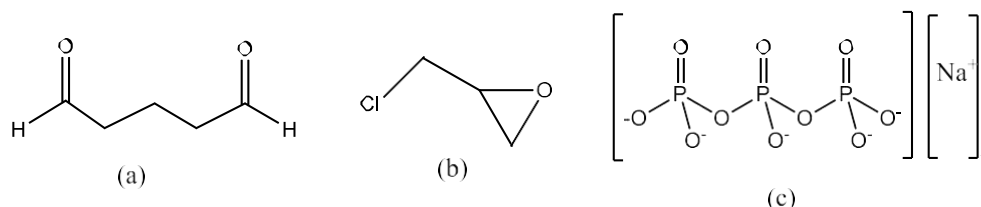
2.5. Modificações químicas da quitosana

As modificações da quitosana são realizadas com o objetivo de melhorar suas características físicas e químicas para diversas aplicações. As modificações físicas são realizadas para obter diferentes formas dos compostos de quitosana, sendo formados filmes, fibras e esferas (KESHVARDOOSTCHOKAMI *et al.*, 2021). O preparo dos compostos de quitosana com essas formas descritas anteriormente, são realizados por diferentes métodos. As fibras de quitosana podem ser preparadas por eletrofiação, onde uma solução do polímero contida em uma seringa recebe a ação de um campo elétrico que induz cargas elétricas nas moléculas, que são ejetadas pela seringa e coletadas em uma placa aterrada sendo formado os fios ou fibras de tamanho micrométrico ou nanométrico (BHARDWAJ; KUNDU, 2010). Os filmes de quitosana podem ser preparados facilmente vertendo o gel formado pela dissolução ácida do polímero, em uma superfície plana. Após a secagem do solvente o filme é obtido. Os compostos de quitosana também podem ser preparados na forma de esferas. Estas são obtidas pelo gotejamento de um gel de quitosana em uma solução alcalina. O contato das gotas do gel com a solução básica leva a formação de esferas, sendo o tamanho destas dependentes do diâmetro do capilar utilizado no processo de gotejamento. As esferas apresentam boa resistência mecânica e facilidade de reaproveitamento, permitindo assim que o material seja facilmente reutilizado em sistemas de remoção de poluentes.

Além das modificações físicas a quitosana pode ser modificada quimicamente de diversas maneiras através de reações com outros polímeros, compostos inorgânicos por meio de complexação e reticulação (KESHVARDOOSTCHOKAMI *et al.*, 2021). Dentre os compostos utilizados na modificação da quitosana, pode-se citar o polietilenoglicol, álcool polivinílico, ácido poliacrílico, poliestireno e etilenodiamina (KESHVARDOOSTCHOKAMI *et al.*, 2021; TOLEDO *et al.*, 2014), além de compostos inorgânicos como os óxidos de ferro, alumina e bentonita (Keshvardoostchokami *et al.*, 2021; Marques Neto *et al.*, 2019). Os processos descritos anteriormente, proporcionam características importantes aos compostos de quitosana, como aumento da área superficial e porosidade, inserção de grupos funcionais que

melhoram a capacidade de quelação e complexação de íons orgânicos e inorgânicos, além de conferir propriedades magnéticas como no caso da inserção do óxido de ferro magnético. As modificações químicas da quitosana tem por objetivo principal a inserção de novos grupos funcionais em sua estrutura, melhorando principalmente sua capacidade de remoção íons e moléculas em solução. Entretanto pode ser realizado modificações químicas para melhorar as características físicas da quitosana através das reações de reticulação das cadeias poliméricas. Este tipo de reação se baseia na interligação entre as cadeias paralelas do polímero por meio de ligações iônicas ou covalentes, com o objetivo de aumentar a resistência mecânica e a estabilidade da quitosana em soluções ácidas (KESHVARDOOSTCHOKAMI *et al.*, 2021). Os agentes reticulantes mais comumente empregados para quitosana são o glutaraldeído, epiclorigrina e tripolifosfato de sódio. O glutaraldeído e o tripolifosfato reticulam a quitosana por meio de ligações covalentes e iônicas, respectivamente, pelos grupos aminos, enquanto a epiclorigrina reage preferencialmente com os grupos hidroxilas da quitosana (Figura 2) (KESHVARDOOSTCHOKAMI *et al.*, 2021; LAUS *et al.*, 2006).

Figura 2. Estrutura do (a) Glutaraldeído; (b) Epiclorigrina; (c) Tripolifosfato



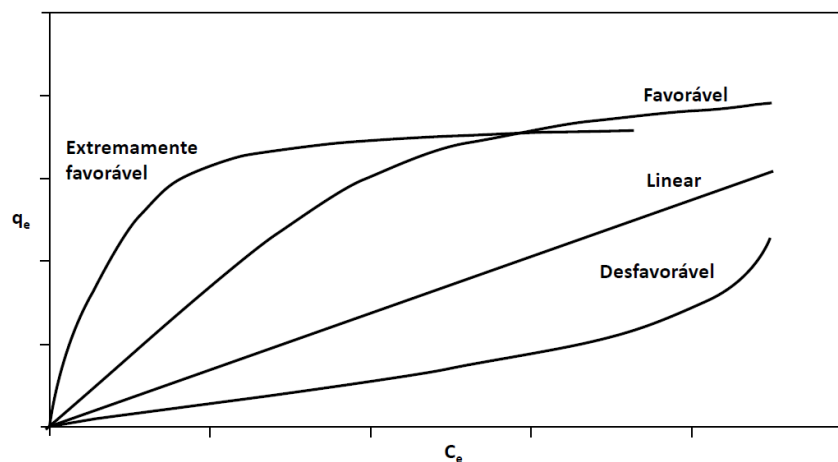
A quitosana é um polímero muito versátil e amplamente estudado no meio científico. Dessa forma novas moléculas vêm sendo avaliadas como modificadores químicos para inserção de grupos funcionais em sua estrutura. Dentre essas novas moléculas destaca-se o azul da Prússia e seus análogos, como o pentaciano (4-vinil piridina) ferrite e o nitroprussiato. Estas moléculas possuem o grupo ciano (-CN) que apresenta boa capacidade de quelação de íons inorgânicos, sendo promissor para aplicações na remoção de poluentes inorgânicos. Na literatura encontram-se poucos trabalhos de pesquisa que utilizam o azul da Prússia e o nitroprussiato aplicados em remoção de poluentes. Qian e colaboradores (2020) utilizaram um compósito de microgel de quitosana e azul da Prússia para remoção de césio de argilas contaminadas; Zhang e colaboradores (2024), prepararam um compósito de nitroprussiato e nanopartículas de prata e aplicaram para a fotodegradação do corante Vermelho 94. Assim, a

possibilidade de obter boa eficiência de remoção de poluentes com compósitos contendo o azul da Prússia e seus análogos, pode proporcionar o desenvolvimento de pesquisas com a produção de novos materiais para aplicações ambientais.

2.6. Adsorção

A adsorção é um processo físico-químico de interação de íons ou moléculas de um fluido (adsorvato) na superfície de um sólido (adsorvente). É um processo amplamente estudado para remoção de poluentes em baixas concentrações, que não podem ser removidos pelos métodos tradicionais. Alguns parâmetros físicos e químicos podem influenciar a adsorção como temperatura e pressão, área superficial e volume de poros do adsorvente. A adsorção pode ser classificada de acordo com a natureza das interações entre o adsorvato e o adsorvente em adsorção física ou química. A adsorção física ocorre quando o adsorvato interage com o adsorvente por meio de forças de Van der Waals ou interações eletrostáticas. Este tipo de adsorção pode ocorrer quando o adsorvato está em múltiplas camadas sobre a superfície do adsorvente, onde a energia de interação é menor que 40 kJ/mol (ALJAMALI; OBAID ALFATLAWI, 2021). A adsorção química ocorre através de interações com maiores energias entre o adsorvato e o adsorvente geralmente superior a 40 kJ/mol, podendo ocorrer por meio de ligações de hidrogênio, ligações covalentes sendo as vezes um processo irreversível (ALJAMALI; OBAID ALFATLAWI, 2021).

Figura 3. Formas possíveis de isotermas de adsorção.



Adaptado de Nascimento *et al.*, 2014.

Os sistemas de adsorção podem ser avaliados matematicamente através das isotermas de adsorção, que são modelos matemáticos aplicados aos dados obtidos da quantidade adsorvida (q) em mg/g versus a concentração do equilíbrio (C_e) em mg/L ou mol/L a uma temperatura constante. As isotermas de adsorção podem-se apresentar de acordo com as formas indicadas na Figura 3, sendo classificadas como favorável, extremamente favorável, linear e desfavorável (NASCIMENTO et al., 2014).

2.7. Isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich

As formas das isotermas mostram informações importantes sobre o comportamento do sistema de adsorção no equilíbrio. A isoterma linear traz a informação que a massa de adsorvato retida no adsorvente (q) é proporcional à concentração de equilíbrio (C_e), enquanto a isoterma favorável mostra que a massa do adsorvato retida é alta para baixas concentrações do adsorvato, e com o aumento da concentração o sistema tende a alcançar o equilíbrio. As isotermas irreversíveis e a desfavoráveis mostram que a massa de adsorvato retida independe da concentração de equilíbrio do adsorvato e que a massa de adsorvato retida é baixa em toda faixa de concentração de equilíbrio do sistema (MOREIRA, 2008).

As isotermas de adsorção podem ser tratadas por modelos matemáticos que fornecem informações sobre parâmetros importantes como a capacidade de adsorção, energia e afinidade entre adsorvato e adsorvente. Os modelos mais comumente utilizados para calcular as isotermas de adsorção são de Langmuir e Freundlich. Os modelos de Langmuir e Freundlich são representados pelas equações 1 e 2, respectivamente (CAO *et al.*, 2021).

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

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

Onde q_{\max} (mg g^{-1}) é a capacidade máxima de adsorção, K_L (L mg^{-1}) é a constante de adsorção de Langmuir que se refere à energia envolvida no processo de adsorção, q_e (mg g^{-1}) é a quantidade de analito adsorvido e C_e (mg L^{-1}) é a concentração de equilíbrio. K_F é a constante de Freundlich relacionada à capacidade de adsorção, $1/n$ refere-se à heterogeneidade das energias do sítio adsorvativo, que variam de 0 a 1. As características do processo de adsorção

entre um adsorvato e um adsorvente podem ser expressas em termos de uma constante adimensional, ou fator de separação (R_L) definido pela equação 3:

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

Para valores de $0 < R_L < 1$ a adsorção é favorável, $R_L > 1$ adsorção não favorável, $R_L = 0$ adsorção irreversível e $R_L = 1$ adsorção linear (MROSSO; MECHA; KIPLAGAT, 2024).

CAPÍTULO II

REMOÇÃO CROMO(VI) DE SOLUÇÕES AQUOSAS POR ADSORÇÃO EM ESFERAS DE QUITOSANA-RETICULADA MODIFICADA COM NITROPRUSSIATO

Resumo

Um novo adsorvente CLCh/NP na forma de esferas foi preparado utilizando quitosana reticulada com epícloridrina (CLCh) e impregnada com Nitroprussiato (NP). A caracterização físico-química do adsorvente foi realizada por diversas técnicas analíticas tais como ICP-MS, XRD, FTIR, SEM, EDS, Análise Elementar CHNS, H^1 NMR and Raman Spectroscopy. Uma solução de Cr(VI) (100 mg L^{-1}) foi utilizada para avaliar a eficiência de adsorção do CLCh/NP. O adsorvente proporcionou quando aplicado em uma solução de 100 mg L^{-1} de Cr(VI) em pH 4, uma remoção de 97% em 120 minutos. A capacidade máxima de adsorção do CLCh/NP foi de $64,88 \text{ mg g}^{-1}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$. As espécies aniônicas de Cr(VI) permanecem retidas no adsorvente pelos grupos aminos da quitosana e os grupos ciano do nitroprussiato. O CLCh/NP em esferas pode ser removido mecanicamente da solução aquosa de forma eficiente, o que permite o seu reuso por vários ciclos consecutivos. Em dez ciclos consecutivos de reuso, o CLCh/NP manteve uma eficiência de 97% na remoção de Cr(VI).

Palavras-chave: Quitosana, nitroprussiato, adsorption, remoção de cromo

1. INTRODUÇÃO

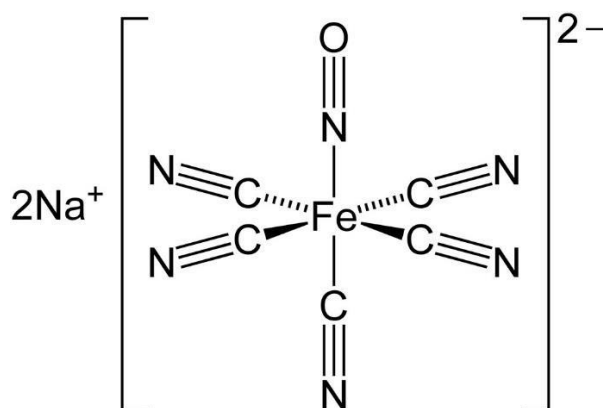
A poluição da água por metais potencialmente tóxicos é um dos graves problemas ambientais da atualidade. Dentre os metais nocivos ao meio ambiente e à saúde humana o cromo merece destaque. O cromo apresenta-se principalmente em dois estados de oxidação mais comuns, hexavalente Cr(VI) e trivalente Cr(III). O Cr (III) é essencial para a saúde humana em baixas concentrações, pois desempenha função importante no metabolismo da glicose e dos lipídios, sendo que a sua deficiência no organismo contribui para doenças relacionadas a carboidratos e perda de peso (Monga et al., 2022). O Cr(VI) apresenta alta toxicidade, devido a sua facilidade de migração e solubilidade em água, pode penetrar no corpo humano através da pele e respiração sendo prejudicial à saúde com ação mutagênica e carcinogênica (Kong et al., 2021; Li et al., 2023). O cromo hexavalente é liberado para o meio ambiente principalmente de forma antrópica, sendo proveniente de águas residuais das indústrias de galvanoplastia, processamento do couro e indústria de tingimento têxtil (Li et al., 2023). Assim, devido aos riscos causados pela contaminação pelo Cr(VI), faz-se necessário desenvolver processos eficazes para sua remoção de efluentes. Algumas tecnologias vêm sendo desenvolvidas para remoção de Cr(VI) como adsorção, extração de solvente e redução eletroquímica (KONG *et al.*, 2021). A adsorção apresenta-se como um processo viável para remoção de Cromo de águas residuárias, pois apresenta baixo custo, fácil operação além de possibilitar o uso de adsorventes com alta capacidade de adsorção a partir de matérias primas abundantes (KWAK; LEE; LEE, 2020).

A quitosana apresenta-se como uma matéria prima importante para a produção de adsorventes, sendo obtida pela desacetilação alcalina da quitina, o segundo biopolímero mais abundante da natureza. A estrutura química da quitosana é composta por subunidades D-glucosamina e N-acetil-D-glucosamina ligados por ligações 1,4-glicosídicas (RODRIGUES *et al.*, 2023). A quitosana é amplamente estudada para remoção de metais de soluções aquosas e efluentes, devido às características importantes como baixo custo, não toxicidade, biodegradabilidade e pela existência dos grupos aminos e hidroxilas importantes para adsorção (VAKILI *et al.*, 2018). A versatilidade de trabalho para a quitosana permite a produção de materiais em diferentes formas como filmes (Marques Neto et al., 2019), esferas (Kekes et al., 2021) e nanopartículas (SAROJINI *et al.*, 2023). O aumento da eficiência de adsorção pela quitosana, pode ser alcançada através da modificação de sua estrutura com outros materiais produzindo novos compósitos. Na literatura são relatados materiais que aumentam a capacidade

de adsorção da quitosana como os nanotubos de carbono (BAYAZIT; KERKEZ, 2014), álcool polivinílico (SONG *et al.*, 2022) e óxido de ferro (SAROJINI *et al.*, 2023). Além destes, o nitroprussiato apresenta-se como uma novidade promissora para o preparo de compósitos com a quitosana para a remoção de cromo de soluções aquosas e efluentes.

O nitroprussiato $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ (Figura 1) é um ânion complexo doador de óxido nítrico que apresenta aplicações farmacêuticas como vasodilatador, na agricultura para a preservação de frutas (ZHENG *et al.*, 2023), e como precursor de óxidos tipo perovskita (GIL *et al.*, 2013). As propriedades quelantes do nitroprussiato são exploradas para a síntese de novos complexos metálicos, entretanto carece de estudos sobre a sua aplicação na remoção de contaminantes metálicos por adsorção. Na literatura há o relato do preparo de hidróxido duplo lamelar (HDL) tipo MgAl-HDL intercalado com nitroprussiato para remoção de espécies de arsênio As(III), As(V) e ácido dimetilarsínico (DMA) (BORGES *et al.*, 2020). Os grupos ciano e nitrosil do nitroprussiato, apresentam-se promissores para interação com íons metálicos de solução aquosa promovendo sua remoção por adsorção. Neste contexto o preparo de um novo material composto por quitosana e nitroprussiato, traz um ganho na eficiência de adsorção, pois aumenta a quantidade de grupos funcionais capazes de interagir com íons em solução aquosa.

Figura 1. Estrutura química do Nitroprussiato de Sódio.



O preparo de esferas de quitosana modificada com nitroprussiato (CLCh/NP), para melhor do nosso conhecimento não é reportado na literatura. Assim, o presente estudo teve por objetivo utilizar um método simples e que envolve poucas etapas para sintetizar um novo compósito adsorvente (CLCh/NP). Combinou-se as características individuais da quitosana e do nitroprussiato para preparar esferas adsorventes (CLCh/NP), que apresentam alta capacidade

de adsorção para o Cr(VI). O compósito permitiu sua utilização para remover Cr(VI) em uma faixa de pH de 2 a 10. Além disso, o compósito na forma de esferas facilita sua separação mecânica de solução aquosa permitindo o seu reuso sem perdas de material. Nos experimentos de adsorção foram avaliados os efeitos do tempo de contato, pH inicial, temperatura, tempo de equilíbrio, cinética, termodinâmica do sistema de adsorção e aplicação em efluentes reais de galvanoplastia.

2. Experimental

2.1. Materiais

O nitroprussiato de sódio foi adquirido da Dinâmica Química Contemporânea LTDA (São Paulo, Brasil) e o dicromato de potássio $K_2Cr_2O_7$ foram adquiridos da Merck (Rio de Janeiro, Brasil). A quitosana de baixo peso molecular e a epícloridrina foram adquiridas da Sigma-Aldrich, e ácido acético glacial, ácido nítrico e hidróxido de sódio foram adquiridos da Vetec (Rio de Janeiro, Brasil). As soluções estoque padrão de Cr(VI) (1000 mg L^{-1}) foram preparadas dissolvendo quantidades apropriadas de $K_2Cr_2O_7$ em água deionizada. Todas as soluções aquosas foram preparadas com água deionizada produzida pelo sistema Milli-Q® (Millipore, Bedford, MA, EUA).

2.2. Esferas de CLCh/NP

O processo de síntese das esferas de quitosana foi realizado de acordo com o procedimento descrito por Marques Neto *et al.* 2013. As esferas foram preparadas pela dissolução de 2 g de quitosana (Ch) em 50 mL de ácido acético a 5% (m/v), permanecendo sob agitação por 24 horas. A emulsão formada foi gotejada em uma solução de hidróxido de sódio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ onde foram formadas as esferas pelo contato do gel com o meio básico, após a formação das esferas o sistema permaneceu sob agitação por 30 minutos. Em seguida, as esferas foram separadas da solução de NaOH e lavadas com água até pH 7,0. No processo de reticulação com epícloridrina, as esferas de quitosana foram colocadas em contato com 300 mL de uma solução de água e álcool etílico 1:1 v/v e 6 mL de epícloridrina à uma temperatura de $60 \text{ }^\circ\text{C}$, permanecendo sob agitação por 16 horas. Após este período, as esferas de quitosana reticulada (CLCh) foram separadas da solução, lavadas 3 vezes com porções de 100 mL de água

e etanol 1:1 v/v. Na próxima etapa, em um sistema contendo as esferas CLCh em 300 mL de água, foi adicionado nitroprussiato nas quantidades de 0,05, 0,1, 0,15, 0,2, 0,5, 0,8, 1,0, 2,0, 3,0, 5,0 e 10,0% (m/m) formando a CLCh/NP-X, onde X é a quantidade de NP (% m/m). Este sistema permaneceu sob agitação por 16 horas a uma temperatura de 60 °C, em seguida as esferas de quitosana reticuladas e modificadas com nitroprussiato (CLCh/NP-X) foram separadas da solução, lavadas com 3 porções de 100 mL de uma solução de álcool etílico e água 1:1 v/v e secas em estufa a 60 °C por 12 horas.

2.3. Caracterização

A análise química do ferro no adsorvente foi determinada por espectrometria de massa de plasma acoplado indutivamente (ICP-MS), Perkin-Elmer modelo NexION 300D (Perkin-Elmer, Waltham, Massachusetts, EUA). As análises de espectroscopia no infravermelho (IR) foram realizadas diretamente na amostra em um espectrômetro VARIAN 660-IR (VARIAN, Palo Alto, Califórnia, EUA) com um PIKE Acessório de refletância atenuada GladiATR na região de 400 e 4000 cm^{-1} . As análises de espectroscopia Raman foram realizadas usando o espectrômetro InVia micro Raman da Renishaw (Renishaw, Wotton under-Edge, Gloucestershire GL12 7DW, Reino Unido), onde foi utilizado um laser de argônio (514,5 nm) e uma objetiva de 50 (N.A. = 0,75, correspondendo a um spot de aproximadamente 1 mm de diâmetro) com resolução espectral de 1 cm^{-1} . As análises de difração de raios X (XRD) foram realizadas em um difratômetro de raios-X modelo D8 Discover Bruker (Bruker, Billerica, Massachusetts, EUA) usando radiação CuK α ($\lambda = 0,1541 \text{ nm}$) com variação angular (2θ) de 5-80° e varredura taxa de 0,05 s^{-1} . As análises elementares de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN) foram realizadas em um analisador TruSpec Micro Leco (Leco Corporation, St. Joseph, USA). Os espectros de RMN ^1H foram adquiridos usando um espectrômetro Varian Mercury de 300 MHz (Varian, Palo Alto, CA, USA). As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas por um microscópio eletrônico JEOL, modelo JSM-6010LA (JEOL, Peabody, Massachusetts, EUA), com filamento de tungstênio, que opera com tensão de aceleração de até 20 kV. O SEM foi equipado com um sistema de espectrometria de energia dispersiva (EDS) para analisar a composição química da amostra. O potencial zeta dos adsorventes foi medido usando um Zetasizer Nano ZS instrumento (Malvern Panalytical, Malvern, Worcestershire WR14 1XZ, Reino Unido) em valores de pH entre 2 e 8.

2.4. Experimentos de adsorção em batelada

Todos os estudos de adsorção foram realizados no sistema de batelada em triplicata e com temperatura controlada de 25 °C. Os valores da capacidade de adsorção q_e (mg g^{-1}) e os percentuais de remoção (R%) foram calculados pelas Equações (1) e (2).

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad (1)$$

$$R\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \quad (2)$$

Onde q_e é a capacidade de adsorção (mg g^{-1}), C_0 (mg L^{-1}) é a capacidade inicial concentração, C_e (mg L^{-1}) é a concentração de equilíbrio, m é a massa do adsorvente (g) e V é o volume da solução (L). Em todos os experimentos o valor do pH das soluções foi ajustado para pH = 4,0 e a dose do adsorvente (2 g L^{-1}), permanecendo sob agitação por 180 min. O efeito do pH foi avaliado pela adição de 40 mg de CLCh/NP em 20 mL da solução de Cr(VI) a 100 mg L^{-1} (pH ajustado para os valores de 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0 e 10,0). As isotermas de adsorção foram obtidas variando a temperatura em 25, 30, 35 e 40 °C, onde um total de 20 mg de CLCh/NP foi adicionado à 10 mL de solução de Cr(VI), variando as concentrações de 5 a 230 mg L^{-1} . Os estudos de cinética de adsorção foram realizados com soluções de Cr(VI) nas concentrações de 50 e 100 e 150 mg L^{-1} .

2.5. Aplicação em efluentes industriais

A eficiência do adsorvente para remoção de Cr(VI) foi avaliada em uma amostra real de efluente de galvanoplastia. O efluente do banho de cromagem onde as peças metálicas são tratadas na indústria de galvanoplastia tinha um pH de aproximadamente 1,8 e concentrações de Cr(VI), Cr (III), Cu, Ni e Zn de 20482,70, 2960,99, 13453,92, 1962,46 e 1798,63 mg L^{-1} , respectivamente. As peças depois da cromagem são retiradas do banho e lavadas, onde estas águas de lavagem apresentam uma concentração de cerca de 100 mg L^{-1} de cromo total e um pH de aproximadamente 4,2 (MARQUES NETO et al., 2019). Portanto, para simular a concentração máxima que deve ser tratada na indústria de galvanoplastia, buscamos realizar experimentos de adsorção diluindo o efluente do banho de cromagem a uma concentração de 100 mg L^{-1} de cromo total. Assim, nos experimentos adsorção as concentrações dos metais nas amostras reais foram diluídas para concentrações finais de Cr(III), Cr(VI), Cu, Ni e Zn de 12,65,

87,53, 57,50, 8,39 e 7,70 mg L⁻¹, respectivamente. Dessa forma, para que estas águas de lavagem das peças possam ser reutilizadas em outros processos na indústria ou descartadas, elas devem ter cromo e outros metais removidos. Os experimentos de adsorção foram conduzidos com o efluente diluído, usando uma dose de 2 g L⁻¹ de CLCh/NP e mantido sob agitação por 180 min a 25 °C, seguindo as mesmas condições otimizadas nos experimentos com soluções padrão de cromo. A durabilidade do adsorvente foi avaliada realizando 10 ciclos consecutivos de reutilização. Em cada ciclo consecutivo, 20 mg de adsorvente foram adicionados a 40 mL de soluções contendo 100 mg L⁻¹ de Cr(VI) a pH 4,0, e as soluções foram mantidas sob agitação por 180 min. Assim, o adsorvente saturado com o Cr(VI) foi separado da solução, lavado com 3 porções de 100 mL de água deionizada e colocado em contato com 10 mL da solução de dessorção de NaOH 0,1 mol L⁻¹ sendo mantida sob agitação por mais 180 min. A concentração de Cr(VI) foi determinada para cada ciclo na solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹.

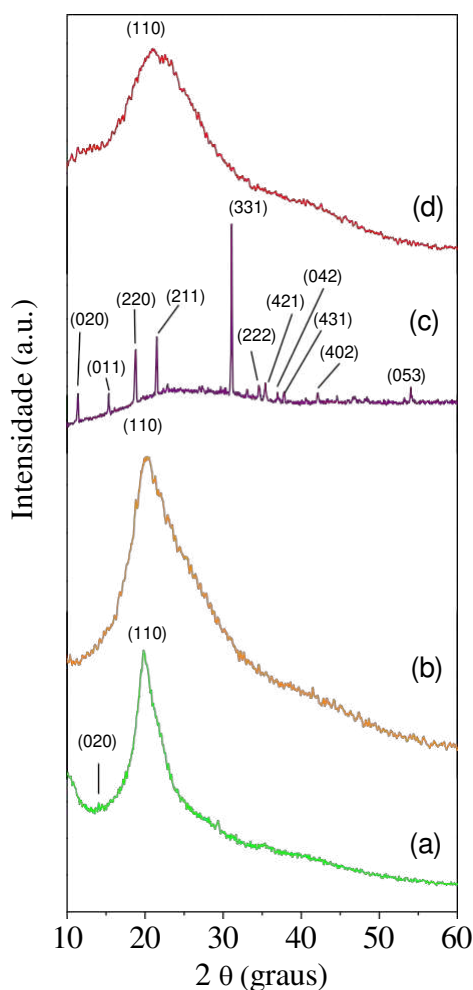
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização

3.1.1. Difração de raios X

Os difratogramas de Raios-X dos adsorventes são apresentados na Fig. 2. No difratograma da quitosana pura (Fig. 2a), observa-se 2 picos de difração em $2\theta = 10,2^\circ$ e $2\theta = 19,8^\circ$, com distancias interplanares d (Angstroms Å) e índices hkl , 8,66 Å (0 2 0) e 4,48 Å (1 1 0), que indicam a presença dos grupos hidroxilas e amino (Gutha et al., 2017; Habiba et al., 2017). O difratograma da quitosana reticulada com epiclorigrina (Fig. 2b) possui somente um pico de difração $20,2^\circ$ com ordem $d(hkl)$ 4,39 Å (110). O difratograma da CLCh, apresenta uma perda de cristalinidade, provavelmente devido à reação de reticulação que ocorre nos grupos hidroxilas da quitosana diminuindo a possibilidade de formação de ligações de hidrogênio.

Figura. 2. Padrões de difração de raios X de (a) Quitosana (Ch), (b) Quitosana reticulada (CLCh), (c) Nitroprussiato (NP), (d) Esferas de Quitosana impregnada com nitroprussiato (CLCh/NP-02).



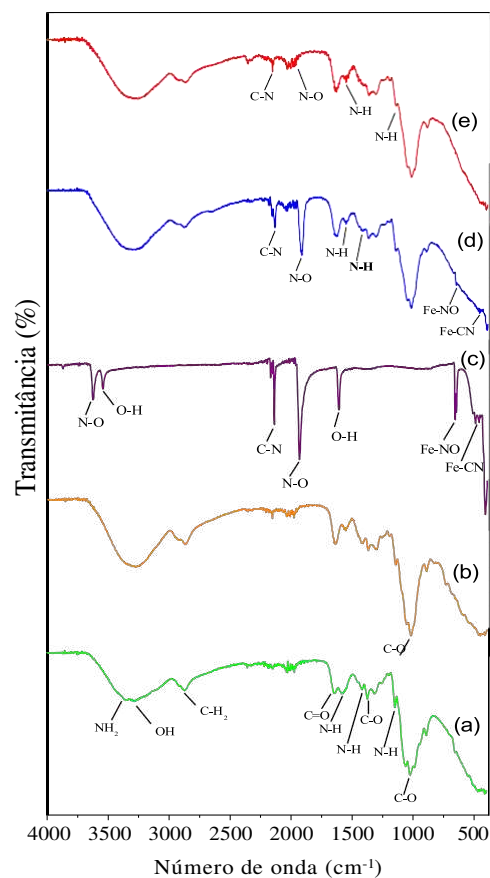
O difratograma do nitroprussiato (NP) (Fig. 2c) possui uma série de picos bem definidos indicando boa cristalinidade do material. Os principais picos ocorrem em ângulo 2θ de $11,45^\circ$, $15,39^\circ$, $18,67^\circ$, $21,5^\circ$, $31,15^\circ$, $34,43^\circ$, $35,3^\circ$, $37,06^\circ$, $37,7^\circ$, $42,10^\circ$ e $53,90^\circ$ e com as respectivas ordens $d(h\ k\ l)$ $7,79\ \text{\AA}$ (0 2 0), $5,760\ \text{\AA}$ (0 1 1), $4,726\ \text{\AA}$ (2 2 0), $4,139\ \text{\AA}$ (2 1 1), $2,810\ \text{\AA}$ (3 3 1), $2,59\ \text{\AA}$ (2 2 2), $2,536\ \text{\AA}$ (4 2 1), $2,425\ \text{\AA}$ (0 4 2), $2,383\ \text{\AA}$ (4 3 1), $2,147\ \text{\AA}$ (4 0 2) e $1,722\ \text{\AA}$ (0 5 3) (JCPDS Card No. 53-61386). No difratograma da Fig. 2d observa-se um pico largo referente a quitosana, com amplitude máxima em $2\theta = 20,5^\circ$, indicando que há uma menor cristalinidade do CLCh/NP se comparado com os difratogramas das Figs. 2a e 2b. Devido a característica amorfa da CLCh/NP não é possível verificar com nitidez os picos referentes ao nitroprussiato que estão sobrepostos ao pico da quitosana a perda de cristalinidade indica que houve interação do nitroprussiato com os grupos funcionais da quitosana. A presença de substituintes na molécula da quitosana pode romper as pontes de hidrogênio intra e

intermoleculares e como resultado, a estrutura cristalina transforma-se parcialmente em amorfa (GAVALYAN, 2016).

3.1.2. Espectroscopia de absorção no Infravermelho

A Fig. 3 mostra os espectros de infravermelho (FTIR) para os adsorventes. No espectro da Fig. 3a observa-se bandas características da quitosana relatadas na literatura (GUTHA et al., 2017; MARQUES NETO et al., 2019). Na Fig. 3b, o espectro da quitosana reticulada com epiclorigrina (CLCh) apresenta uma maior definição da banda em 1030 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação C-O formado pela ligação da epiclorigrina com os grupos -OH da quitosana (TIRTOM *et al.*, 2012).

Figura 3. Espectros de infravermelho de (a) Quitosana (Ch), (b) Quitosana reticulada (CLCh), (c) Nitroprussiato (NP), (d) Esfera de quitosana impregnada com nitroprussiato (CLCh/NP-02), (e) Esferas CLCh/NP-02 com o Cr(VI) adsorvido.



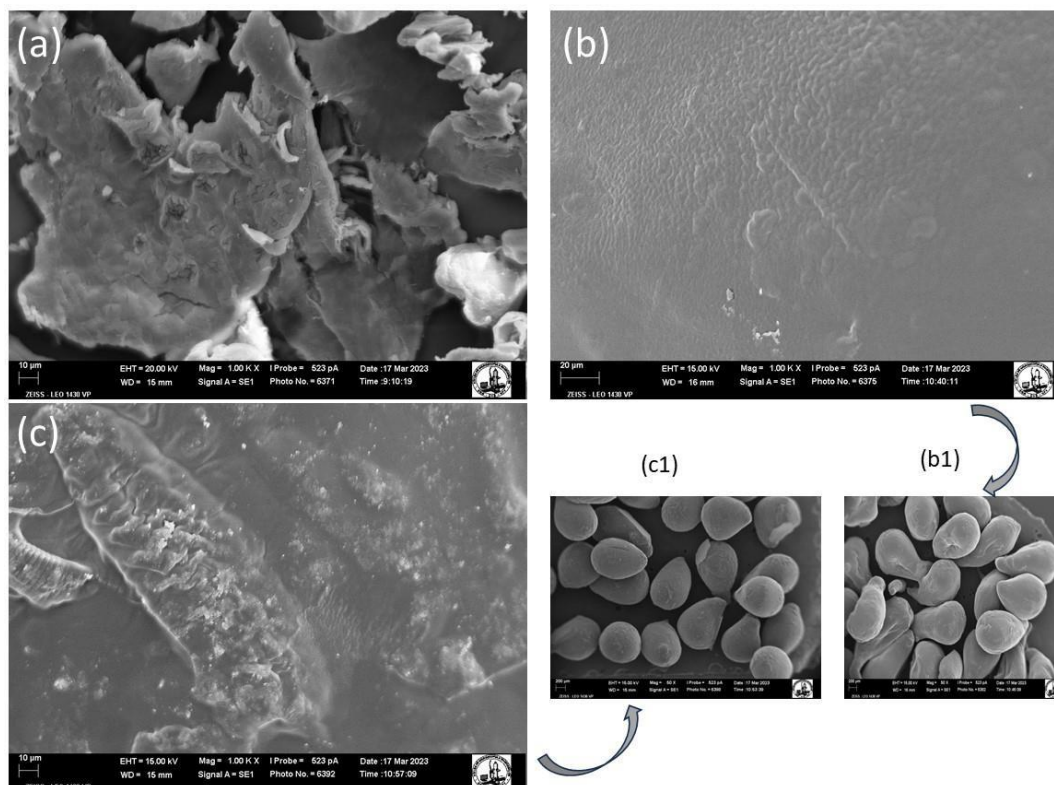
O espectro da Fig. 3c mostra as bandas características do nitroprussiato em 3626 e 3541 cm^{-1} referentes ao estiramento das ligações NO e OH. Em 2144 e 1940 cm^{-1} , estiramentos de CN e NO e em 1606 cm^{-1} deformação angular de OH. A banda em 662 cm^{-1} , é referente a deformação angular da ligação Fe-NO e em 527 e 454 cm^{-1} são referentes a estiramento e deformação angular da ligação Fe-CN (GORRA *et al.*, 2022). A Fig. 3d mostra o espectro da quitosana impregnada com nitroprussiato, neste espectro são observadas as principais bandas do nitroprussiato referentes aos grupos CN, NO, Fe-NO e Fe-CN. Observa-se neste espectro mudanças mais importantes na região de 1430 a 1650 cm^{-1} nas bandas referentes as vibrações de amida I, grupos amina protonados ($-\text{NH}_3^+$) e grupos amina livres ($-\text{NH}_2$). Em relação as bandas do nitroprussiato, nota-se uma diminuição de suas intensidades na CLCh/NP e um deslocamento das bandas de C-N e NO para 2127 e 1914 cm^{-1} , respectivamente. Estas mudanças no espectro da CLCh/NP sugerem que o NP faz ligações com as estruturas da quitosana através dos grupos ciano e nitrosil com os grupos aminos (MAURICIO-SÁNCHEZ *et al.*, 2018).

No espectro da CLCh/NP com o Cr (VI) adsorvido (Fig. 3e), são observadas mudanças notórias nas bandas referentes aos grupos ciano, nitrosil e amino, indicando que a adsorção do Cr (VI) ocorre por interação eletrostática nestes grupos do adsorvente.

3.1.3. Análise microscópica, elemental e textural

A Fig. 4 mostra as imagens MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) para os adsorventes. A Fig. 4a, mostra a imagem da quitosana pura onde são observadas algumas placas rugosas distribuídas ao longo da superfície. A imagem da quitosana reticulada (Fig. 4b) é a ampliação das esferas (Fig. 4b1), onde se observa uma superfície mais lisa que a quitosana pura, devido à reação de reticulação (IGBERASE; OSIFO, 2015).

Figura 4. SEM imagens da (a) Quitosana, (b) Quitosana reticulada CLCh ampliada 1000 vezes, (b1) CLCh esferas ampliadas 50 vezes, (c) CLCh/NP-02 ampliadas 1000 vezes, (c1) CLCh/NP-02 ampliadas 50 vezes.

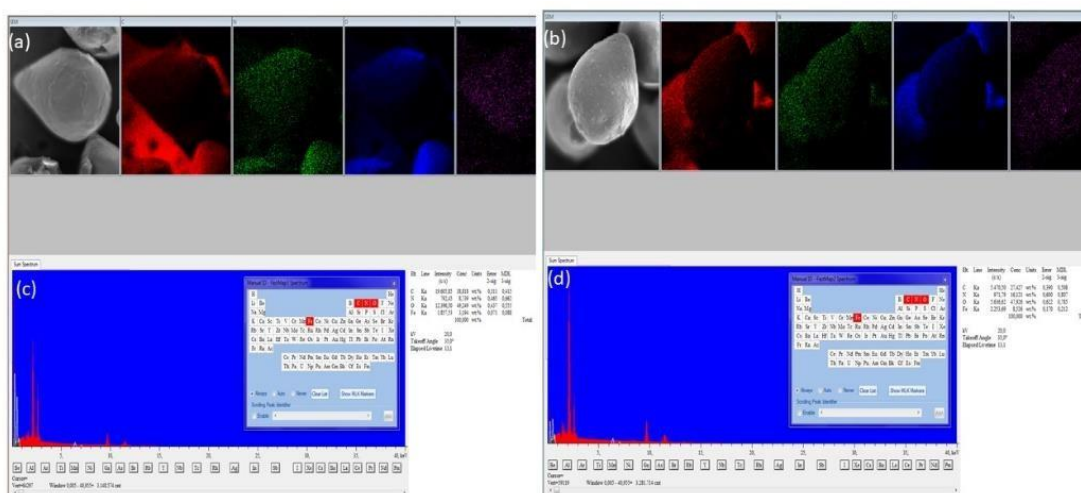


A reação de reticulação proporciona maior rigidez na estrutura do polímero, permitindo que possa ser empregado em meios ácidos e alcalinos mantendo sua estabilidade física e química. A Fig. 4c, mostra a ampliação da imagem da CLCh/NP-02 esferas (Fig. 4c1), onde se observa vários grânulos dispersos sobre a superfície que ocorrem pela presença no nitroprussiato na estrutura do material.

Foram realizadas as análises elementares de Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio, Enxofre e Ferro nas amostras de quitosana pura, reticulada e modificada com nitroprussiato, os resultados são apresentados na Tabela 1. A análise elementar de CHNS da quitosana pura apresentou valores de acordo com relatos da literatura. Após a reação de reticulação com epícloridrina verifica-se que os teores de wt.% de C, H e N diminuem devido a inserção de átomos de cloro terminais que fazem que a quantidade dos outros átomos sejam diluídas (AL-GHAMDI *et al.*, 2022). A inserção do nitroprussiato na quitosana reticulada promoveu um aumento na quantidade wt.% de nitrogênio devido à presença dos grupos ciano e nitrosil do complexo. A análise de ferro por Espectrometria de Absorção Atômica mostrou resultado de 0,0405 wt.% de Fe, que está consistente com a quantidade de nitroprussiato inicialmente

adicionada (0,2 wt.%), sendo encontrado proporcionalmente à quantidade de Fe, 0,19% de nitroprussiato. A Fig. 5 mostra as imagens de mapas obtidas pelo MEV e os espectros EDS. Podemos observar que os elementos Carbono, Nitrogênio, Oxigênio e Ferro encontram-se distribuídos de forma homogênea sobre a superfície do adsorvente (Fig. 5a e 5b).

Figura 5. Imagens de mapa de distribuição de elementos químicos: (a) Quitosana; (b) Quitosana complexada com nitroprussiato; Espectros EDS: (c) Quitosana; (d) Quitosana complexada com nitroprussiato.



A análise de EDS (Fig.5) nos fornece informações qualitativas sobre os principais elementos químicos contidos nos adsorventes. Comparando os resultados de EDS da quitosana reticulada (Fig. 5c) e das CLCh/NP-02 (Fig. 5d), observa-se que os teores de Nitrogênio e Ferro no CLCh/NP-02 aumentaram consideravelmente devido aos grupos ciano, nitrosil e o centro metálico Fe do nitroprussiato. Os resultados obtidos nas análises elementares mostram que o adsorvente CLCh/NP-02 foi sintetizado com sucesso pelo presente método.

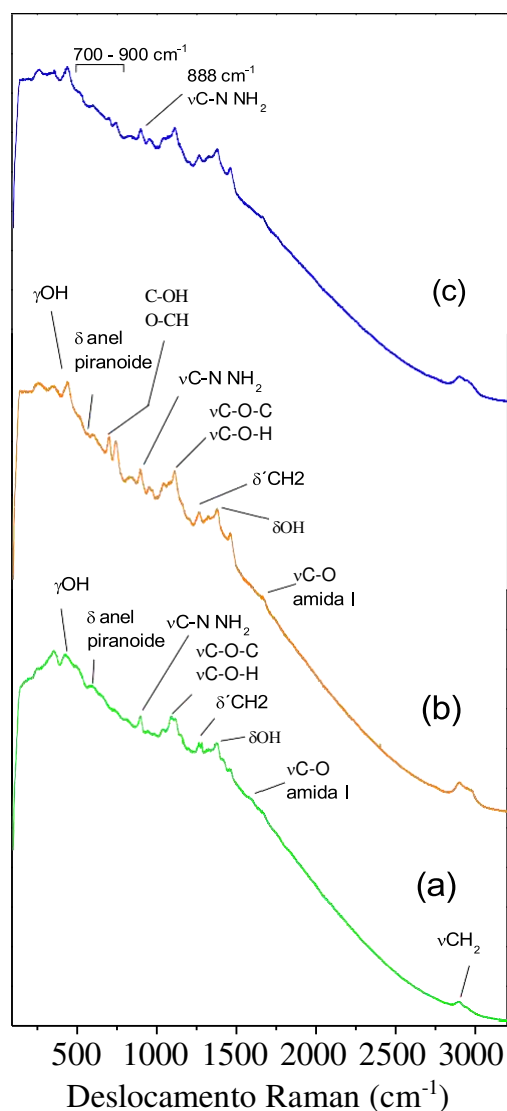
Tabela 1. Composição química dos adsorventes.

Adsorventes	Composição Química p/p %				
	C	H	N	Fe	Nitroprussiato
Quitosana	39,010	6,651	6,793	---	---
Quitosana reticulada	37,520	5,933	4,134	---	---
Esferas CLCh/NP-02	38,550	6,348	4,713	0,045	0,190

3.1.4. Espectroscopia Raman

A Fig. 6 mostra os espectros Raman para os adsorventes.

Figura 6. Espectros de Espalhamento Raman de (a) Quitosana (Ch), (b) Quitosana reticulada (CLCh), (c) Esferas de Quitosana impregnada com nitroprussiato (CLCh/NP).



O espectro da quitosana (Fig. 6a), apresenta bandas em 424 cm^{-1} referente a deformação angular fora do plano de $-\text{OH}$ e em 565 cm^{-1} deformação angular do anel piranosídico. As bandas em 904 e 1268 cm^{-1} são referentes ao estiramento da ligação C-N de grupos NH_2 e deformação angular simétrica fora do plano de CH_2 . Os estiramentos das ligações C-O-C e C-O-H ocorrem em 1084 cm^{-1} . Em 1379 cm^{-1} ocorre a banda de deformação por

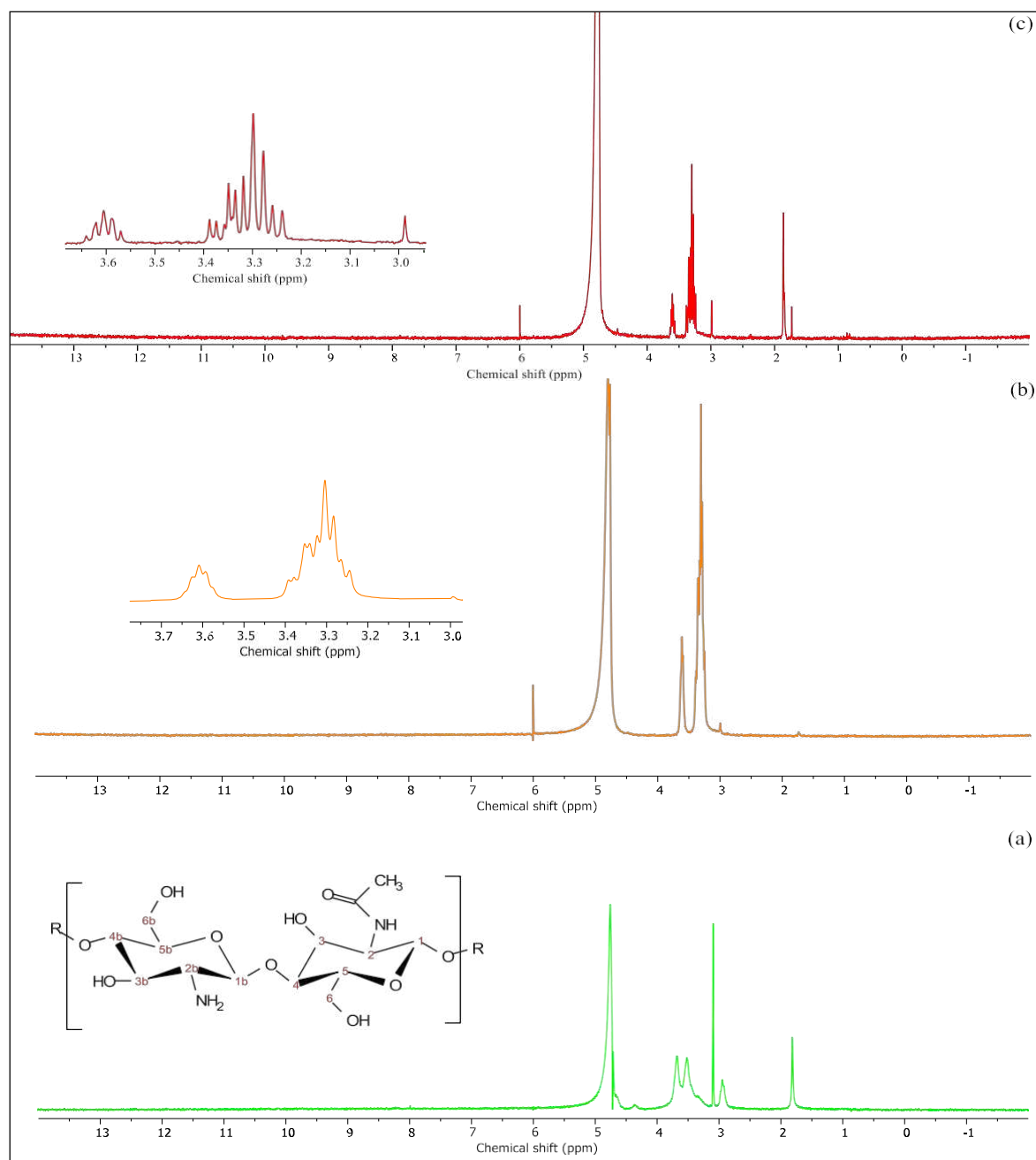
dobramento da ligação -OH e em 1587 e 2888 cm^{-1} as bandas de estiramentos de C-O de amida I e CH_2 , respectivamente. No espectro da quitosana reticulada, Fig. 6b observa-se um deslocamento da banda de deformação angular de -OH para 439 cm^{-1} devido as interações com a epícloridrina durante o processo de reticulação. Em 706 e 756 cm^{-1} , aparecem duas novas bandas que são características de deformação lateral dos grupos C-OH e O-CH (MROZEK; WEAVER, 2002), certamente originados pela molécula de epícloridrina que interliga as cadeias de quitosana pela reação com os grupos -OH. A banda de deformação angular do anel piranosídico apresenta menor intensidade pela maior rigidez estrutural proporcionada pela reticulação. A banda em 1084 cm^{-1} apresenta maior definição na CLCh devido a formação de novas ligações C-O formadas pela ligação da epícloridrina com os grupos -OH da quitosana. A intensidade da banda de estiramento de CH_2 na CLCh (2888 cm^{-1}) é aumentada pela inserção de novos grupos CH_2 provenientes da epícloridrina. No espectro da CLCh/NP-02 (Fig.6c) são apresentadas as bandas características da quitosana, entretanto nota-se algumas alterações no espectro entre 700 a 900 cm^{-1} devido as interações com o nitroprussiato.

As bandas da CLCh em 706 e 756 cm^{-1} não são observadas no espectro, isto indica que a ligação do nitroprussiato com a CLCh torna-se a estrutura formada pela reticulação mais rígida não permitindo a deformação lateral dos grupos C-OH e O-CH formados pela epícloridrina. A banda de estiramento C-N de NH_2 , foi deslocada de 904 cm^{-1} para 888 cm^{-1} pela interação com o nitroprussiato. Assim, a espectroscopia Raman mostrou informações importantes que indicam o sucesso da síntese do adsorvente CLCh/NP.

3.1.5. Espectroscopia de RMN H^1

A Fig. 7 mostra os espectros de H^1 NMR dos adsorventes. No espectro da quitosana pura (Fig. 7a), observa-se o pico em 1,80 ppm referente aos três átomos de hidrogênio metílicos do grupo N-acetil, em 2,93 ppm ocorre um pico referente ao hidrogênio de C2, e os picos sobrepostos de 3,3 a 4,0 ppm ocorrem devido aos hidrogênios dos carbonos C3 à C6 do anel glicopiranosose. O pico em 4,89 ppm é referente ao hidrogênio anomérico ligado C1 (PEREIRA; MUNIZ; HSIEH, 2015; ZAILANI *et al.*, 2021).

Figura 7. Espectros H^1 NMR (a) Quitosana, (b) Quitosana reticulada CLCh e (c) Esferas de CLCh/NP-02.



A Fig. 7b, mostra o espectro completo da quitosana reticulada com epícloridrina e a faixa expandida do espectro de 3 a 3,7 ppm. Neste espectro observa-se uma redução considerável dos picos referentes aos hidrogênios do grupo N-acetil e do hidrogênio ligado ao C2. Ocorrem também mudanças consideráveis na região de 2,9 a 4 ppm. A forte redução na intensidade dos picos dos hidrogênios H2 e N-acetil, deve-se ao deslocamento químico dos sinais referentes a estes pela interação eletrostática com os átomos de cloro residual

provenientes da epícloridrina. A reação de reticulação ocorre em pH 4,0, portanto os grupos aminos e grupos N-acetil ligados à C2 permanecem protonados, favorecendo a interação com os átomos de cloro, sendo estes resultados consistentes com aqueles obtidos na análise elementar de CHNS. O efeito retirador de elétrons proporcionado pelos átomos de cloro, promove o deslocamento dos sinais entre 3,2 a 3,7 ppm. O multiplete na região de 3,2 a 3,7 ppm ocorre devido aos picos característicos da epícloridrina sobrepostos com os picos dos hidrogênios ligados à C3-C6 da quitosana (GUTHA et al., 2017).

No espectro da esfera CLCh/NP-02, há diferenças importantes em relação ao espectro da Fig. 7b, onde observa-se novamente o pico de hidrogênios do grupo N-acetil e do hidrogênio de C2 com maior intensidade, e os picos referentes aos multipletos de 3,2 a 3,7 ppm apresentam-se com melhor definição. Isto pode ocorrer pela ligação do nitroprussiato com os átomos de nitrogênio dos grupos amino e N-acetil, que desloca os átomos de cloro residual.

3.1.6. Estudo de adsorção por diferentes materiais

A Fig. 8 mostra os resultados da remoção de Cr(VI) por diversos adsorventes com nitroprussiato e quitosana. Na Fig. 8, observa-se que a quitosana pura apresentou uma eficiência de 49,7% de remoção de Cr(VI). A adição de NP à quitosana para a formação das esferas CLCh/NP-02, contribui para a remoção de Cr(VI). A adsorção de Cr(VI) varia de 53,9% com a CLCh/NP-5 (5% de NP) para 96,1% com a CLCh/NP-02 (0,2% de NP). Em quantidades menores que 0,2% de NP a eficiência de adsorção diminui, variando para 86,0% com 0,005% de NP. O aumento da eficiência de adsorção está relacionado aos grupos ciano do nitroprussiato. Os complexos que apresentam esses grupos como o azul da Prússia e seus análogos como o nitroprussiato, possuem em suas estruturas cavidades zeolíticas que permitem inserir diversas espécies catiônicas como por exemplo os íons H_3O^+ (LÓPEZ; ORTEGA; REGUERA, 2022; RIBEIRO *et al.*, 2002). Os experimentos de adsorção de Cr(VI) foram realizados em meio ácido (pH = 4), nesta condição a presença dos íons H_3O^+ torna os grupos amino e ciano do CLCh/NP-02 carregados positivamente (Figure 9), possibilitando a adsorção dos íons $HCrO_4^-$ e $Cr_2O_7^{2-}$ por atração eletrostática.

Figura 8. Eficiência de remoção de Cr(VI) por diversos materiais, variando a quantidade de NP adicionado à quitosana. Condições: $C_0 = 100 \text{ mg/L}$, dose = 2 g L^{-1} , time = 180 min e pH = 4.0.

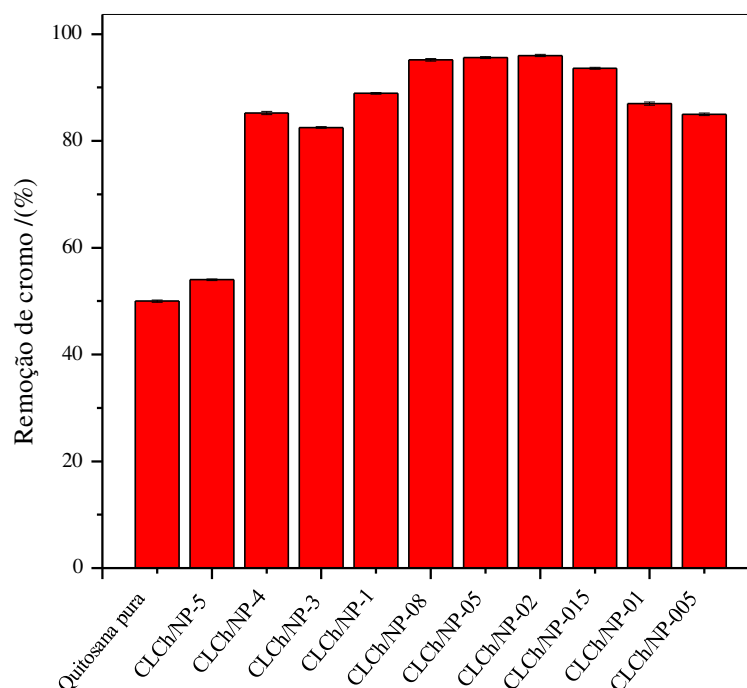
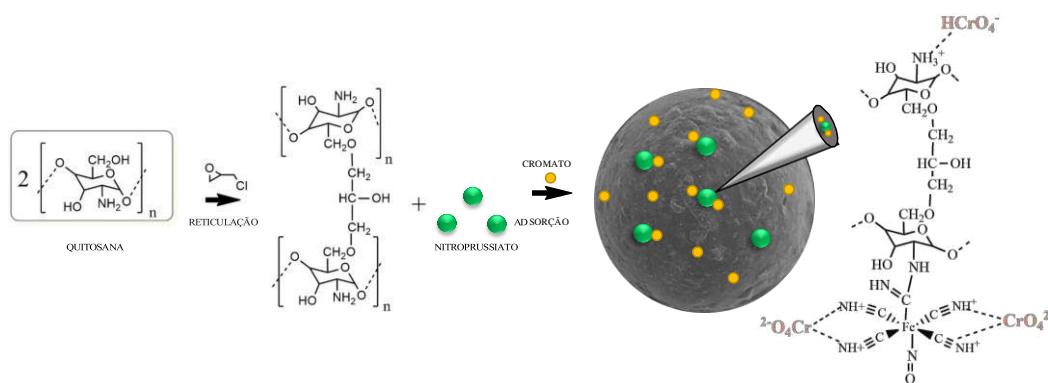


Figura 9. Esquema de adsorção de Cr(VI) pelas esferas CLCh/NP-02.



3.1.7. Efeito do pH

A Fig. 10 mostra os resultados da adsorção de Cr(VI) pelas esferas de CLCh/NP-02 com a variação do pH das soluções aquosas. A remoção de Cr(VI) foi de 89 a 75% na faixa de pH 2,0 a 10,0, respectivamente. A maior quantidade removida de Cr(VI) foi obtida entre os pHs 3,0 a 5,0 (Fig. 10a).

A quitosana pura tem um ponto de carga zero (pH_{ZPC}) em pH 6,3 e 99% de grupos amina são protonados em pH 4,3 (Marques Neto et al., 2013; Udaybhaskar et al., 1990). As esferas CLCh/NP-02 possuem um $\text{pH}_{\text{ZPC}} = 4,2$ (Fig. 10b), em $\text{pH} < \text{pH}_{\text{ZPC}}$ sua superfície apresenta-se carregada positivamente devido aos grupos amino da quitosana e as cargas positivas retidas nos grupos ciano do nitroprussiato, isto favorece a interação com o HCrO_4^{2-} e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ aniônicos formados na solução entre os pH s de 1,0 e 6,5 [Eqs. (3) a (8)].

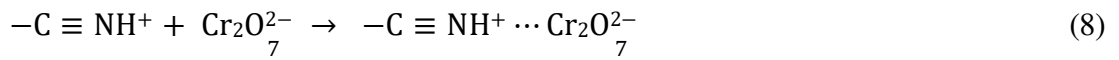
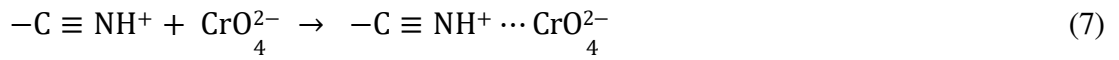
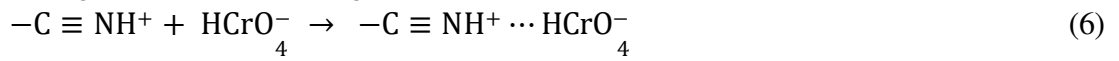
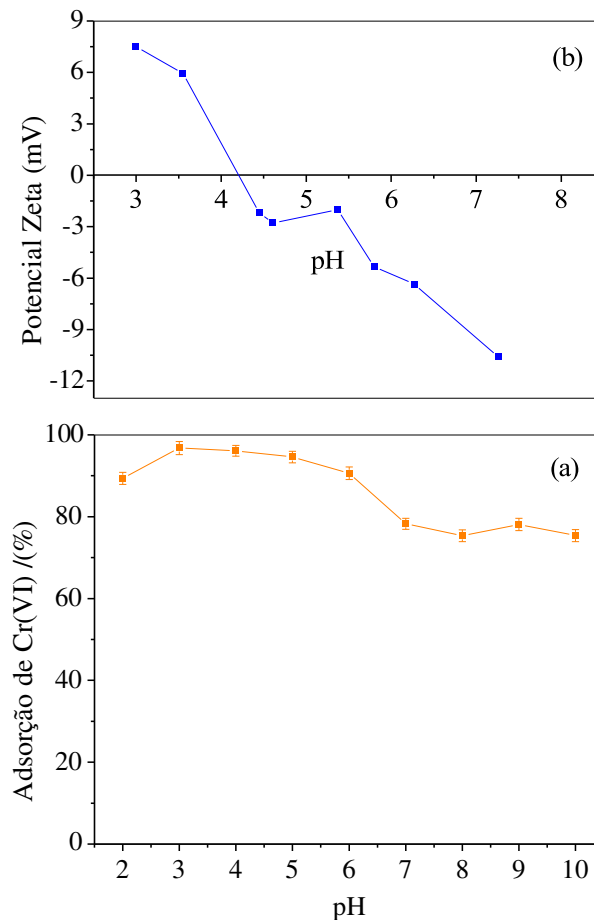


Figura 10. (a) Influência do pH na adsorção de Cr(VI) . Condições: $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$, dose = $2,0 \text{ g L}^{-1}$ e time = 180 min, (b) Medidas de potencial Zeta para as esferas CLCh/NP-02.



Em $\text{pH} > \text{pH}_{\text{ZPC}}$ a predominância de cargas negativas diminui a interação das espécies $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ e CrO_4^{2-} com a superfície da CLCh/NP-02. No entanto, foi observado que a adsorção de Cr (VI) ainda ocorre acima do pH_{ZPC} ($\text{pH}_{\text{ZPC}} = 4.2$), sendo a adsorção de 90% e 75% em pH 6,0 e 10,0, respectivamente.

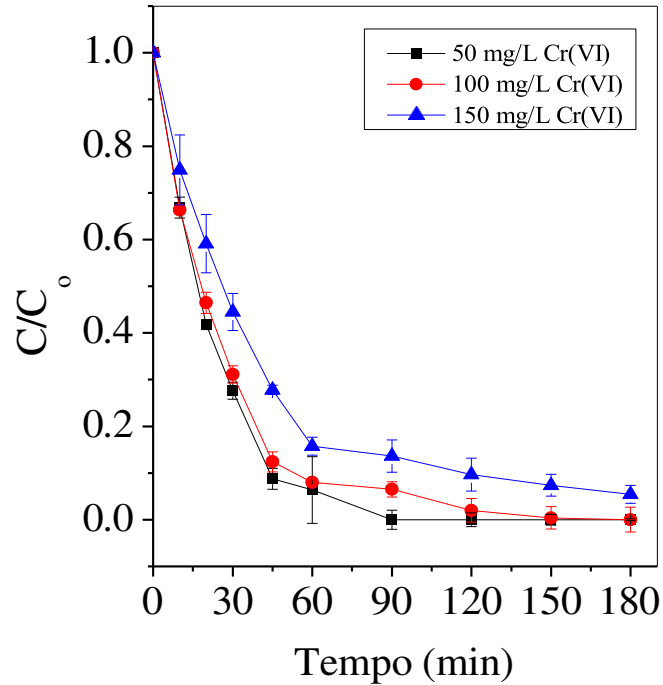
A eficiência de remoção ainda permanece acima o pH_{ZPC} principalmente devido a afinidade dos íons Cr (VI) pelos íons férrico presentes no nitroprussiato. É relatado na literatura que outros adsorventes contendo ferro na sua estrutura apresentam boa eficiência de adsorção de Cr (VI) mesmo em $\text{pH} > \text{pH}_{\text{ZPC}}$ (Hu et al., 2005; Marques Neto et al., 2019; Tang et al., 2014). Além disso o $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$ presente na solução em $\text{pH} > 6,0$ pode realizar ligação de hidrogênio com os grupos hidroxílicos presentes na estrutura do CLCh/NP-02, o que contribui para manter a eficiência de adsorção (ERÇAĞ *et al.*, 2022). Assim, a fim de obter a melhor eficiência de remoção, os estudos posteriores de adsorção de Cr (VI) com esferas de CLCh/NP-02 foram conduzidos em pH 4,0.

3.1.8. Efeito do tempo de contato e da concentração inicial

A Fig. 11 mostra os resultados do tempo de equilíbrio de adsorção variando a concentração de Cr(VI). Observa-se na Fig. 11 que a cinética de adsorção inicial é muito rápida, atingindo em 60 min uma remoção de 95, 90 e 85% de Cr(VI) para as concentrações iniciais de 50, 100 e 150 mg/L, respectivamente.

O equilíbrio de adsorção foi alcançado para as concentrações de 50, 100 e 150 mg L⁻¹ em 90, 120 e 150 min, respectivamente. A maior velocidade da adsorção nos momentos iniciais, deve-se ao maior número de sítios de adsorção disponíveis, e com o tempo há uma ocupação gradativa desses sítios, retardando o processo. Com o aumento da concentração inicial de Cr(VI) observa-se o crescimento do tempo de equilíbrio de adsorção. Em menores concentrações os sítios superficiais são rapidamente ocupados e assim o equilíbrio é atingido. Com o aumento da concentração inicial, ocorre a ocupação dos sítios superficiais e em seguida, o processo de adsorção continua por meio da difusão através dos poros do adsorvente, sendo esta etapa mais lenta.

Figura 11. Adsorção em função do tempo de contato: Soluções de Cr(VI) de 50, 100 e 150 mg L⁻¹. Condições experimentais: dose = 2,0 g L⁻¹, tempo = 180 min e pH = 4,0.



3.1.9. Cinética de adsorção

A cinética de adsorção de Cr(VI) pelas esferas CLCh/NP-02 foi avaliada utilizando os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula representados pelas equações (9)-(11), respectivamente (Kekes et al., 2021).

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log}q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (9)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e} t + \frac{1}{q_e^2 k_2} \quad (10)$$

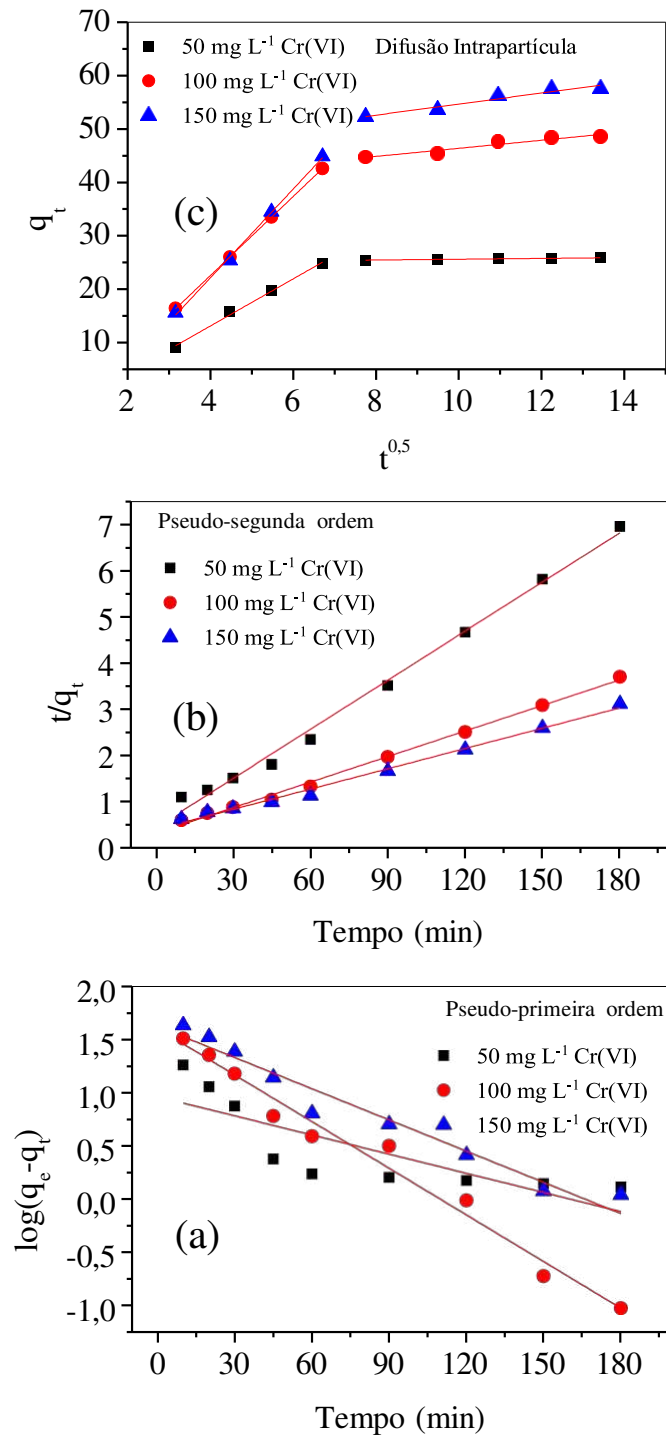
Onde q_t e q_e (mg/g) são as quantidades de adsorvato por unidade de massa no tempo t e no equilíbrio, respectivamente, k_1 (min⁻¹) é a constante de taxa de adsorção de primeira ordem e k_2 é a constante de taxa de adsorção de segunda ordem (g/mg.min).

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (11)$$

Onde k_i é a constante de difusão intrapartícula (mg/g.min^{1/2}) e C é a constante de adsorção. Os gráficos obtidos pela aplicação dos modelos cinéticos são mostrados na Figura

12, onde pode-se observar uma boa correlação dos dados experimentais pela aplicação dos modelos de pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula.

Figura 12. Regressões lineares dos modelos cinéticos: (a) Pseudo-primeira ordem, (b) Pseudo-segunda ordem, (c) Difusão intrapartícula. Condições experimentais: dose = 2,0 g L⁻¹, tempo = 180 min e pH = 4,0.



O modelo de pseudo-segunda ordem apresentou o melhor ajuste para a cinética de adsorção de Cr(VI) com coeficiente de correlação de 0,99 (Tabela 2). Além disso, os valores q_e teóricos obtidos pelo modelo estão próximos dos valores experimentais. Esses resultados indicam que a adsorção de Cr(VI) pelas esferas de CLCh/NP-02 segue uma cinética de pseudo-segunda ordem e o processo de adsorção de Cr(VI) pelas CLCh/NP-02 é a quimiossorção (SAROJINI *et al.*, 2023). Observa-se também que o aumento da concentração inicial de Cr(VI) promoveu o aumento da quantidade adsorvida por grama de adsorvente (Tabela 2). Com o aumento da concentração inicial, maior é a força motriz que impulsiona a transferência de íons da solução para a superfície do adsorvente (VAKILI *et al.*, 2018). O modelo de difusão intrapartícula apresentou duas regiões de ajuste linear para a adsorção do Cr(VI), indicando que o processo ocorre em mais de uma etapa. Inicialmente a adsorção é mais rápida devido a maior quantidade de sítios superficiais disponíveis, como pode ser observado pelos valores das constantes cinéticas (Tabela 2). Na segunda etapa, os sítios superficiais são progressivamente ocupados pelo Cr(VI), com menor quantidade de sítios superficiais disponíveis, a taxa de adsorção diminui e a adsorção torna-se mais lenta. Nesta etapa ocorre a adsorção intrapartícula, pelo interior dos poros do adsorvente (YANG *et al.*, 2014).

Tabela 2. Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula do Cr(VI), adsorção em diferentes concentrações iniciais.

C ₀ (mg/L)	Modelo Cinético e Parâmetros ^a											
	Pseudo-primeira ordem				Pseudo-segunda ordem				Difusão intrapartícula			
	k ₁ (min ⁻¹)	q _e calc. (mg/g)	q _e exp. (mg/g)	R ²	k ₂ (g/mg.min)	q _e calc. (mg/g)	q _e exp. (mg/g)	R ²	k _i (mg/g. min ^{1/2})	R ²	k _{ii} (mg/g. min ^{1/2})	R ²
50	0,14	9,20	27,18	0,62	2,75 x 10 ⁻³	28,27	27,18	0,99	4,41	0,99	0,07	0,99
100	0,034	40,29	50,10	0,97	1,02 x 10 ⁻³	54,32	50,10	0,99	7,40	0,99	0,75	0,95
150	0,023	42,07	70,42	0,95	5,20 x 10 ⁻³	68,45	70,42	0,99	8,30	0,99	1,04	0,96

^aCondições: dose = 2,0 g/L, time = 180 min e pH = 4,0.

3.1.10. Isotermas e termodinâmica de adsorção

Os experimentos para determinação das isotermas de adsorção foram realizados nas temperaturas de 25, 30, 35 e 40 °C e os modelos de Langmuir e Freundlich ajustados aos dados obtidos [Eq. (12) e (13)] (WANG *et al.*, 2022).

$$q_e = \frac{k_L \cdot C_e \cdot q_{\max}}{1 + k_L \cdot C_e} \quad (12)$$

$$q_e = k_f \cdot C_e^{1/n} \quad (13)$$

Onde q_e é a concentração do adsorvente (mg g^{-1}), q_{\max} é a quantidade máxima de adsorção (mg g^{-1}), k_L é o equilíbrio constante de adsorção e C_e é a concentração de equilíbrio (mg L^{-1}). k_f é a constante de Freundlich que é um parâmetro de afinidade e $1/n$ é um indicador de adsorção que depende do grau de heterogeneidade do sistema. As características da adsorção processo entre um adsorvato e um adsorvente pode ser expresso em termos de uma constante adimensional, ou fator de separação (R_L), expressa pela Eq. (14):

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L \cdot C_e} \quad (14)$$

Para valores de $1 < R_L < 0$ a adsorção é favorável, para $R_L > 1$ a adsorção é desfavorável, $R_L = 0$ indica adsorção irreversível e $R_L = 1$ indica adsorção linear (KARA *et al.*, 2015). O modelo de isoterma de Langmuir apresentou o melhor ajuste como pode ser verificado pela Figura 13. Os parâmetros do modelo de Langmuir são apresentados na Tabela 3 onde pode-se verificar uma boa correlação dos dados com $R^2 > 0,990$ para adsorção de Cr(VI).

Foi realizado o cálculo utilizando o modelo de Freundlich (Figura 14), entretanto como verificado pelos parâmetros apresentados na Tabela 3, o ajuste dos dados a este modelo apresentou uma correlação menor que o modelo de Langmuir, com $R^2 < 0,93$. As esferas CLCh/NP-02 apresentam boa capacidade de adsorção de Cr(VI), removendo $64,88 \text{ mg g}^{-1}$ a 25 °C e aumentando com a temperatura até $70,69 \text{ mg g}^{-1}$ a 40 °C. Os resultados indicam que a adsorção de Cr(VI) pelas esferas CLCh/NP-02 é um fenômeno endotérmico ($\Delta H^0 > 0$) e os valores de R_L calculados (Tabela 3) indicam que a adsorção é favorável.

Figura 13. Regressões obtidas pela aplicação do modelo de Langmuir aos dados de adsorção pela variação de temperatura do sistema: (a) 25 °C, (b) 30 °C, (c) 35 °C, (d) 40 °C. Condições experimentais: dose = 2,0 g L⁻¹, tempo = 180 min e pH = 4,0.

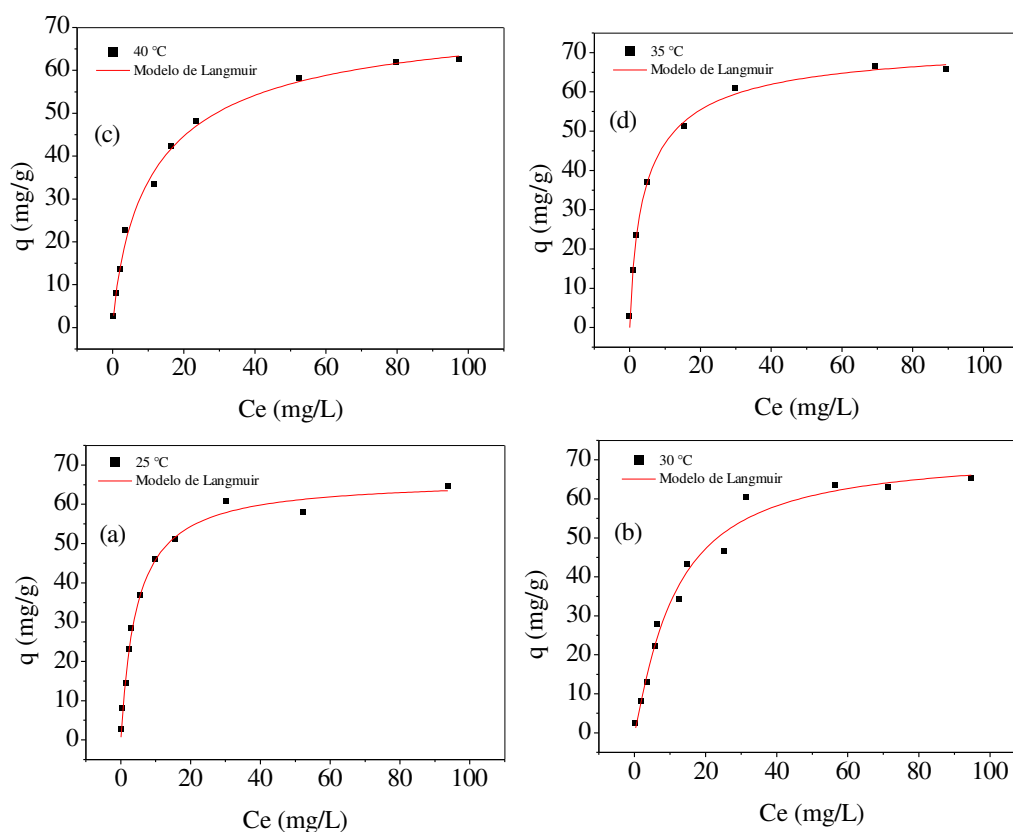
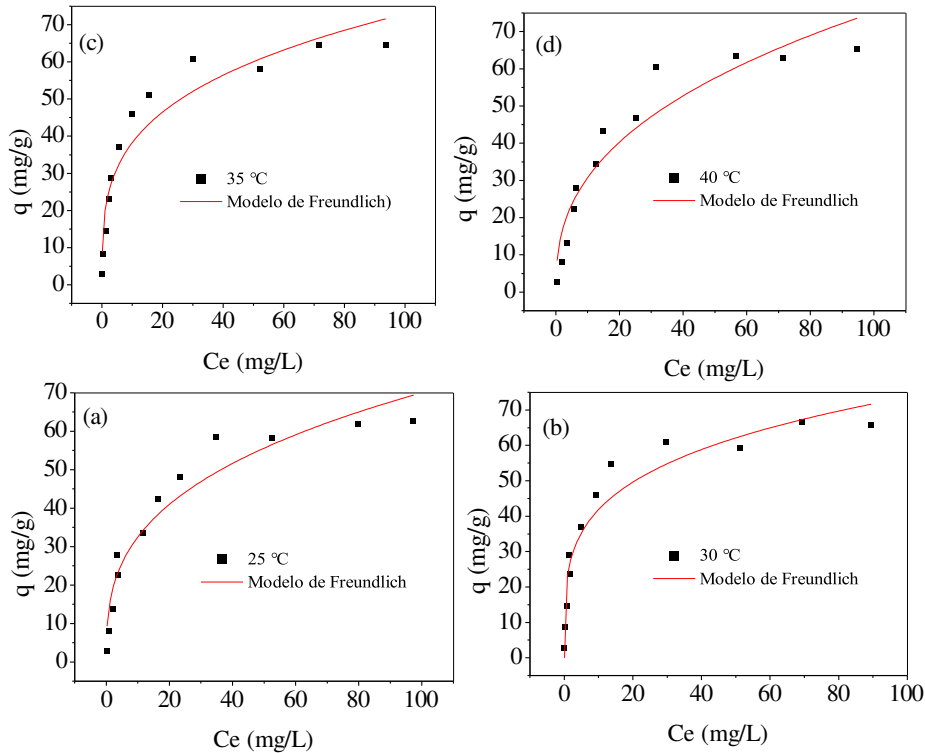


Tabela 3. Parâmetros de isoterma de adsorção obtidos por Langmuir e Freundlich usando Cr (VI) e CLCh/NP-02 esferas.

Temperatura °C	Modelo Langmuir				Modelo Freundlich			
	K_L (L mg ⁻¹)	q_{max} (mg g ⁻¹)	R_L	R^2	n	1/n	K_f	R^2
25	0,13	64,88	0,0425	0,99	3,01	0,33	15,15	0,93
30	0,17	66,86	0,0128	0,97	4,09	0,24	23,87	0,93
35	0,22	67,01	0,0198	0,99	3,57	0,28	20,11	0,91
40	0,24	70,69	0,0189	0,98	3,68	0,27	21,36	0,92

^aCondições: dose = 2,0 g L⁻¹, time = 180 min e pH = 4,0.

Figura 14. Regressões obtidas pela aplicação do modelo de Freundlich aos dados de adsorção pela variação de temperatura do sistema: (a) 25 °C, (b) 30 °C, (c) 35 °C, (d) 40 °C. Condições experimentais: dose = 2,0 g L⁻¹, tempo = 180 min e pH = 4,0.



Os valores de RL determinados em outros trabalhos que utilizam compósitos à base de quitosana para a adsorção de Cr(VI), apresentam valores de RL próximos aos obtidos no presente estudo, indicando um processo de adsorção favorável (HABIBA *et al.*, 2017; LIU, XIAOQI *et al.*, 2022). Na Tabela 4 observa-se que as esferas CLCh/NP-02, quando comparadas com outros materiais compósitos, apresentam desempenho satisfatório na remoção de Cr(VI). Os parâmetros termodinâmicos (Tabela 5) foram calculados de acordo com a equação de Van't Hoff [Eqs. (15) e (16)] (Gutha *et al.*, 2017).

$$\ln k_L = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (15)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (16)$$

Onde R é a constante do gás (8,314 Jmol⁻¹K⁻¹) e T é a temperatura absoluta (K). Os valores de ΔH^0 e ΔS^0 são calculados pela inclinação e o intercepte, respectivamente, plotando-se o gráfico de $\ln K_L$ versus $1/T$.

Os valores de energia livre de Gibbs foram calculados substituindo os valores de ΔH^0 e ΔS^0 na Eq. (16). A energia livre de Gibbs diminui com o aumento da temperatura

Tabela 4. Adsorção do Cr (III) e Cr(VI) por diversos adsorventes.

Adsorventes	Condições experimentais				Referências
	Dosagem (g L ⁻¹)	Temperatura (°C)	Concentração (mg L ⁻¹)	Qmax (mg g ⁻¹)	
MnO ₂ /CS	0,3	30	80	61,56	(DINH <i>et al.</i> , 2020)
CTS-Cin	5,0	R.T.*	50	61,35	(KHALIL <i>et al.</i> , 2020)
Fe ₃ O ₄ @CTS- Nap	3,0	R.T*	50	57,14	(KHALIL <i>et al.</i> , 2021)
Fe/CSCC	1,0	25	25	64,49	(LIU, YUNQUAN <i>et al.</i> , 2023)
IMPSF/DACS	1,0	28	120	56,72	(ZHANG, XIAOJIE <i>et al.</i> , 2023)
ZMC-MAH- TEPA	1,0	30	50	50,75	(LIU, XIAOQI <i>et al.</i> , 2022)
CLCh/NP-02	2,0	25	100	64,88	Este estudo

*Temperatura ambiente.

Tabela 5. Parâmetros termodinâmicos da adsorção do Cr (VI) nas esferas CLCh/NP-02.

Adsorvente	Temperatura/K	ΔG^0 kJ mol ⁻¹	ΔH^0 kJ mol ⁻¹	ΔS^0 J/mol K
	298	-22,23		
CLCh/NP-02	303	-23,14	32,02	182,04
	308	-24,05		
	313	-24,96		

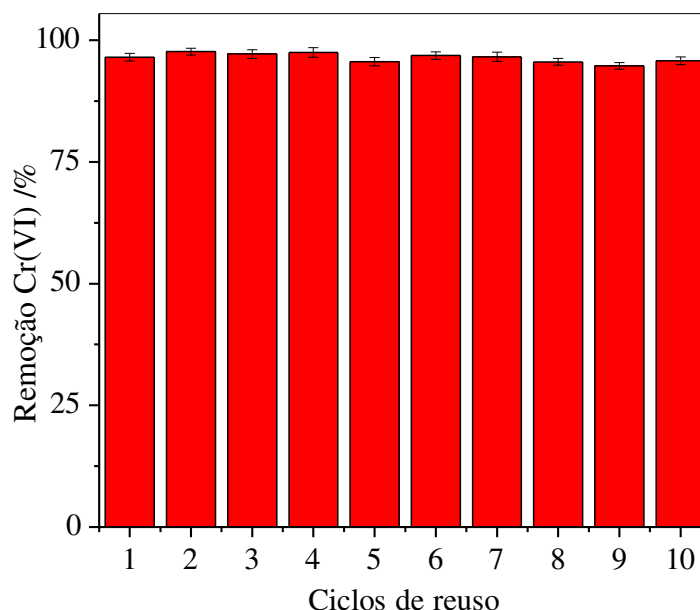
(Tabela 5), o fato do valor da energia ser negativa, indica que o processo da adsorção de Cr(VI) pelas esferas CLCh/NP-02 é espontâneo. Os valores de ΔH^0 e ΔS^0 são positivos (Tabela 5), sugerindo que o processo de adsorção de Cr(VI) é endotérmico e apresenta um aumento da aleatoriedade na interface sólido-solução durante a adsorção dos íons Cr(VI) nos sítios ativos do CLCh/NP-02 (Gutha et al., 2017).

3.2. Aplicação das esferas CLCh/NP-02 na remoção de metais de efluentes industriais

Para efeitos de aplicação prática e viabilidade econômica do processo de adsorção, é essencial avaliar a reutilização e regeneração do adsorvente. A Fig. 15 mostra os resultados do reuso das esferas CLCh/NP-02 por 10 ciclos consecutivos. A eficiência de adsorção de Cr(VI) permanece estável até o último ciclo de reutilização do material, variando de 96,5% (96,5 mg L⁻¹) do primeiro ciclo a 95,7% (95,7 mg L⁻¹) no décimo ciclo.

O efluente de galvanoplastia gerado na lavagem de peças, apresenta uma concentração de Cr(VI) de aproximadamente 100 mg L⁻¹. Portanto, verificou-se que até o décimo ciclo de reutilização o adsorvente pode ser usado de forma eficiente para o tratamento de efluentes finais das indústrias de galvanoplastia. Depois de avaliar as condições ideais de adsorção de Cr(VI), as esferas CLCh/NP-02 foram aplicadas à uma amostra de efluente real de galvanoplastia. O efluente foi diluído 189 vezes para que a concentração de Cr(VI) fosse próxima a 100 mg L⁻¹, sendo este o valor usado em todos os estudos de adsorção. A Tabela 6 mostra que as esferas CLCh/NP-02 foram eficientes para a remoção de Cr(VI) do efluente, onde foi obtida uma remoção de 95%.

Figura 15. Desempenho das esferas CLCh/NP-02 para 10 ciclos de adsorção/dessorção de Cr(VI). $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$, dose = $2,0 \text{ g L}^{-1}$, tempo = 180 min, pH = 4,0.



As esferas CLCh/NP-02 que foram submetidas a 10 ciclos de reuso, foram novamente aplicadas à amostra de efluente, onde proporcionaram uma eficiência de remoção de Cr(VI) de 95%, mantendo o desempenho próximo ao da primeira aplicação do adsorvente. Após o reuso por 10 vezes consecutivas, observou-se que as esferas de CLCh/NP-02 permanecem com a sua capacidade adsorptiva inalterada, mesmo quando aplicada a uma amostra de efluente. Portanto o adsorvente mostrou-se adequado e promissor para ser aplicado na remoção de Cr(VI) de efluente de galvanoplastia.

Tabela 6. Cr(VI) removido em efluente não tratado, não tratado e diluído e tratado diluído.

Adsorvente	Concentração do Cr(VI) mg/L		
	Efluente não tratado	Efluente não tratado diluído	Efluente diluído após tratamento
CLCh/NP-02	20.489,49	100,8	4,03
*CLCh/NP-02 _(reusado)	---	---	5,04

* Aplicado ao efluente após 10 ciclos de reuso.

4. CONCLUSÕES

As esferas CLCh/NP-02 mostraram-se eficientes no processo de remoção de Cr(VI). As espécies aniônicas de Cr(VI) da solução aquosa são retidas por adsorção nos grupos amino e ciano contidos na superfície do compósito adsorvente. Assim, as esferas CLCh/NP-02 quando utilizadas na remoção de Cr(VI) de uma solução de 100 mg L⁻¹ em pH 4, proporcionaram uma remoção de 97% de Cr(VI), após 120 min. O estudo de reuso mostrou que o compósito adsorvente pode ser facilmente regenerado com solução de hidróxido de sódio 0,1 mol L⁻¹, onde após dez ciclos consecutivos foi obtido um rendimento de 95% de remoção de Cr(VI). A capacidade máxima de adsorção de Cr(VI) pelas esferas CLCh/NP-02 estimada pelo modelo de Langmuir foi de 64,88 mg g⁻¹. As esferas CLCh/NP-02 podem ser removidos facilmente de solução aquosa por separação mecânica, o que as torna economicamente viáveis em aplicações práticas. Os resultados também foram satisfatórios quando as esferas CLCh/NP-02 foram empregadas na remoção de Cr(VI) do efluente de galvanoplastia. A utilização de esferas CLCh/NP-02 em efluente real de galvanoplastia apresentou boa eficiência com remoção de 95% de Cr(VI), mesmo após o reuso por 10 ciclos consecutivos.

5. PERSPECTIVAS FUTURAS

Novas pesquisas podem ser desenvolvidas com base nos estudos realizados neste trabalho:

- Utilização do adsorvente CLCh/NP-02 para remoção de ânions inorgânicos como sulfato, fosfato e arsenato;
- Aplicação do CLCh/NP-02 na adsorção de poluentes emergentes como antibióticos e hormônios;
- Utilizar o adsorvente CLCh/NP-02 na construção de filtros em sistema de leito fixo, para a remoção de poluentes de efluentes e tratamento de água para o consumo;
- Realizar modificações estruturais do adsorvente CLCh/NP-02 com semicondutores como TiO₂ e ZnO para a produção de fotocatalisadores que podem ser aplicados na degradação de poluentes orgânicos;
- Modificar o adsorvente CLCh/NP-02 com moléculas orgânicas como por exemplo surfactantes para aplicação na remoção de corantes, pesticidas e herbicidas;

- Propor estudos e avaliação do uso do CLCh/NP-02 em escala industrial no tratamento de efluentes reais.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-GHAMDI, A. A. *et al.* Mechanistic studies of uranyl interaction with functionalized mesoporous chitosan-superparamagnetic nanocomposites for selective sorption: Characterization and sorption performance. *Materials Today Communications*, v. 33, p. 104536, dez. 2022.

ALJAMALI, N. M.; OBAID ALFATLAWI, I. Physical and Chemical Adsorption and its Applications. *International Journal of Thermodynamics and Chemical Kinetics*, v. 7, n. 2, 2021. Disponível em: <<http://chemical.journalspub.info/index.php?journal=JTCK&page=index>>.

ALP, F. N. *et al.* Rare earth element scandium mitigates the chromium toxicity in Lemna minor by regulating photosynthetic performance, hormonal balance and antioxidant machinery. *Environmental Pollution*, v. 316, 1 jan. 2023.

BAYAZIT, Ş. S.; KERKEZ, Ö. Hexavalent chromium adsorption on superparamagnetic multi-wall carbon nanotubes and activated carbon composites. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 92, n. 11, p. 2725–2733, 2014.

BHARDWAJ, N.; KUNDU, S. C. *Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. Biotechnology Advances*. [S.l.: s.n.], maio 2010

BORGES, G. A. *et al.* Adsorption of organic and inorganic arsenic from aqueous solutions using MgAl-LDH with incorporated nitroprusside. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 575, p. 194–205, 1 set. 2020.

CAO, Y. *et al.* Investigation into adsorption characteristics and mechanism of atrazine on nano-MgO modified fallen leaf biochar. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 9, n. 4, 1 ago. 2021.

COSTA, J. M.; COSTA, J. G. dos R. Da; ALMEIDA NETO, A. F. De. *Techniques of nickel(II) removal from electroplating industry wastewater: Overview and trends. Journal of Water Process Engineering*. [S.l.]: Elsevier Ltd., 1 abr. 2022

DINH, V. P. *et al.* Chitosan-MnO₂ nanocomposite for effective removal of Cr (VI) from aqueous solution. *Chemosphere*, v. 257, 1 out. 2020.

DU, J. *et al.* Complete recycling of valuable metals from electroplating sludge: Green and selective recovery of chromium. *Chemical Engineering Journal*, v. 467, 1 jul. 2023.

ERÇAĞ, E. *et al.* Cr(VI) adsorption on binary and ternary composites of raw cocoa shell with magnetic nanoparticle and Prussian blue. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, v. 17, 1 maio 2022.

GAVALYAN, V. B. Synthesis and characterization of new chitosan-based Schiff base compounds. *Carbohydrate Polymers*, v. 145, p. 37–47, 10 jul. 2016.

GIL, D. M. *et al.* Lead nitroprusside: A new precursor for the synthesis of the multiferroic $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, an anion-deficient perovskite. *Materials Chemistry and Physics*, v. 141, n. 1, p. 355–361, 15 ago. 2013.

GORRA, M. *et al.* Composites based on nitroprusside cyano-bridged coordination polymer particles and chitosan for NO delivery. *New Journal of Chemistry*, 2022.

GUO, X. *et al.* Stabilization mechanism of hexavalent chromium ions in portland cement-based materials. *Case Studies in Construction Materials*, v. 20, 1 jul. 2024.

GUTHA, Y. *et al.* Magnetic-epichlorohydrin crosslinked chitosan Schiff's base (m-ECCSB) as a novel adsorbent for the removal of Cu(II) ions from aqueous environment. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 97, p. 85–98, 1 abr. 2017.

HABIBA, U. *et al.* Effect of deacetylation on property of electrospun chitosan/PVA nanofibrous membrane and removal of methyl orange, Fe(III) and Cr(VI) ions. *Carbohydrate Polymers*, v. 177, p. 32–39, 1 dez. 2017.

HU, J.; CHEN, G.; LO, I. M. C. Removal and recovery of Cr(VI) from wastewater by maghemite nanoparticles. *Water Research*, v. 39, n. 18, p. 4528–4536, 2005.

IGBERASE, E.; OSIFO, P. Equilibrium, kinetic, thermodynamic and desorption studies of cadmium and lead by polyaniline grafted cross-linked chitosan beads from aqueous solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 26, p. 340–347, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2014.12.007>>.

JUNG, C. *et al.* Hexavalent chromium removal by various adsorbents: Powdered activated carbon, chitosan, and single / multi-walled carbon nanotubes. *Separation and Purification Technology*, v. 106, p. 63–71, 2013.

KARA, A. *et al.* Magnetic vinylphenyl boronic acid microparticles for Cr(VI) adsorption: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials*, v. 286, p. 612–623, 2015.

KEKES, T.; KOLLIPOULOS, G.; TZIA, C. Hexavalent chromium adsorption onto crosslinked chitosan and chitosan/ β -cyclodextrin beads: Novel materials for water decontamination. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 9, n. 4, 1 ago. 2021.

KESHVARDOOSTCHOKAMI, M. *et al.* A review on the use of chitosan and chitosan derivatives as the bio-adsorbents for the water treatment: Removal of nitrogen-containing pollutants. *Carbohydrate Polymers*. [S.l.]: Elsevier Ltd., 1 dez. 2021

KHALIL, T. E. *et al.* Functionalized chitosan nanocomposites for removal of toxic Cr (VI) from aqueous solution. *Reactive and Functional Polymers*, v. 146, 1 jan. 2020.

KHALIL, T. E. *et al.* Unexpected effect of magnetic nanoparticles on the performance of aqueous removal of toxic Cr(VI) using modified biopolymer chitosan. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 170, p. 768–779, 15 fev. 2021.

KIM, M. K. *et al.* A novel chitosan functional gel included with multiwall carbon nanotube and substituted polyaniline as adsorbent for efficient removal of chromium ion. *Chemical Engineering Journal*, v. 267, p. 51–64, 1 maio 2015.

KONG, Q. *et al.* Enhancement of chromium removal and energy production simultaneously using iron scrap as anodic filling material with pyrite-based constructed wetland-microbial fuel cell. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 9, n. 6, 1 dez. 2021.

KUMAR DUTTA, P.; DUTTA, J.; TRIPATHI, V S. Chitin and chitosan: Chemistry, properties and applications. *Journal of Scientific & Industrial Research*. [S.l: s.n.], 2004.

KWAK, H. W.; LEE, H.; LEE, K. H. Surface-modified spherical lignin particles with superior Cr(VI) removal efficiency. *Chemosphere*, v. 239, 1 jan. 2020.

LAUS, R. *et al.* Microesferas de quitosana reticuladas com tripolifosfato utilizadas para remoção da acidez, ferro(III) e manganês(II) de águas contaminadas pela mineração de carvão. *Quim. Nova*. [S.l: s.n.], 2006.

LI, L. *et al.* Synchronous reduction and removal of hexavalent chromium from wastewater by modified magnetic chitosan beads. *Separation and Purification Technology*, v. 304, 1 jan. 2023a.

LIU, D. M.; DONG, C.; XU, B. Preparation of magnetic kaolin embedded chitosan beads for efficient removal of hexavalent chromium from aqueous solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 9, n. 4, 1 ago. 2021.

LIU, X. *et al.* Removal of Cr(VI) and Ag(I) by grafted magnetic zeolite/chitosan for water purification: Synthesis and adsorption mechanism. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 222, p. 2615–2627, 1 dez. 2022.

LIU, Y. *et al.* Iron modified chitosan/coconut shell activated carbon composite beads for Cr(VI) removal from aqueous solution. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 224, p. 156–169, 1 jan. 2023.

LÓPEZ, Y. C.; ORTEGA, G. A.; REGUERA, E.. *Microporous prussian blue analogs and their application for environmental remediation: A deeper look from the structure-property-functionality perspective*. *Microporous and Mesoporous Materials*. [S.l.]: Elsevier B.V. , 1 mar. 2022

MANNA, M.; SEN, S. A mechanistic evaluation for total removal of toxic hexavalent and trivalent chromium from water by oxygen vacancy-engineered nanocomposite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 12, n. 1, 1 fev. 2024.

MARQUES NETO, J.O *et al.* *Preparation and Evaluation of Chitosan Beads Immobilized with Iron(III) for the Removal of As(III) and As(V) from Water*. *Article J. Braz. Chem. Soc.* [S.l: s.n.], 2013.

MARQUES NETO, J. de O.; BELLATO, C. R.; SILVA, D. de C. Iron oxide/carbon nanotubes/chitosan magnetic composite film for chromium species removal. *Chemosphere*, v. 218, p. 391–401, 2019.

MAURICIO-SÁNCHEZ, R. A. *et al.* FTIR spectroscopy studies on the spontaneous neutralization of chitosan acetate films by moisture conditioning. *Vibrational Spectroscopy*, v. 94, p. 1–6, 1 jan. 2018.

MITTAL, A. KRISHNAN, L.; GUPTA, V. K. Removal and recovery of malachite green from wastewater using an agricultural waste material, de-oiled soya. *Separation and Purification Technology*, v. 43, p. 125–133, 2005.

MONGA, A.; FULKE, A. B.; DASGUPTA, D. Recent developments in essentiality of trivalent chromium and toxicity of hexavalent chromium: Implications on human health and remediation strategies. *Journal of Hazardous Materials Advances*, v. 7, p. 100113, ago. 2022.

MOREIRA, S. de A. *Saneamento ambiental usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo.* 2008.

MROSSO, R.; MECHA, A. C.; KIPLAGAT, J. Performance evaluation of calcined eggshell waste (Sorbent) for biogas upgrading: Adsorption isotherms, adsorption kinetics, and fixed bed studies. *Environmental Challenges*, v. 16, 1 ago. 2024.

MROZEK, M. F.; WEAVER, M. J. Detection and identification of aqueous saccharides by using surface-enhanced Raman spectroscopy. *Analytical Chemistry*, v. 74, n. 16, p. 4069–4075, 15 ago. 2002.

PAKIZEH, M.; MORADI, A.; GHASSEMI, T. *Chemical extraction and modification of chitin and chitosan from shrimp shells.* *European Polymer Journal*. [S.l.]: Elsevier Ltd. , 5 out. 2021

QIAN, J. *et al.* Prussian blue analogue functionalized magnetic microgels with ionized chitosan for the cleaning of cesium-contaminated clay. *Journal of Hazardous Materials*, v. 386, 15 mar. 2020.

RAZEK, T. M. A. Biosorption of Chromium (VI) From Single Ion Solutions on Cotton Stalks and Rice Straw Wastes. *Journal of Applied Chemistry*, v. 8, n. 4, p. 36–41, 2015.

RIBEIRO, D. *et al.* Estudo eletroquímico de Fe[Fe(CN)₅NO] em eletrodo de pasta de grafite Electrochemical study of Fe[Fe(CN)₅NO] in graphite paste electrode. *Eclética Química*, 2002.

RODRIGUES, P. R. *et al.* Improving chitosan performance in the simultaneous adsorption of multiple polycyclic aromatic hydrocarbons by oligo(β-pinene) incorporation. *Carbohydrate Polymers*, v. 302, 15 fev. 2023.

NASCIMENTO, R. F. *et al.* *ADSORÇÃO: Aspectos teóricos e Aplicações Ambientais.* [S.l: s.n.], 2014.

SAROJINI, G. *et al.* Bio-fabrication of porous magnetic Chitosan/Fe₃O₄ nanocomposite using *Azolla pinnata* for removal of chromium – Parametric effects, surface characterization and kinetics. *Environmental Research*, v. 218, 1 fev. 2023.

SCARAZZATO, T. *et al.* A review of cleaner production in electroplating industries using electro dialysis. *Journal of Cleaner Production*, v. 168, p. 1590–1602, 1 dez. 2017.

SKORONSKI, E. *et al.* Imobilização de lacase de *aspergillus sp.* em quitosana e sua aplicação na bioconversão de fenóis em reatores de leito fixo. *Quimica Nova*, v. 37, n. 2, p. 215–220, 2014.

SONG, W. *et al.* Preparation and application of green chitosan/poly (vinyl alcohol) porous microspheres for the removal of hexavalent chromium. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, v. 284, 1 out. 2022.

TANG, L. *et al.* Synergistic effect of iron doped ordered mesoporous carbon on adsorption-coupled reduction of hexavalent chromium and the relative mechanism study. *Chemical Engineering Journal*, v. 239, p. 114–122, 1 mar. 2014.

THIRIPELU, P. *et al.* Removal of hexavalent chromium from electroplating wastewater by ion-exchange in presence of Ni(II) and Zn(II) ions. *Journal of Water Process Engineering*, v. 58, 1 fev. 2024.

TIRTOM, V. N. *et al.* Comparative adsorption of Ni(II) and Cd(II) ions on epichlorohydrin crosslinked chitosan-clay composite beads in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, v. 197, p. 379–386, 15 jul. 2012.

TOLEDO, T. V. *et al.* Preparation and evaluation of magnetic chitosan particles modified with ethylenediamine and Fe(III) for the removal of Cr(VI) from aqueous solutions. *Quimica Nova*, v. 37, n. 10, p. 1610–1617, 2014.

UDAYBHASKAR, P; IYENGAR, L.; RAO, A. V. S. P. Hexavalent Chromium Interaction with Chitosan. *Journal of Applied Polymer Science*, p. 739–747, 1990.

VAKILI, M. *et al.* Novel crosslinked chitosan for enhanced adsorption of hexavalent chromium in acidic solution. *Chemical Engineering Journal*, v. 347, p. 782–790, 1 set. 2018.

VIEIRA, R. S. *et al.* Chromium removal on chitosan-based sorbents - An EXAFS/XANES investigation of mechanism. *Materials Chemistry and Physics*, v. 146, n. 3, p. 412–417, 2014.

WANG, H. *et al.* Effective adsorption of Congo red dye by magnetic chitosan prepared by solvent-free ball milling. *Materials Chemistry and Physics*, v. 292, 1 dez. 2022.

YANG, S. *et al.* Adsorption kinetics, isotherms and thermodynamics of Cr(III) on graphene oxide. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 457, n. 1, p. 100–106, 5 set. 2014.

ZHANG, X. *et al.* Imidazolium functionalized polysulfone/DTPA-chitosan composite beads for simultaneous removal of Cr(VI) and Cu(II) from aqueous solutions. *Separation and Purification Technology*, v. 310, 1 abr. 2023.

ZHANG, X. *et al.* Preparation of silver nitroprusside nanoparticles for enhanced acid red 94 removal from effluent: A study on synergistic adsorption and photocatalytic processes, with toxicological assessment. *Journal of Molecular Liquids*, p. 125010, jul. 2024.

ZHANG, X. *et al.* Chitosan/carbon dots modified cellulose nanofibrils/ZIF-8 gel bead: An effective and easily separable photocatalytic adsorbent for Cr(VI) removal. *Chemical Engineering Journal*, v. 474, p. 145865, out. 2023.

ZHENG, Y. *et al.* Transcriptomics analysis reveals molecular mechanism of softening and cell wall polysaccharides-disassembling in peaches treated by flow microcirculation of sodium nitroprusside medium. *Postharvest Biology and Technology*, v. 196, p. 112190, fev. 2023.