

PATRÍCIA GOULART LELES

**ESTUDO DA REMOÇÃO DE CROMO (VI) DE SISTEMAS AQUOSOS POR
NANOPARTÍCULAS DE COBALTO**

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

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2018

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

T

L539e
2018 Leles, Patrícia Goulart, 1976-
Estudo da remoção de cromo (VI) de sistemas aquosos por nanopartículas de cobalto / Patrícia Goulart Leles. – Viçosa, MG, 2018.
xii, 60f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Renata Pereira Lopes Moreira.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.
Inclui bibliografia.

1. Cromo. 2. Materiais nanoestruturados. 3. Adsorção.
I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Química.
Programa de Pós-Graduação Química. II. Título.

CDD 22. ed. 546.532

PATRÍCIA GOULART LELES

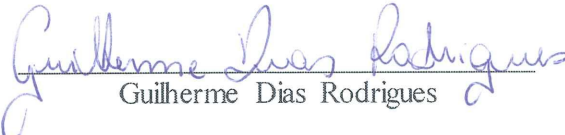
**ESTUDO DA REMOÇÃO DE CROMO (VI) DE SISTEMAS AQUOSOS POR
NANOPARTÍCULAS DE COBALTO**

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


APROVADA: 07 de maio de 2018.



Elson Santiago de Alvarenga



Guilherme Dias Rodrigues



Renata Pereira Lopes Moreira
(Orientadora)

Agradeço aos meus pais Pedro (in memoriam) e Luiza por todo apoio que sempre me deram, e as minhas filhas Yasmin e Victória por darem o real sentido em minha vida.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente quero agradecer a Deus por ter me dado a oportunidade de alcançar mais esse objetivo, me dando sabedoria, discernimento e paciência nos momentos mais difíceis.

Ao Laboratório de Virologia Vegetal, em especial aos professores com quem eu exerço minha atividade profissional, professor Murilo Zerbine e a professora Claudine Márcia de Carvalho, que sempre me apoiaram e me deram o suporte necessário para a realização desse trabalho.

Aos estudantes do laboratório que também sempre estiveram do meu lado.

À professora Renata, por todo apoio, otimismo e amizade durante esse período. Não apenas uma orientadora, mas uma amiga que sempre esteve junta nessa caminhada, me dando assistência sempre que foi necessário, sendo essencial para que eu pudesse concluir essa etapa com sucesso.

Aos membros da banca examinadora, pela disponibilidade em participar e pelas valiosas contribuições que me foram dadas.

A minha mãe, Luiza, que sempre me apoiou e esteve do meu lado em todos os momentos da minha vida. Me deu tranquilidade para que eu pudesse trilhar esse caminho com serenidade e tranquilidade.

Ao meu pai, Pedro, que infelizmente não está mais aqui, mas tenho certeza que está muito orgulhoso de mim. Foi sempre o meu alicerce e meu referencial de vida.

A minha irmã, Daniela, sempre amiga e companheira, que sempre esteve ao meu lado.

As minhas amadas filhas, Yasmin e Victória, é por elas que procurei sempre progredir, e se hoje estou terminando essa etapa, com certeza a minha maior motivação foram elas. Me desculpo pelos momentos de impaciência e ausência, mas foi por um grande motivo.

Aos colegas do laboratório de Química agradeço a cada ajuda que me deram, em especial a Paloma, Mayra e Jean, que me ajudaram em todos os momentos que precisei. Vocês foram fundamentais para chegar até aqui.

À Universidade Federal de Viçosa, ao Departamento de Química e Fitopatologia por permitirem que eu realizasse esse trabalho.

A todos que de alguma forma contribuíram para que eu alcançasse o objetivo final.

Meus sinceros agradecimentos a todas essas pessoas que de alguma forma me ajudaram na conclusão desse trabalho.

“As nuvens mudam sempre de posição, mas são sempre nuvens no céu. Assim devemos ser todo dia, mutantes, porém leais com o que pensamos e sonhamos; lembre-se, tudo se desmancha no ar, menos os pensamentos”.

(Paulo Beleki)

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS.....	vii
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	x
RESUMO	xi
ABSTRACT	xii
Capítulo 1: Revisão da literatura e objetivos	
1. Introdução.....	1
1.1. Poluição ambiental	2
1.2. Metais potencialmente tóxicos	3
1.2.1. Alguns metais potencialmente tóxicos e suas principais características	7
1.2.1.1. Cromo	8
1.3. Adsorção de metais potencialmente tóxicos.....	11
1.4. Nanopartículas metálicas.....	12
1.5. Estudos cinéticos de adsorção	15
1.6. Isotermas de adsorção.....	15
2. Objetivo Geral	19
2.1. Objetivos específicos.....	19
3. Referências Bibliográficas.....	20
Capítulo 2: Remoção de Cr(VI) por NPs Co magnéticas	
1. Introdução.....	26
2. Metodologia.....	29
2.1. Reagentes.....	29
2.2. Equipamentos	29
2.3. Preparo das soluções	30
2.4. Síntese das nanopartículas de cobalto (NPs Co)	30
2.5. Caracterização das nanopartículas.....	30
2.5.1. Potencial de carga zero (pH _{PCZ}).....	31
2.6. Ensaio de remoção de Cr(VI) por NPs Co magnéticas	31
2.6.1. Método colorimétrico da 1,5-difenilcarbazida	32
2.6.2. Método Cr(III)-EDTA	32
2.6.3. Digestão das NPs Co	33

2.6.4. Determinação dos parâmetros analíticos	33
2.6.5. Avaliação dos parâmetros que influenciam a remoção de Cr(VI) pelas NPs Co magnéticas	34
2.7. Avaliação das condições termodinâmicas de remoção de Cr(VI) pelas NPs Co magnética	35
2.8. Ensaios de dessorção Cr(VI) pelas NPs Co magnéticas.....	35
2.9. Reuso das NPs Co	36
2.9.1. Quantificação de cromo total adsorvido nas NPs Co magnéticas	36
3. Resultados.....	37
3.1. Caracterização das NPs Co.....	37
3.1.1. Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	37
3.1.2. Espectroscopia de Raios X	38
3.1.3. Ponto de Carga Zero (PCZ).....	39
3.2. Monitoramento da remoção de Cr(VI) por Espectrofotometria de Absorção Molecular UV/Vis.....	39
3.3. Remoção de Cr(VI) por NPs Co magnéticas.....	42
3.3.1. Determinação do tempo de equilíbrio	42
3.3.2. Efeito do pH inicial	42
3.3.3. Efeito da concentração de cromato.....	46
3.3.4. Efeito da dose de NPs Co magnéticas	47
3.4. Estudos cinéticos de adsorção de Cr(VI) pelas NPs Co magnéticas	48
3.5. Isotermas de adsorção	49
3.6. Parâmetros termodinâmicos	51
3.7. Recuperação das NPS magnéticas.....	53
3.8. Ensaios de dessorção e reuso das NPs Co.....	54
4. Conclusão	55
5. Perspectivas futuras	55
6. Referências bibliográficas	57

LISTA DE ABREVIATURAS

USEPA: United States Environmental Protection Agency.

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente.

ANVISA: Agência Nacional de Vigilância Sanitária.

INMETRO: Instituto nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia.

CETESB: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental.

IUPAC: União Internacional de Química Pura e Aplicada.

OMS: Organização Mundial da Saúde.

MET: Microscopia eletrônica de transmissão.

PCZ: Ponto de carga zero.

JCPDS: Joint Committe of Powder Diffraction Standards.

NPs: Nanopartículas.

Ppm: Partes por milhão.

ΔG^0 : Energia livre de Gibbs (kJ mol^{-1}).

ΔH^0 : Variação de entalpia (kJ mol^{-1}).

ΔS^0 : Variação de entropia ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$).

K₁: Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$).

K₂: Constante de velocidade de pseudo-segunda ordem ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$).

K_F: Constante de Freundlich (L g^{-1}).

K_L: Constante de Langmuir (L mg^{-1}).

1/n_F: Intensidade de adsorção (sem dimensões).

R²: Coeficiente de correlação.

q_e: Capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1}).

q_t: Capacidade de adsorção no tempo t (mg g^{-1}).

LISTA DE FIGURAS

Capítulo 1: Revisão da literatura e objetivos

Figura 1.1. Diagrama de especificação de Cr(VI) (BARRERA-DÍAZ; LUGO-LUGO; BILYEU, 2012). 10

Capítulo 2: Remoção de Cr(VI) por NPs Co magnéticas

Figura 2.1: Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) das Nanopartículas de Cobalto magnéticas (NPs Co) 32

Figura 2.2. Espectro de Raios X das Nanopartículas de Cobalto magnéticas (NPs Co)..... 33

Figura 2.3. Determinação do Ponto de Carga Zero pelo método de desvio de pH 37

Figura 2.4. Determinação de Cr(VI) por Espectrofotometria de Absorção Molecular UV/Vis pelo método da 1,5-difenilcarbazida. (a) Espectros (b) Curva analítica, $\lambda=542$ nm..... 38

Figura 2.5. Determinação de Cr(III) por Espectrofotometria de Absorção Molecular UV/Vis pelo método da formação do complexo EDTA-Cr(III). (a) Espectros (b) Curva analítica, $\lambda=543$ nm..... 39

Figura 2.6. Tempo de equilíbrio reacional entre NPs Co e o Cr(VI). Condições experimentais: Cr(VI) = 40 mg L⁻¹, volume da solução = 20 mL, temperatura do meio = 25 °C; dose de nanopartículas = 1,0 g L⁻¹ 40

Figura 2.7. (a) Porcentagem de remoção em função do pH inicial; (b) Relação entre pH inicial × pH final. Condições experimentais: Cr(VI) = 40 mg L⁻¹, volume da solução = 20 mL, temperatura do meio = 25 °C, tempo de reação = 10 horas; dose de nanopartículas = 1,0 g L⁻¹..... 41

Figura 2.8. Gráfico de distribuição de espécies do sistema (a) cobalto (b) cromo..... 42

Figura 2.9. Esquema do processo de remoção de Cr(VI) pelas NPs Co.	43
Figura 2.10. Efeito da concentração inicial de Cr(VI) em função da porcentagem de remoção (a) e em função da capacidade de remoção (b). Condições experimentais: [Cr(VI)] ₀ = 40, 80, 100, 150, 200 e 300 mg L ⁻¹ ; volume da solução = 20 mL; temperatura do meio = 25 °C; tempo de reação = 10 horas; dose de nanopartículas = 1,0 g L ⁻¹	45
Figura 2.11. Efeito da dose de NPs Co na remoção de Cr(VI). Condições experimentais: Cr(VI) = 40 mg L ⁻¹ , volume da solução = 20 mL, temperatura do meio = 25 °C, tempo de reação = 10 horas.....	46
Figura 2.12. Cinética de adsorção de Cr(VI) pelas NPs Co. (a) Modelo de pseudo-primeira ordem e (B) Modelo de pseudo-segunda ordem. Condições experimentais: [Cr(VI)] ₀ = 40 mg L ⁻¹ ; volume da solução = 20 mL; temperatura do meio = 25 °C; tempo de reação = 10 horas; dose de nanopartículas = 1,0 g L ⁻¹	46
Figura 2.13. Isoterma de Langmuir (A) e Freundlich (B) para adsorção de Cr(VI) pelas NPs Co. Condições experimentais: [Cr(VI)] ₀ = 40, 80, 100, 150, 200 e 300 mg L ⁻¹ ; volume da solução = 20 mL; temperatura do meio = 25 °C; tempo de reação = 10 horas; dose de nanopartículas = 1,0 g L ⁻¹	47
Figura 2.14. Gráfico de ln K _L versus 1/T para a adsorção de Cr(VI) em NPs Co.....	48
Figura 2.15. NPs Co atraídas por um campo magnético	49
Figura 2.16. Reuso das NPs Co. Condições experimentais: [Cr(VI)] ₀ = 40 mg L ⁻¹ ; volume da solução = 20 mL; temperatura do meio = 25 °C; tempo de reação = 10 horas; dose de nanopartículas = 1,0 g L ⁻¹	52
Figura 2.17. NPs Co atraídas por um campo magnético.	53
Figura 2.18. Reuso das NPs Co. Condições experimentais: [Cr(VI)] ₀ = 40,0 mg L ⁻¹ ; volume da solução = 20,00 mL; temperatura do meio = 25 °C; tempo de reação = 10 horas; dose de nanopartículas = 1,0 g L ⁻¹ ; sem ajuste de pH.	54

LISTA DE TABELAS

Capítulo 1: Revisão da literatura e objetivos

Tabela 1.1. Concentrações máximas de metais permitidas em efluentes industriais.	6
Tabela 1.2. Adsorção de contaminantes por nanopartículas.	13

Capítulo 2: Remoção de Cr(VI) por NPs Co magnéticas

Tabela 2.1. Reagentes utilizados no trabalho.	29
Tabela 2.2. Equipamentos utilizados no trabalho.	29
Tabela 2.3. Processos de hidrólise envolvendo sistema cobalto e cromo.	45
Tabela 2.4. Parâmetros cinéticos de adsorção de Cr(VI) em NPs Co magnéticas.	49
Tabela 2.5. Parâmetros de Langmuir e de Freundlich para o processo de adsorção de Cr(VI) em NPs Co magnéticas.	50
Tabela 2.6. Comparação das capacidades de adsorção de Cr(VI) por diferentes adsorventes.	51
Tabela 2.7. Parâmetros termodinâmicos para a adsorção de Cr(VI) em NPs Co magnéticas.	52

RESUMO

LELES, Patrícia Goulart, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, maio de 2018. **Estudo da remoção de cromo (VI) de sistemas aquosos por nanopartículas de cobalto.** Orientadora: Renata Pereira Lopes Moreira.

O presente trabalho avaliou a eficiência das nanopartículas de cobalto (NPs Co) na remoção de Cr(VI) em solução aquosa. As NPs Co foram sintetizadas pelo método de redução química. O material foi caracterizado pelas técnicas de Microscopia Eletrônica de Transmissão, Difração de Raios X e Potencial de Carga Zero (PCZ). As nanopartículas tiveram tamanhos inferiores a 50 nm, foram identificados picos referentes ao cobalto metálico a 47,87° e 75,84°, e picos do óxido de cobalto (CoO) a 34,7°, 39,55°, 57,2° e 68,6°. O PCZ obtido foi de 9,075. Foram avaliados diferentes parâmetros na cinética do processo de adsorção, como tempo de equilíbrio, pH, dose de adsorvente, concentração de Cr(VI) e temperatura. A eficiência do processo reacional foi monitorada por Espectrofotometria de Absorção Molecular UV-Vis usando a 1,5-difenilcarbazida. Os melhores resultados obtidos foram em pH 2,00, com a utilização da dose de 1,0 g L⁻¹ de NPs Co e concentração de Cr(VI) a 40,0 mg L⁻¹, obtendo-se uma remoção de aproximadamente 90% em 10 horas de reação. Estudos indicam que o método de remoção é caracterizado por uma etapa de adsorção devido a interações eletrostáticas entre o ânion (CrO₄²⁻) e as NPs Co, carregadas positivamente. Na sequência ocorre uma etapa de redução de Cr(VI) a Cr(III), e, por fim, co-precipitação de Cr(III) na forma de Cr(OH)₃ sobre as NPs Co. O modelo que melhor se ajustou aos dados de adsorção foi o de Langmuir, com coeficiente de correlação de 0,980. A capacidade máxima de adsorção de Cr(VI) em NPs Co foi de 66,6 mg g⁻¹. O mecanismo de adsorção de Cr(VI) foi explicado pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem ($R^2=0,994$). Os parâmetros termodinâmicos, incluindo a energia livre de Gibbs ($\Delta G^\circ = -18,4, -19,3, -20,6, -20,9, -21,7 \text{ KJ mol}^{-1}$), entalpia ($\Delta H^\circ = 4,88 \text{ KJ mol}^{-1}$), e a entropia ($\Delta S^\circ = 81,0 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) foram estudadas a diferentes temperaturas (15, 25, 35, 45 e 55° C). Os resultados mostraram que a adsorção de Cr(VI) em nanopartículas de cobalto foi de natureza endotérmica. A vantagem do uso das NPs Co é que elas podem ser removidas do processo através de campo magnético. Porém, o seu reuso não apresentou resultados satisfatórios, uma vez que no segundo ciclo de uso a remoção de Cr(VI) foi inferior a 30%. Essa dissertação é dividida em dois capítulos: o capítulo 1 traz uma introdução, seguida de uma revisão da literatura; e o capítulo 2 apresenta a metodologia adotada e os resultados, com as respectivas discussões.

ABSTRACT

LELES, Patrícia Goulart, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, May, 2018. **Removal of chromium (VI) study from aqueous systems by cobalt nanoparticles.** Advisor: Renata Pereira Lopes Moreira.

Present work evaluated the cobalt nanoparticles (Co NPs) efficiency in Cr (VI) removal at aqueous solution. The Co NPs were synthesized by chemical reduction method. Material was characterized by Transmission Electron Microscopy, X-Ray Diffraction and Zero Load Potential (PZC) techniques. Nanoparticles had sizes smaller than 50 nm, cobalt metal peaks were identified at 47.87° and 75.84° , and cobalt oxide (CoO) peaks at 34.7° , 39.55° , 57.2° and 68.6° . PZC was 9.075. Different parameters were evaluated about the adsorption process kinetics, such as equilibrium time, pH, adsorbent dose, Cr (VI) concentration and temperature. Reaction process efficiency was monitored by UV-Vis Molecular Absorption Spectrophotometry using 1,5-diphenylcarbazide. The best results were obtained at pH 2.0, using the 1.0 g L^{-1} dose of Co NPs and Cr (VI) concentration at 40.0 mg L^{-1} , a removal of approximately 90% was obtained with 10 hours of reaction. Studies have shown that the removal method is characterized by an adsorption step due to electrostatic interactions between the anion (CrO_4^{2-}) and positively charged Co NPs. After that a step of reducing Cr(VI) to Cr(III) happens, a thermodynamically favorable process and, finally, co-precipitation of Cr(III) as $\text{Cr}(\text{OH})_3$ on NPs Co. The model that best fitted at adsorption data was Langmuir, with a 0.980 of correlation coefficient. Maximum adsorption capacity of Cr(VI) in Co NPs was 66.6 mg g^{-1} . Cr(VI) adsorption mechanism was explained by the kinetic model of pseudo-second order ($R^2 = 0.994$). Thermodynamic parameters that includes Gibbs free energy ($\Delta G^\circ = -18.4, -19.3, -20.6, -20.9, -21.7 \text{ KJ mol}^{-1}$), enthalpy ($\Delta H^\circ = 4.88 \text{ KJ mol}^{-1}$), and the entropy ($\Delta S^\circ = 81.0 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) were studied at different temperatures (15, 25, 35, 45 and 55°C). It showed a spontaneous adsorption of Cr(VI) in cobalt nanoparticles and an endothermic nature reaction, being its use viable and promising in the removal of this metal in contaminated effluents. Advantage use of Co NPs is that they can be removed from the process by magnetic field. However, its reuse did not present satisfactory results, since in the second cycle of use Cr(VI) removal was less than 30%. This dissertation is divided into two chapters: Chapter 1 is an introduction, followed by a review of the literature; and chapter 2 presents the methodology adopted and the results, with the respective discussions.

1. Introdução

Nas últimas décadas ocorreu um crescente desenvolvimento da produção industrial, e atrelado a esse crescimento um aumento da contaminação ambiental de rios e solos. O descarte inadequado de resíduos industriais é a principal fonte de contaminação com metais tóxicos. Os rejeitos industriais na maioria das vezes são lançados em corpos d'água e solos sem antes proceder a um tratamento adequado, acarretando um grande problema ambiental à medida que esses metais podem ser disseminados via cadeia alimentar (JIMENEZ *et al.*, 2012). Entre os principais elementos tóxicos lançados ao meio ambiente estão o mercúrio, chumbo, cádmio, arsênio, bário, cobre, cromo e zinco (ÁVILA-CAMPOS, 2015).

As indústrias utilizam metais para diversas finalidades. O chumbo, por exemplo, é usado pela indústria de baterias automotivas. Os derivados de cádmio são utilizados em pigmentos e pinturas, baterias, processos de galvanoplastia. O Cr(III) é usado na indústria de couro na etapa de curtimento. O arsênio na metalurgia, manufatura de vidros e fundição, dentre outros. Esses processos industriais geram efluentes contaminados, que uma vez lançados irregularmente nos esgotos, contaminam os cursos d'água.

O cromo é um elemento que se encontra principalmente nos estados de oxidação Cr(III) e Cr(VI), e os seus efeitos no ambiente são dependentes desse estado. Enquanto o Cr(III) é um nutriente essencial para o ser humano, um oligoelemento essencial para o bom funcionamento dos organismos vivos, o Cr(VI) é altamente tóxico, com propriedades carcinogênicas (MATOS *et al.*, 2008) (KOTAŚ; STASICKA, 2000).

O Cr(VI) é um metal, classificado como um poluente tóxico de maior prioridade pela USEPA (United States Environmental Protection Agency), pois é altamente solúvel e tóxico para os organismos vivos (WANG *et al.*, 2012). Quando em contato com o solo, pode ser lixiviado, provocando contaminação dos lençóis freáticos e corpos d'água. Esse acúmulo é altamente prejudicial ao homem, devido às suas características carcinogênicas, assim como para os seres vivos, pois afetam sua cadeia alimentar (TITO; CHAVES, 2009).

As maiores fontes de Cr(VI) são oriundas das atividades humanas, sendo lançadas ao ambiente pelas indústrias têxteis, de couros, refinarias de petróleo e de galvanizações,

enquanto o Cr(III) aparece difundido em níveis baixos na natureza (SUSSULINI; ARRUDA, 2006) (BENHAMMOU *et al.*, 2007).

Diante da necessidade de minimizar os efeitos poluidores dos metais potencialmente tóxicos ou ainda, remediar os ambientes já contaminados, diversos estudos têm sido desenvolvidos nessa área. Nesse sentido, os nanomateriais vêm sendo estudados como uma alternativa promissora para o tratamento de águas residuais, pois se trata de uma técnica que tem sido bastante eficiente, rentável e ambientalmente correta (SILVA; BERGAMASCO, 2015).

Dentre os nanomateriais destacados na literatura, as nanopartículas de cobalto têm sido aplicadas no campo da catálise e tratamento de águas residuais, desempenhando um importante papel no tratamento dos efluentes industriais. Além disso, devido ao seu magnetismo, podem ser recuperadas por um ímã após a adsorção (LIANG; ZHAO, 2012).

1.1. Poluição ambiental

Poluição ambiental pode ser definida como toda ação ou omissão do homem que, pela descarga de material ou energia atuando sobre as águas, o solo, o ar, causa um desequilíbrio nocivo, seja curto ou de longo prazo, sobre o meio ambiente (VALLE, 2004).

Muitas atividades humanas geram resíduos que, se lançados de forma inadequada no meio ambiente, provocam alterações nas características físicas, biológicas e químicas dos sistemas aquáticos. Dois tipos de problemas podem ocorrer devido ao lançamento de diferentes substâncias na natureza: (1) as substâncias que podem ser tóxicas ao ser humano, chegando através da água, do ar ou dos alimentos consumidos; (2) as substâncias podem ser uma ameaça indireta, afetando o equilíbrio de organismos dos quais dependem a vida humana (DIBLASI FILHO, 2007).

O elevado desenvolvimento industrial ocorrido nas últimas décadas tem sido um dos principais responsáveis pela poluição das águas e dos solos. Isto ocorre devido ao tratamento inadequado dos rejeitos industriais antes de despejá-los nos rios. Dentre os contaminantes de origem industrial, os orgânicos (principalmente os sintéticos) e os inorgânicos (os metais tóxicos) são os que mais preocupam.

Os contaminantes orgânicos estão associados, principalmente, à decomposição de matéria orgânica de origem vegetal, existindo sob a forma de substâncias húmicas, ou de atividades antrópicas, como descarte de efluentes domésticos e industriais, lixiviação de vias urbanas e solos agriculturáveis (CAVALCANTI, 2012).

Já a contaminação de ambientes aquáticos por compostos inorgânicos, principalmente os metais, são gerados pelas atividades industriais, sendo uma grande ameaça ao meio ambiente e aos seres vivos. Os metais que apresentam toxicidade não podem ser degradados como os poluentes orgânicos, podendo se acumular na cadeia alimentar, trazendo sérios problemas à saúde do homem e dos animais (VOLESKY, 1994). Para minimizar os efeitos que esses metais causam ao meio ambiente, pesquisas têm sido desenvolvidas em busca de novas tecnologias para removê-los de resíduos sólidos e líquidos. O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 357 de 17/03/2005 estabelece as condições de lançamentos de efluentes, considerando que a saúde e o bem-estar humano, bem como o equilíbrio ecológico aquático, não devem ser afetados pela deterioração da qualidade das águas.

1.2. Metais potencialmente tóxicos

Os recursos naturais estão, em muitos casos, sendo utilizados de maneira incorreta e irresponsável, podendo comprometer as futuras gerações e as formas de vida do planeta. De acordo com a CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental), a origem das áreas contaminadas no Brasil está relacionada com o mau procedimento ao usar substâncias perigosas, como determinados tipos de metais, ocasionando acidentes ou vazamentos durante a produção, transporte ou armazenamento de matérias primas e produtos. É de grande importância ter ciência do comportamento de determinados metais tóxicos quando presentes em solos e água, para que possa ocorrer a remediação e recuperação de fontes contaminadas.

Alguns elementos químicos metálicos podem ser potencialmente tóxicos à vida e ao meio ambiente quando em concentrações elevadas, por esse motivo são considerados contaminantes em potencial para o ser humano, gerando grande preocupação às entidades governamentais e ambientais (MANAHAM, 2001).

Várias são as fontes de contaminação por metais de elevada toxicidade. Pode ser de

origem natural, como as enxurradas, erosão de mananciais e deposição atmosférica. Ou antropogênica, como utilização indiscriminada de agrotóxicos e lançamento de esgoto sem o tratamento adequado (BRANDÃO, 2013).

Alguns casos de intoxicação por metais ocorreram no Brasil, como é o caso de Santo Amaro da Purificação (Bahia), que tiveram efluentes contaminados por chumbo, proveniente dos rejeitos de uma indústria francesa instalada na cidade. A empresa fechou em 1993 deixando resíduos que, ao longo do tempo, contaminaram funcionários e moradores. Houve registros de pessoas que desenvolveram câncer, algumas anomalias e doenças hereditárias. Acredita-se que cerca de 80% da população foi atingida de alguma forma (ESTHER, 2014).

A Indústria de Acumuladores Ajax, foi uma das maiores fábricas de baterias automotivas do país localizada no km 112 da Rodovia Bauru-Jaú, que encerrou suas atividades em janeiro de 2015. De acordo com o Instituto Adolfo Lutz, essa empresa contaminou com chumbo 113 crianças, sendo encontrados índices superiores a 10 miligramas/decilitro. Foram constatados ainda a contaminação de animais, leite, ovos e outros produtos agrícolas, resultando em um enorme prejuízo para os proprietários.

A cidade de Paulínia, em SP e o bairro Vila Carioca também foram contaminados pela Shell Química do Brasil. De acordo com análises feitas pela CETESB, Instituto Adolfo Lutz e o laboratório Ceimic, dos 166 moradores submetidos a exames, 53% apresentaram contaminação crônica e 56% das crianças revelaram altos índices de cobre, zinco, alumínio, cádmio, arsênico e manganês. Em adição observou-se também, a incidência de tumores hepáticos e de tiroide, alterações neurológicas, dermatoses, rinites alérgicas, disfunções gastrointestinais, pulmonares e hepáticas.

Ao contrário dos poluentes orgânicos, que na maioria dos casos podem ser destruídos quando liberados ao meio ambiente, os inorgânicos têm grande capacidade de bioacumulação. Estas espécies encontram-se dissolvidas na água e por isso atingem o topo da cadeia alimentar, provocando alterações na qualidade da água e solos, além de desequilíbrio ambiental, podendo afetar de forma direta ou indireta a saúde do ser humano (MAGRO *et al.*, 2013) (BARRERA; LUGO-LUGO; BILYEU, 2012).

A atividade de uma substância tóxica depende sempre de sua concentração no organismo, independente do mecanismo de intoxicação. Embora alguns metais sejam biogênicos, isto é, sua presença é essencial para permitir o funcionamento normal de algumas rotas metabólicas, a maioria dos metais, se ingeridos em concentrações demasiadas, são venenos acumulativos para o organismo (AGUIAR; NOVAIS, 2002).

Os metais existentes na natureza são divididos em três grupos: (1) essenciais, compostos por sódio, potássio, cálcio, ferro, zinco, cobre, níquel e magnésio; (2) os micros contaminantes, formados por arsênio, chumbo, mercúrio, alumínio, titânio, estanho e tungstênio; e (3) simultaneamente essenciais e micro contaminantes, formados por cromo, zinco, cobalto, ferro, cobre, manganês e níquel (ARAÚJO *et al.*, 2016).

As intoxicações por metais, que ocorrem mais frequentemente, são causadas por arsênio, bário, cádmio, chumbo, mercúrio e níquel. Esses elementos alteram as estruturas celulares, e substituem metais cofatores de atividades enzimáticas. Outros metais como o cromo, o cobre e o zinco, são considerados micronutrientes essenciais ao metabolismo dos organismos vivos, porém o excesso ou carência desses elementos pode levar a distúrbios no organismo, e em casos extremos, até a morte (VIRGA *et al.*, 2007). Os metais chumbo, cádmio, e mercúrio, mesmo em baixas concentrações, são considerados tóxicos e podem se acumular ao longo da cadeia alimentar (ARAÚJO; SOUZA, 2012). Diante da preocupação dos danos causados ao meio ambiente e à saúde humana, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), por meio da Resolução número 430/2011, determina as concentrações máximas de metais permitidas em efluentes industriais, como apresentado na Tabela 1.1.

Alguns metais de elevada toxicidade, não são compatíveis com a maioria dos tratamentos biológicos de efluentes existentes. Dessa forma, esse tipo de efluente deve ser tratado de forma diferenciada do esgoto doméstico, não devendo assim ser descartado na rede pública (AGUIAR; NOVAES, 2002). Os métodos convencionais de tratamento de efluentes para a remoção de metais que são geralmente utilizados são a precipitação química, troca iônica e filtração por membrana.

A remoção do Cr(VI) pode ser realizada através da redução do Cr(VI) a Cr(III), geralmente com metabissulfito de sódio, seguido de precipitação química. A precipitação química pode ser feita pela adição de uma base (geralmente hidróxido de cálcio) ao efluente, de modo que haja a formação de produtos insolúveis sob a forma de hidróxidos e óxidos. Posteriormente, processos de sedimentação e filtração são então realizados para que a água tratada possa ser recuperada (JIMENEZ; BOSCO; CARVALHO, 2012).

Tabela 1.1. Concentrações máximas de metais permitidas em efluentes industriais.

Metal	Concentração máxima (mg L⁻¹)
Arsênio	0,5
Bário	5,0
Cádmio	0,2
Chumbo	0,5
Mercúrio	0,01
Níquel	2,0
Cromo (VI) / Cromo (III)	0,1/1
Cobre	1,0
Zinco	5,0

Fonte: Resolução n°. 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA).

A troca iônica é uma técnica de tratamento que usa resinas trocadora de íons, que são formadas por grânulos que tem em sua estrutura molecular radicais ácidos ou básicos, passíveis de troca por outros íons em solução. Os íons positivos ou negativos fixos nestes radicais são substituídos pelos íons contaminantes na solução. O processo consiste na troca entre estes íons (contaminantes) e íons sólidos presentes na resina. Porém, essas resinas têm custo bastante elevado, principalmente quando se necessita tratar um grande volume de efluentes (FU; WANG, 2011).

A filtração por membranas é uma técnica que utiliza membranas para filtração e separação de substâncias. Existem tipos específicos de membranas, indicadas para usos e situações determinadas, a fim de aumentar sua capacidade de filtração. As membranas de osmose reversa são as mais utilizadas no tratamento de resíduos industriais, que tem como objetivo remover os sais dissolvidos no meio líquido.

Os processos de descontaminação de efluentes industriais devem ser realizados de

forma eficiente, para que não haja contaminação dos solos e água, tornando-os impróprios para uso. Deve-se ter a constante preocupação dos grandes malefícios gerados pela contaminação por metais e a diversidade de empresas que se configuram agentes poluidores destes metais e buscar caminhos para que se possa promover a descontaminação.

1.2.1. Alguns metais potencialmente tóxicos e suas principais características

O chumbo é um dos metais mais tóxicos. Esse metal pode se acumular nos músculos, ossos, tecidos renais e cerebrais. Ele tem potencial para causar vários transtornos, como deficiência de atenção, concentração, memória, inteligência, aprendizagem, processos perceptivos, desenvolvimento psicomotor e interpessoal. Além disso, pode causar retardo no crescimento e efeitos neuroendócrinos, principalmente se esta exposição ocorrer em estágios iniciais do desenvolvimento (JORGE *et al.*, 2008). Em alguns países, é o poluente de controle de maior prioridade. A concentração elevada de íons Pb(II) em águas superficiais e subterrâneas é proveniente da descarga de efluentes não tratados da fabricação de baterias, revestimentos e acabamentos metálicos, fabricação de explosivos, na indústria de cerâmica e vidro, dentre outros (ZHANG *et al.*, 2010) (GERÇEL; GERÇEL, 2007).

O cobre também está entre os poluentes mais comuns nos efluentes industriais. É um elemento essencial para os organismos vivos, mas sua ingestão em níveis elevados pode causar efeitos prejudiciais à saúde (UZUM, 2009).

O arsênio é um dos elementos químicos mais tóxicos e cancerígenos, sendo considerado pela Organização Mundial da Saúde (OMS) como a principal substância tóxica. A exposição crônica à água potável contaminada com arsênio é a principal causa de intoxicação por este metal, especialmente em países em desenvolvimento, como, Bangladesh, Vietnã e China (Zhu *et al.*, 2009).

O cádmio é um metal bastante perigoso. A intoxicação causada por esse metal pode provocar lesões no sistema renal, respiratório, cardiovascular, hematológico, esquelético, digestivo e hepático, além de ser considerado carcinogênico. O cádmio foi classificado pela International Register of Potentially Toxic Chemical of USA como espécie química altamente

perigosa ao planeta e ocupa a 11^a posição, dentre 53 produtos químicos mais tóxicos, persistentes e acumulativos (CARDOSO; CBASIN, 2001).

Dentre as formas normalmente encontradas na natureza, o cromo hexavalente, Cr(VI), apresenta-se como cromatos e dicromatos (CrO_4^{2-} e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Essas espécies são tóxicas e mutagênicas, solúveis em uma ampla faixa de pH e geralmente móveis no sistema solo/água. Por causa dos efeitos adversos causados por essas espécies no ambiente, a sua remoção, ou transformação, faz-se necessária (GENG, 2009) (HU; CHEN; LO, 2005).

1.2.1.1. Cromo

O cromo é o sétimo metal mais abundante do planeta. Foi descoberto em 1765 por P. S. Pallas, sendo isolado em 1797 pelo químico francês Louis Nicolas Vauquelin por meio de ensaios com o mineral crocoita (PbCrO_4), facilmente encontrado na Rússia, e constituinte da crosta terrestre com participação de cerca de 0,012% (AGUIAR; NOVAES, 2002).

O cromo tem número atômico 24, densidade $7,19 \text{ g cm}^{-3}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$. É uma mistura de quatro isótopos estáveis, com números de massa iguais a 50 (4,31%), 52 (83,76%), 53 (9,55%) e 54 (2,38%) e é proveniente do mineral cromita, composto de 32,1% de FeO e 67,9% de Cr_2O_3 . É um metal de transição de coloração cinza, semelhante ao aço, muito utilizado em processos industriais devido às suas propriedades mecânicas como dureza e resistência ao atrito e às suas propriedades químicas, como resistência à corrosão e desgaste. Possui ponto de fusão igual a $1857 \text{ }^\circ\text{C}$ e ponto de ebulição $2672 \text{ }^\circ\text{C}$ (SILVA, 2001).

O cromo pode ser encontrado em nove estados de oxidação, variando de -2 a +6, porém apenas os estados de valência Cr(VI) e Cr(III) são estáveis o suficiente para ocorrerem na natureza. Portanto, estas espécies são as mais encontradas em efluentes aquáticos (BARONI *et al.*, 2005).

O Cr(III) é um nutriente essencial para homens e animais, que pode ser ingerido através de alimentos como, peixe, lagosta, frango e levedo de cerveja, sendo importantes no metabolismo da glicose, lipídeos e proteínas, dentre outros. A sua deficiência pode provocar, por exemplo, perda de peso, elevação dos níveis de colesterol e hiperglicemia (SILVA; PEDROSO, 2001). Já os ânions de Cr(VI), incluindo cromato (CrO_4^{2-}) e dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$),

é o mais perigoso para a saúde humana. A população em geral está exposta ao cromo pela inalação do ar, ingestão de água e alimentos contaminados e exposição ocupacional (DERMOU *et al.*, 2005). A inalação e a retenção de materiais contendo essas espécies podem causar perfuração do septo nasal, asma, bronquite, pneumonia, inflamação da laringe e fígado e aumento da incidência de carcinoma bronco gênico. O contato com a pele desse composto pode induzir alergias cutâneas, dermatite, necrose dérmica e corrosão dérmica (GAD, 1989) (KOTAŚ; STASICKA, 2000) (BARRERA-DÍAZ; LUGO-LUGO; BILYEU, 2012) (SILVA; PEDROSO, 2001).

O Cr(VI) apresenta maior mobilidade que Cr(III), pois seus ânions são facilmente transportados através do solo. O Cr(III) precipita como Cr(OH)₃ ou ainda forma quelatos com moléculas orgânicas, tendo, portanto, menor mobilidade no solo (GENG *et al.*, 2009) (GUPTA; BABU, 2009).

As principais aplicações do cromo são na utilização em ligas metálicas, pigmentos para pinturas, cimento, papel, borracha e galvanoplastias, sendo a cromação um dos revestimentos de peças mais comuns. Outra fonte são os efluentes de curtumes e de circulação de águas de refrigeração, em que é utilizado para o controle da corrosão (GUPTA; RASTOGI; NAYAK, 2010) (DALCIN *et al.*, 2011) (KOTAŚ; STASICKA, 2000) (GUPTA; BABU, 2009).

A forma como o Cr(VI) encontra-se no ambiente depende do pH. Em valores de pH inferiores a 1,0, a espécie predominante é o H₂CrO₄. Valores de pH entre 1,0 e 6,0, a espécie predominante será o íon HCrO₄⁻. O íon cromato (CrO₄²⁻) predomina em pH acima de 6,0 (Figura 1.1). O íon dicromato (Cr₂O₇²⁻), um dímero de HCrO₄⁻, menos uma molécula de água, é formado quando a concentração de cromo excede 1 g L⁻¹ (BARRERA-DÍAZ; LUGO-LUGO; BILYEU, 2008) (MOHAN; PITTMANJR, 2006).

As atividades industriais no Brasil como as de couro, têm introduzido Cr(VI) nos recursos hídricos em uma quantidade muito maior do que aquela aceitável, tornando-se uma fonte em potencial de contaminação. Na etapa de curtimento do couro, o curtimento mineral com o cromo é a forma mais amplamente utilizada, pelo tempo relativamente curto de processo e pela qualidade que confere aos couros, como maior flexibilidade e leveza

(PACHECO, 2005) (KELLER *et al.*, 2005). Nesse processo, são utilizados reagentes à base de sais de cromo, geralmente na forma trivalente, mas que pode ser facilmente oxidado à forma hexavalente, que é solúvel e bastante tóxico. Após o curtimento, a solução produzida é filtrada e o cromo é precipitado com solução alcalina, produzindo grandes quantidades de lodo com esse metal (ABREU, 2016).

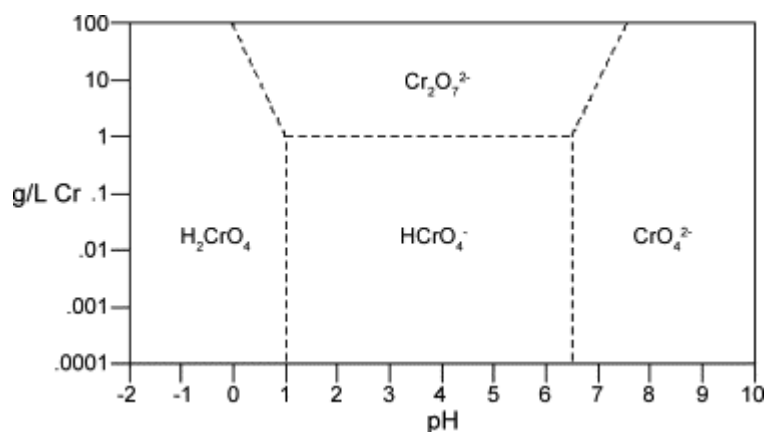


Figura 1.1. Diagrama de especificação de Cr(VI) (BARRERA-DÍAZ; LUGO-LUGO; BILYEU, 2012).

Metais como o cromo têm características bioacumulativas, não se decompõe e tem baixa biodegradabilidade, por isso traz sérias consequências ao meio ambiente, permanecendo ativos e sendo absorvidos pelos organismos em concentrações muito maiores daquela do lançamento inicial. No solo, estes metais podem ser absorvidos pelas plantas, que servirão de alimento para animais e para o homem. Além disso, podem ser lixiviados no perfil do solo, podendo atingir facilmente os lenções freáticos ou reservatórios, contaminando as fontes de abastecimento (MAGRO *et al.*, 2013).

O principal meio de transporte de cromo para longas distâncias é através do ar atmosférico, que ocorre sob a forma de material particulado, oriundos principalmente de processos industriais, sendo os de metalurgia mais significativos. Nos oceanos, a entrada de cromo se dá com associações de materiais particulados provenientes dos rios, e em menor proporção derivados de erosões de rochas provenientes da atmosfera (BRANDÃO, 2013).

É sabido a respeito das características cancerígenas do Cr(VI), mas também há especulações de que o Cr(III) também teria essa característica. Algum parâmetro do corpo

receptor pode favorecer a oxidação do Cr(III) a Cr(VI), o que pode trazer consequências à fauna e à saúde humana. As reações de conversão de Cr(III) ao Cr(VI) e vice-versa, ocorrem naturalmente no meio, porém a forma hexavalente ocorra em menores concentrações. Portanto, mesmo a toxicidade do Cr(III) sendo menor, se estiver em concentrações elevadas, pode acarretar consequências indesejáveis ao meio ambiente (BRANDÃO, 2013). Com isso, todas as formas de cromo podem ser tóxicas em grandes concentrações, sendo a hexavalente cerca de cem vezes mais tóxica do que a trivalente (MAGRO *et al.*, 2013). Diante disso, foi estabelecido que o teor máximo permitido pela legislação nacional é de $1,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ para Cr(III) e $0,05 \mu\text{g mL}^{-1}$ para Cr(VI) (AGUIAR; NOVAES, 2002).

Resíduos de Cr(VI) podem ser removidos de sistemas aquosos por diferentes processos, tais como redução química de Cr(VI) para Cr(III) e posterior precipitação, troca iônica, osmose reversa e adsorção (ÖLMEZ, 2009).

1.3. Adsorção de metais potencialmente tóxicos

Os contaminantes mais comuns em águas residuais (efluentes industriais, esgoto doméstico, entre outros) são metais tóxicos, compostos inorgânicos, poluentes orgânicos e outros compostos complexos. Todos estes contaminantes liberados para o ambiente por meio de águas residuais são prejudiciais para os seres humanos e para o meio ambiente. Por esse motivo, a necessidade de remoção desses contaminantes torna-se obrigatória para a manutenção da qualidade de vida (SILVA; PINEDAB; BERGAMASCO, 2014). Geralmente, essas substâncias encontram-se em baixas concentrações, e por isso são dificilmente removidas pelos processos convencionais de tratamento (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Processos como precipitação, permuta iônica, filtração por membrana e osmose reversa, já foram aplicadas para a remoção de poluentes de águas residuais, porém são métodos que têm as desvantagens de necessitar de equipamentos caros e/ou utilização de produtos químicos (BANJAMERIAN, 2009). Um dos métodos de grande aplicabilidade voltados para o tratamento das águas para reduzir os níveis de compostos tóxicos dos efluentes industriais, tem sido a adsorção. ARAÚJO (2002) diz que para a remoção dos metais de sistemas aquosos, como é o caso do cromo, o processo de adsorção, regula a mobilidade e a biodisponibilidade dos poluentes em solução. É uma técnica que tem

vantagens em relação às outras, por ser econômica e fácil de usar, além disso, é de fácil operação e insensível a substâncias tóxicas (JUSOHA, 2007). De acordo com CHEIS (2013), a adsorção se destaca em relação aos outros processos de remoção, pois é um processo físico-químico eficaz na remoção de íons de metais de águas até mesmo quando presentes em baixas concentrações. Além disso, o processo de adsorção, especialmente do Cr(VI), pode ser avaliado quantitativamente por meio das isothermas de adsorção (VOLESKY, 2004).

O processo de adsorção consiste na acumulação de uma substância em uma superfície, em que a substância adsorvida é chamada de adsorbato, e a superfície que irá adsorver é chamada de adsorvente. Essa adsorção pode ser física, onde o adsorbato liga-se ao adsorvente através de interações mais fracas, e, portanto, reversíveis, como as forças de Van der Waals; ou química, quando ocorre ligação covalente entre adsorvente e adsorbato, de maneira irreversível (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A adsorção é uma técnica de remoção que pode utilizar uma variedade de adsorventes, de custo relativamente baixo, o que a deixa em vantagem em relação a outras técnicas como precipitação, floculação, tratamento eletroquímico e troca iônica (TUUTIJARVII *et al.*, 2009). Além disso, ocorre baixa geração de resíduos e os metais podem ser recuperados, havendo a possibilidade de reutilização do adsorvente. Como consequência, é desejável a obtenção de um adsorvente efetivo, de baixo custo e com alta capacidade de adsorção para poluentes (SILVA; BERGAMASCO, 2014) (GUPTA; BABU, 2009).

O processo de adsorção é influenciado pela natureza do adsorvente e do adsorbato e condições nas quais ocorre esse processo. Alguns parâmetros externos influenciam na capacidade de adsorção, como por exemplo, pH, temperatura, velocidade de agitação em sistema batelada, concentração inicial do adsorbato e do adsorvente e presença de outras espécies que possam competir pelos sítios de adsorção (MATOS, 2008).

1.4. Nanopartículas metálicas

Com o aumento da poluição ambiental dos recursos hídricos, tecnologias estão sendo desenvolvidas para o tratamento de efluentes contaminados, antes de serem despejados em rios. Dentro desse contexto, processos de tratamento de efluentes líquidos usando materiais de baixo custo e/ou renovável e sustentável, como as nanopartículas metálicas têm sido

desenvolvidas. Os nanomateriais são partículas cujo tamanho situa-se entre 1 a 100 nanômetros (nm), e nessa escala apresentam características funcionais que não estão presentes na escala macro. Apresentam uma elevada área superficial e, essa propriedade lhes confere, em muitos casos, excelentes interações com a matriz a qual está inserida, pois as propriedades interfaciais regem os fenômenos deste sistema (VENKATESAN; SANTHANALAKSHMI, 2010) (^aSHARMA *et al.*, 2017) (RIZWAN *et al.*, 2017). Por essa razão, são potenciais adsorventes que podem ser utilizados no processo de adsorção de contaminantes.

Na Tabela 1.2, segue alguns trabalhos relatados na literatura que utilizaram nanopartículas no processo de adsorção de contaminantes.

Tabela 1.2. Adsorção de contaminantes por nanopartículas.

Nanomateriais	Composto	Referência
Magnetita	Arsênio	Silva <i>et al.</i> , 2014
Magnetita (Fe ₂ O ₃)	Cr(VI)	Yamura <i>et al.</i> , 2010.
Carvão de bambu revestida com NPs Co	Cr(VI)	Wang <i>et al.</i> , 2012.
NPs Co	Vermelho do congo	Liang e Zhao, 2012
NPs Fe ⁰	Cr(VI)	Shi <i>et al.</i> , 2011.
Maghemita (γ Fe ₂ O ₃)	Vermelho do congo	Afkhami <i>et al.</i> , 2010

As nanopartículas monometálicas, constituídas de apenas um metal, diferem entre si de acordo com o metal que a constitui, podendo ser de metal magnético, metálico ou de transição, por exemplo. As nanopartículas bimetálicas são constituídas por dois metais, e a interação específica entre eles promovem um aumento da estabilidade das nanopartículas. De acordo com FANG (2011) e LUO (2012) metais como o Ni e Ag depositado sobre Fe acelera a velocidade da reação.

Essas nanopartículas podem ser sintetizadas por diferentes métodos, como radiólise, processo de liga mecânica, decomposição térmica, redução química e eletroquímica. Porém, o método da redução química é o mais utilizado, no qual se pode fazer uso de vários grupos funcionais para estabilizar as nanopartículas e diferentes reagentes redutores, como o borohidreto de sódio, ascorbato e hidrogênio elementar. Esses nanomateriais têm aplicações em diferentes campos, como semicondutores, materiais eletro-ópticos e magnéticos, catálise, remoção de poluentes orgânicos e remoção de íons metálicos tóxicos, dentre outros (^bSHARMA *et al.*, 2017).

Os materiais magnéticos de dimensões nanométricas podem ser encontrados na natureza, tais como as nanopartículas de magnetita presentes em muitas bactérias, insetos e animais maiores. Muitos animais migratórios também possuem nanopartículas magnéticas em seu corpo e as utilizam como bússola biomagnética. Mas a partir da década de 1980, os nanomateriais magnéticos artificiais começaram a ser sintetizados, devido principalmente à disponibilidade de instrumentação adequada à caracterização de estrutura e propriedades em nanoescala e ao desenvolvimento de várias rotas de síntese e tratamentos de superfície elaborados. Entre os materiais magnéticos preparados em dimensão nanométrica destacam-se aqueles produzidos a partir de metais de transição como Fe, Co e Ni e suas ligas (SOLER; PATERNO, 2015).

As partículas magnéticas nanométricas estão sendo considerados potenciais adsorventes para remoção de poluentes aquosos, devido a sua elevada área superficial e fácil separação em campos magnéticos externos. Vários trabalhos foram publicados envolvendo o uso de vários tipos de nanopartículas magnéticas para remoção de corantes (LIANG; ZHAO, 2012) (WANG *et al.*, 2012) (ODA; HORITA; YAMAURA, 2009).

Muitas pesquisas foram voltadas para a utilização de nanopartículas magnéticas à base de óxidos de ferro, que apresentam comportamento superparamagnético, ou seja, não mantêm suas propriedades magnéticas na ausência de um campo magnético. Por esse motivo, novas pesquisas estão sendo voltadas para a utilização de outras nanopartículas a base de outros metais de transição, como o níquel e o cobalto. Estes metais possuem várias propriedades que são mais ideais do que àquelas observadas para os óxidos de ferro, como por exemplo, exibem comportamento ferromagnético, ou seja, retêm suas propriedades magnéticas na ausência de um campo magnético (SARGENTELLI; FERREIRA, 2010).

As nanopartículas magnéticas de cobalto, além das vantagens mencionadas anteriormente, apresentam alta resistência a corrosão e desgaste. Além disso, é facilmente sintetizada pelo processo de redução química, com a utilização de agentes redutores como borohidreto de sódio (NaBH₄). O controle do meio reacional torna-se mais fácil, à medida que é realizado à temperatura ambiente (NAZ *et al.*, 2014). LIANG e ZHAO (2012) relatou a utilização das nanopartículas de cobalto na remoção do vermelho congo em apenas 2 min de

reação; ARSHADI (2015) desenvolveu um método de remoção do alaranjado de metila por NPs Co imobilizadas em uma superfície modificada por SiO₂- Al₂O₃.

1.5. Estudos cinéticos de adsorção

Os modelos cinéticos têm sido desenvolvidos para testar os dados obtidos experimentalmente, investigando os mecanismos de adsorção e as etapas que controlam o processo, como a transferência de massa e as reações químicas, caso elas ocorram (FEBRIANTO, 2009). Calcular e entender os parâmetros cinéticos são importantes nos processos de adsorção, pois permite calcular a velocidade de adsorção, o tempo necessário para promover a remoção dos contaminantes e a quantidade adsorvida (AZIZIAN, 2004) (SCHEER, 2002).

Os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem são utilizados para analisar a cinética de adsorção. O modelo de pseudo-primeira ordem é obtida a partir da equação de Lagergren (Equação 1.1), e a de pseudo-segunda ordem a partir da Equação 1.2 (NASCIMENTO *et al.*, 2014) (KATARIA, 2016).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2,303}\right)t \quad (\text{Eq. 1.1}) \qquad \frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{Eq. 1.2})$$

Onde: q_e (mg g⁻¹) e q_t (mg g⁻¹) são capacidades de adsorção de Cr(VI) por unidade de massa no equilíbrio e no tempo t (horas), respectivamente; k_1 (g mg⁻¹min⁻¹) e k_2 (g mg⁻¹min⁻¹) são as constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, respectivamente.

1.6. Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção é a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes a uma dada temperatura. Em soluções aquosas, a concentração geralmente é expressa em unidades de massa. A concentração do adsorvido no sólido é dado como massa adsorvida por unidade de massa do adsorvente. Essas relações de equilíbrio são expressas por modelos que correlacionam matematicamente as quantidades adsorvidas no meio reacional (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

O equilíbrio pode ser afetado pelas características do adsorvente, como, sítios ativos e distribuição dos poros; e pelas do adsorbato, como, dipolos, formas e tamanho da molécula (SOUSA NETO, 2011).

Muitas equações de isothermas foram propostas com dois ou mais parâmetros para ajustar os dados experimentais sobre os valores de q (capacidade máxima de adsorção) versus C_e (concentração do adsorbato no equilíbrio). Dentre as mais comumente utilizadas, encontram-se as equações de Langmuir e Freundlich. Suas maiores utilizações são devido ao fato de se prever a capacidade máxima de adsorção do material (modelo de Langmuir) e a capacidade de descrever o comportamento dos dados experimentais.

A equação modelo de Langmuir é uma das equações mais utilizadas para representação de processos de adsorção. Ela parte do pressuposto de que o adsorvente possui um número definido de sítios com energia equivalente, a adsorção ocorre em uma monocamada e cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida (EL-BINDARY *et al.*, 2014). A Equação 1.3, representa a isoterma de Langmuir:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} \cdot c_e + \frac{1}{K_L \cdot q_{max}} \quad (\text{Eq. 1.3})$$

k_L é a constante de equilíbrio do modelo de Langmuir ($L \text{ mg}^{-1}$) e q_{max} (mg g^{-1}) é a capacidade máxima de adsorção.

O modelo proposto por Freundlich faz a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução em um modelo com características empíricas. Este modelo empírico pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada. O modelo considera o sólido heterogêneo, com diferentes energias adsortivas, ou seja, diferentes locais com diferentes energias de adsorção estão envolvidos durante o processo (FEBRIANTO, 2009) (KATARIA, 2016). A equação da isoterma de Freundlich é dada na Equação 1.4:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log c_e \quad (\text{Eq. 1.4})$$

K_F é a constante isotérmica de Freundlich ($L g^{-1}$) que é um indicador de aproximação da capacidade de adsorção e n é a intensidade de adsorção que mede o desvio da linearidade da adsorção. Se $n=1$ descreve a adsorção como linear, $n > 1$ descreve a adsorção como um processo químico e $n < 1$ indica que o processo de adsorção é um processo físico (WIBOWO *et al.*, 2017) (DESTA, 2013). Além disso, esse modelo sugere que a energia de adsorção não é constante, mas diminui exponencialmente após a conclusão do processo de adsorção (KUMAR *et al.*, 2010).

A partir da obtenção dos dados experimentais, é calculado os valores de c_e e q_e de cada concentração a uma temperatura constante, para verificar qual modelo que mais se adequa aos experimentos realizados.

Os modelos de isothermas podem estar de acordo, em maior ou menor extensão, com os dados experimentais. Geralmente os coeficientes de determinação (R^2) são utilizados para identificar o melhor modelo de isoterma. Além disso, é possível comparar os valores q_{max} (capacidade máxima de adsorção) experimental e teórico (previsto pelo modelo). Quanto melhor a adequação do modelo aos dados experimentais, isto é, quanto mais próximos forem os valores previstos dos resultados observados experimentalmente, melhor o ajuste, mais próximos os valores de q_{exp} e o q_{teo} , e mais próximo de 100 o valor de R^2 (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Quando se dispõe de isothermas a diferentes temperaturas, é possível calcular os parâmetros termodinâmicos, variação de entalpia (ΔH^0 kJ mol⁻¹), variação de entropia (ΔS^0 J mol⁻¹ K⁻¹) e energia livre padrão (ΔG^0 kJ mol⁻¹), a partir de métodos gráficos e aproximações.

Quando o modelo de Langmuir se ajusta bem aos dados experimentais, a constante de adsorção de Langmuir (K_L), que está relacionada com a constante de equilíbrio de adsorção, é empregada para calcular os parâmetros termodinâmicos (BONIOLO; YAMAURA; MONTEIRO, 2010). A partir do valor calculado de K_L , e através da equação de Van't Hoff (Equação 1.5), é possível plotar um gráfico $\ln K_L$ versus T^{-1} , cujo comportamento linear pode permitir a estimativa direta dos parâmetros termodinâmicos ΔS_{ads} e ΔH_{ads} , a partir dos respectivos coeficientes linear e angular, e a obtenção de ΔG_{ads} pode ser calculada a partir da Equação 1.6.

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (\text{Eq. 1.5})$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H - T \cdot \Delta S^\circ \quad (\text{Eq. 1.6})$$

Onde R (8.314 J/mol. K) é a constante de gás ideal, T (K) é a temperatura em Kelvin e K_L (L mg^{-1}) é a constante de Langmuir.

2. Objetivo geral

Tendo como referência os aspectos teóricos apresentados nos itens anteriores, esse trabalho tem como objetivo avaliar a remoção de Cr(VI) em sistemas aquosos por nanopartículas magnéticas de cobalto.

2.1. Objetivos específicos

- Sintetizar e caracterizar as nanopartículas de cobalto;
- Aplicar as nanopartículas na remoção de Cr(VI) em sistemas aquosos e avaliar a influência de diferentes parâmetros como: concentração de cromo, dose de nanopartículas, pH e temperatura na eficiência de remoção;
- Realizar um estudo cinético da remoção de Cr(VI) pelas nanopartículas;
- Obter as isotermas de remoção e aplicar os modelos de Langmuir e Freundlich;
- A partir da melhor isoterma, obter os parâmetros termodinâmicos de adsorção: variação de entalpia (ΔH^0 kJ mol⁻¹), variação de entropia (ΔS^0 J mol⁻¹ K⁻¹) e energia livre padrão (ΔG^0 kJ mol⁻¹);
- Realizar um estudo de dessorção.

3. Referências bibliográficas

ABREU, M.A. Reciclagem do resíduo de cromo da indústria do curtume como pigmentos cerâmicos. 144 f. Trabalhos de conclusão de curso (Tese) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.

AFKHAMI, A.; MOOSAVI, R.; J. HAZARD. M. Adsorptive removal of Congo red, a carcinogenic textile dye, from aqueous solutions by maghemite nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials**, Volume 174, Issues 1–3, Pages 398-403, 2010.

AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAIS, A. C. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Quim. Nova**, Vol. 25, No. 6B, 1145-1154, 2002.

ALVES, A. N. L.; ROSA, H. V. D. Exposição ocupacional ao cobalto: aspectos toxicológicos. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, 39(2), 129-139, 2003.

ARAÚJO, M. H. P. O.; BARROS, E. B.; FREIRE, J. A. Utilização de Nanopartículas Magnéticas na Adsorção de Metais Pesados, Universidade Federal de Campina Grande, Depto. Engenharia de Minas, Campina- CG, 2016.

ARSHADI, M. Adsorptive removal of an organic dye from aqueous solution with a nano-organometallic: Kinetic, thermodynamic and mechanism. **Journal of Molecular Liquids**, v. 211, p. 899-908, 2015.

AVILA-CAMPOS, M. J. Metais Pesados: Um Perigo Eminente, Departamento de Microbiologia, Universidade de São Paulo, 2015.

AZIZIAN, S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. **Journal of Colloid and Interface Science**, Volume 276, Issue 1, Pages 47-52, 2004.

BANJAMERIAN, M. J.; MORADI, S. E.; NOORI, A.; SALAHI, H. The effect of surface modification on heavy metal ion removal from water by carbon nanoporous adsorbent. **Applied Surface Science**, Volume 256, Edição 5, páginas 1347-1354, 2009.

BARONI, P. *et al.* Adsorção de cromo em coluna de leito fixo, utilizando quitosana natural e reticulada. In: VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. São Paulo, Unicamp, 2005.

BARRERA, L. M.; JIMÉNEZ, F. M. G.; MORENO, A. O.; GARRIDO, T. L. V.; CABRERA, A. S.; RODRÍGUEZ, C. H. H.; URBINA, E. C. Isolation, identification and characterization of a *Hypocrea tawa* strain with high Cr (VI) reduction potential. **Biochemical Engineering Journal**, v. 40, p. 284– 292, 2008.

BARRERA-DÍAZ, C. E.; LUGO-LUGO, V.; BILYEU, B. A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr (VI) reduction. **Journal of Hazardous Materials**, Volumes 223–224, Pages 1-12, 2012.

BENHAMMOU, A.; YAACOUBI, A.; NIBOU, L.; TANOUTI, B. Chromium (VI) Adsorption from Aqueous Solution onto Moroccan Al-pillared and Cationic Surfactant Stevensite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 140, p. 104-109, 2007.

BONIOLO, M. R.; YAMAURA, M.; MONTEIRO, R. A. Residual biomass for removal of uranyl ions. **Quím. Nova**, vol.33, n.3, pp.547-551, 2010.

BRANDÃO, C. A. Remoção de cromo (VI) e carbono orgânico total em biorreatores híbridos sequenciais, Trabalho de conclusão de curso (Dissertação), Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG, 2013.

CARDOSO, L. M. N.; CBASIN, A. A. M. Ecotoxicologia do cádmio e seus compostos. **Caderno de referência ambiental**, v. 6, Centro de Recursos Ambientais, Salvador, Ba, 2001.

CAVALCANTI, J. E. W. A. Manual de tratamento de efluentes, 2 ed. São Paulo: Engenho Editora, 2012.

CHEIS, D. Os danos que o cromo hexavalente pode causar à saúde, 2013. Disponível em: <http://www.revistatae.com.br/noticiaInt.asp?id=6928>. Acessado em: 16/01/2018.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE-CONAMA, Conselho Nacional de meio ambiente- Resolução nº 357 de 17/03/2005.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE-CONAMA, Conselho Nacional de meio ambiente- Resolução nº 430 de 13/05/2011.

DALCIN, M. G. *et al.* Evaluation of hexavalent chromium removal in a continuous biological filter with the use of central composite design (CCD). **Journal of Environmental Management**, Volume 92, Issue 4, Pages 1165-1173, 2011.

DERMOU, E.; VELISSARIOU, A.; XENOS, D.; VAYENAS, D. V. Biological chromium (VI) reduction using a trickling filter. **Journal of Hazardous Materials B126**, pp 78-85, 2005.

DESTA, M. B. Experimentos de sorção em lote: Estudos de isotermia de Langmuir e Freundlich para a adsorção de íons metálicos tóxicos na palha de teff (*Eragrostis tef*) Resíduos agrícolas. **J. Termodinâmica**, 2013.

DIBLASI FILHO, I. Ecologia Geral. Rio de Janeiro: Editora Ciência Moderna Ltda, 2007.

EL-BINDARY, A. A.; DIAB, M. A.; HUSSIEN, M. A.; EL- SONBATI, A. Z.; EESSA, A. M. Adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto polyacrylonitrile/activated carbon composite. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Volume 124, Pages 70-77, 2014.

FANG, Z. *et al.* Debromination of polybrominated diphenyl ethers by Ni/Fe bimetallic nanoparticles: Influencing factors, kinetics, and mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, n. 2-3, p. 958-969, 2011.

FEBRIANTO, J.; KOSASIH, A. N.; SUNARSO, J.; JU, Y.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, Volume 162, Issues 2–3, Pages 616-645, 2009.

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, pp 407-418, 2011.

GAD, C. S. Acute and chronic systemic chromium toxicity. **Sci. Tot. Environ**, 86, pp. 149-157, 1989.

GENG, B.; HUI, Z.; LI, T.; QI, X. Kinetics of hexavalent chromium removal from water by chitosan-Fe⁰ nanoparticles. **Chemosphere**, Volume 75, Issue 6, Pages 825-830, 2009.

GERÇEL, Ö.; GERÇEL, H. F. Adsorption of lead (II) ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from biomass plant material of *Euphorbia rigida*. **Chemical Engineering Journal**, vol. 132, 2007.

GUPTA, S.; BABU, B. V. Removal of toxic metal Cr (VI) from aqueous solutions using sawdust as adsorbent: Equilibrium, kinetics and regeneration studies. **Chemical Engineering Journal**, Volume 150, Issues 2–3, Pages 352-365, 2009.

GUPTA, V. K.; RASTOGI, A.; NAYAK, A. Adsorption studies on the removal of hexavalent chromium from aqueous solution using a low cost fertilizer industry waste material. **Journal of Colloid and Interface Science**, Volume 342, Issue 1, Pages 135-141, 2010.

HU, J.; CHEN, G.; LO, I. M. C. Removal and recovery of Cr (VI) from wastewater by maghemite nanoparticles. **Water Research**, Volume 39, Issue 18, Pages 4528-453, 2005.

JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolécita – influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química Nova**, Vol. 27, N^o. 5, 734-738, 2004.

JORGE, M. S.; VITTO, L. M.; LAMÔNICA, D. A. C.; HAGE, S. R. V. A exposição ao chumbo como fator de risco para alterações no desenvolvimento da linguagem. **Rev Soc Bras Fonoaudiol**, 13(2):161-5, Bauru (SP), 2008.

JUSOHA, A.; LAM, S. S.; NORAAINI, A.; NOOR, M. J. M. M. A simulation study of the removal efficiency of granular activated carbon on cadmium and lead. **Desalination**, 206, pp. 9-16, 2007.

KATARIA, N.; GARG, V. K.; JAIN, M.; KADIRVELU, K. Preparation, characterization and potential use of flower shaped Zinc oxide nanoparticles (ZON) for the adsorption of Victoria Blue B dye from aqueous solution. **Advanced Powder Technology**, v. 27, n. 4, p. 1180-1188, 2016.

KAWAI, B.; URIAS, C.; LEONEL, L.; ALMADO, M. Poluição ambiental por metais. Disponível em: <http://www.fernandosantiago.com.br/met90.htm>, acessado em 07/03/2018.

KELLER, W.; CHERNICHARO, C.A.; LAUFFER, J.; MOREIRA, R.V. O cromo nos resíduos sólidos de curtumes – Imobilização em materiais cerâmicos. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, 2005.

KOTAŠ, J.; STASICK, Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. **Environmental Pollution**, Volume 107, Issue 3, Pages 263-283, 2000.

KUMAR, P. S. *et al.* Adsorção de corante a partir de solução aquosa por casca de castanha de caju: estudos sobre isoterma de equilíbrio, cinética e termodinâmica de interações. **Desalinização**, 261 (1-2), pp. 52 – 6, 2010.

LIANG, X.; ZHAO, L. Room-temperature synthesis of air-stable cobalt nanoparticles and their highly efficient adsorption ability for Congo red. **RSC Advances**, 2, 5485–5487, 2012.

LUO, S. *et al.* Improved debromination of polybrominated diphenyl ethers by bimetallic iron–silver nanoparticles coupled with microwave energy. **Science of The Total Environment**, v. 429, p. 300-308, 2012.

MAGRO, C. D.; DEON, M. C.; THOMÉ, A.; PICCIN, J. S.; COLLA, L. M. Biossorção passiva de cromo (VI) através da microalga *Spirulina platensis*. **Quím. Nova**, vol.36, nº.8, São Paulo, 2013.

MANAHAM, S. E. Fundamentals of environmental chemistry, 2ª Ed, CRC Press LLC, Boca Raton, 1024p, 2004.

MATOS, W. O.; NÓBREGA, J. A.; SOUZA, G. B.; NOGUEIRA, A. R. A. Especificação redox de cromo (VI) em solo acidentalmente contaminado com solução sulfocrômica. **Quim. Nova**, Vol. 31, Nº. 6, 1450-1454, 2008.

MOHAN, D.; PITTMANJR, C. U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. **Journal of Hazardous Materials**, Volume 137, Issue 2, Pages 762-811, 2006.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, D. G. S. C. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Imprensa universitária da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

ODA, H. T. Y.; HORITA, A. S.; YAMAURA, M. Cinética do processo de adsorção de íons de Th na quitosana magnética, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN - CNEN/SP, 2009.

ÖLMEZ, T. The optimization of Cr (VI) reduction and removal by electrocoagulation using response surface methodology. **Journal of Hazardous Materials**, Volume 162, pp 1371-1378, 2009.

PACHECO, J. W. F. C.; Curtumes, São Paulo: CETESB, 2005. 76 p. (1 CD), Série (P+L). Disponível em :< <http://WWW.cetesb.sp.gov.br>>. Acessado em 28/01/2018.

PAGANINI, S. W.; SOUZA, A.; BOCCHIGLIERI. Avaliação do comportamento de metais pesados no tratamento de esgotos por disposição no solo. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. v. 9, n. 3, p. 225-239, 2004.

PELLERIN, C.; BOOKER, S. M. Reflections on hexavalent chromium: health hazards of an industrial heavyweight. **Environ Health Perspect**, 108(9): A402–A407, 2000.

RIZWAN, M. *et al.* Effect of metal and metal oxide nanoparticles on growth and physiology of globally important food crops: A critical review. **Journal of Hazardous Materials**, Volume 322, Part A, Pages 2-16, 2017.

SARGENTELLI, V.; FERREIRA, A. P. Nanopartículas magnéticas: o cobalto. **Eclética Química**, vol.35, nº4, São Paulo, 2010.

SCHEER, N.; RIEDL, I.; WARREN, J. T.; KUWADA, J. Y.; CAMPOS-ORTEGA, J. A. A quantitative analysis of the kinetics of Gal4 activator and effector gene expression in the zebrafish. **Mechanisms of Development**, source: 112 (1-2): 9-14, 2002.

^aSHARMA, G.; KUMAR, A.; SHARMA, S.; NAUSHAD, M.; DWIVEDI, R. P.; ALOTHMAN, Z. A.; MOLA, G. T. Novel development of nanoparticles to bimetallic nanoparticles and their composites: A review. **Journal of King Saud University - Science**, 2017.

^bSHARMA, G.; KUMAR, D.; KUMAR, A.; AL-MUHTASEB, A. H.; PATHANIA, M.; NAUSHAD, M.; MOLA, G. T. Revolution from monometallic to trimetallic nanoparticle composites, various synthesis methods and their applications: A review. **Materials Science and Engineering: C**, v. 71, p. 1216-1230, 2017.

SHI, L.; ZHANG, X.; CHEN, Z. Removal of Chromium (VI) from wastewater using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron. **Water Research**, Volume 45, Issue 2, Pages 886-892, 2011.

SILVA, C. S.; PEDROSO, M. F. M. Ecotoxicologia do cromo e seus compostos. Série Cadernos de Referência Ambiental, v. 5, Salvador- Ba, 2001.

SILVA, M. F.; PINEDA, E. A. G.; BERGAMASCO, R. Aplicação de óxidos de ferro nanoestruturados como adsorventes e fotocatalisadores na remoção de poluentes de águas residuais. **Química Nova**. v. 38, n. 3, p. 393-398, 2014.

SOLER, M. A. G.; PATERNO, L. G. Nanomateriais magnéticos. **Nanoestruturas**, Volume 1, P-P 173, 175-221, 2015.

SOUZA NETO, V. O. *et al.* Coconut bagasse treated by thiourea/ ammonia solution for cadmium removal: kinetics and adsorption equilibrium. **Bioresources**, v. 7, n. 2, p. 1504-1524, 2012.

SUSSULINI, A.; ARRUDA, M. A. Z. Determinação de cromo (VI) por espectrometria de absorção atômica com chama após a extração e pré- concentração no ponto nuvem. **Eclética**

Química, Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), Instituto de Química, Departamento de Química Analítica, Volume 31, número 1, 2006.

TITO, G. A.; CHAVES, L. H. G. Adsorção de cromo (III) em bentonita natural. **Engenharia Ambiental** - Espírito Santo do Pinhal, v. 6, n. 3, p. 291-305, set/dez 2009.

TUUTIJÄRVI, T.; Lu, J.; SILLANPÄÄ, M.; CHEN, G. As (V) adsorption on maghemite nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials**, Volume 166, Issues 2–3, Pages 1415-1420, 2009.

UZUM, Ç. Synthesis and characterization of kaolinite-supported zero-valent iron nanoparticles and their application for the removal of aqueous Cu^{2+} and Co^{2+} ions. **Applied Clay Science**, Volume 43, Issue 2, Pages 172-181, 2009.

VALLE, C. E. do. Qualidade Ambiental. ISO 14000. 5^oed. São Paulo: SENAC, 2004.

VENKATESAN, P.; SANTHANALAKSHMI, J. Synthesis, characterization and catalytic activity of trimetallic nanoparticles in the Suzuki C–C coupling reaction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Volume 326, Issues 1–2, Pages 99-106, 2010.

VIRGA, H. P.; GERALDO, L. P.; SANTOS, F. H. Avaliação de contaminação por metais pesados em amostras de siris azuis, Assessment of heavy metal contamination in blue crab specimens Rossana. **Ciência Tecnologia Alimentos**, Campinas, 27(4): 779-785, 2007.

VOLESKY, B. Advances in biosorption of metals: Selection of biomass types. **Microbiol.** Ver, 14, 291-301, 1994.

VOLESKY, B. Sorption and biosorption. Quebec: BV-Sorbex, St. Lambert, p. 326, 2004.

WANG, Y.; WANG, X. J.; LIU, M.; WANG, X.; WU, Z.; YANG, L. Z.; XIA, S. Q.; ZHAO, J. F. Cr(VI) removal from water using cobalt-coated bamboo charcoal prepared with microwave heating. **Industrial Crops and Products**, vol 39, pp 81–88, 2012.

WIBOWO, E. Reduction of seawater salinity by natural zeolite (Clinoptilolite): Adsorption isotherms, thermodynamics and kinetics. **Desalination**, Volume 409, Pages 146-156, 2017.

YAMURA, M.; CAMILO, R. L.; COHEN, V. H.; GONÇALVES, M. A. Remoção de Cr (VI) para o tratamento de efluentes indústrias utilizando a magnetita. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN. Butantã – São Paulo – Brasil, 2000.

ZHANG, X. *et al.* Removal of Pb (II) from water using synthesized kaolin supported nanoscale zero-valent iron. **Chemical Engineering Journal**, Volume 163, Issue 3, Pages 243-248, 2010.

ZHU, H. *et al.* Removal of arsenic from water by supported nano zero-valent iron on activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, Volume 172, Issues 2–3, Pages 1591-1596, 2009.

1. Introdução

A poluição da água causada por poluentes orgânicos e inorgânicos é de extrema importância devido aos efeitos tóxicos e cancerígenos que podem acometer os seres vivos. Portanto, há uma necessidade urgente de remover ou pelo menos minimizar os impactos que esses contaminantes podem provocar, levando-se em consideração as legislações vigentes estabelecidas pelas agências nacionais e internacionais.

O cromo é um metal de transição, duro, frágil, de coloração cinza, não tem cheiro e bastante resistente à corrosão. É obtido a partir de seus compostos, não existindo livre na natureza, sendo o mineral cromita (FeCr_2O_4) o principal precursor desse metal (RUPPENTHAL, 2013). Pode ser encontrado naturalmente em rochas, animais, plantas, solo, poeiras e névoas vulcânicas. Nas rochas graníticas a concentração de cromo pode variar de 2 a 90 ppm, 1.000 a 3.400 ppm em rochas ultramáficas, 30 a 590 ppm em xisto e argila (SILVA; PEDROSO, 2001). No ar atmosférico, as concentrações de cromo encontradas são menores que $0,1 \mu\text{g m}^{-3}$, e em água não contaminada os valores estão na faixa de fração de $1,0 \mu\text{g}$ a poucos $\mu\text{g L}^{-1}$, sendo que na água potável a concentração aceita é de até $50 \mu\text{g L}^{-1}$. Na maioria dos solos, o cromo é encontrado em baixas concentrações ($2\text{-}60 \text{ mg L}^{-1}$) e somente uma fração desse cromo está disponível para as plantas (WHO, 1988).

O cromo é considerado um metal de características acumulativas. As espécies de Cr(III) e Cr(VI) são comumente encontradas por serem as formas mais estáveis. Na sua forma trivalente é encontrado em diversos compostos e é essencial ao metabolismo da glicose, lipídeos e proteínas. A forma hexavalente existente no meio ambiente é praticamente toda proveniente das atividades humanas, com propriedades mutagênicas e cancerígenas (COSTA *et al.*, 2010) (SILVA; PEDROSO, 2001) (MATOS, 2008) (LV *et al.*, 2011).

A toxicocinética dos compostos de cromo depende do estado de oxidação do metal e da natureza da ligação química. O Cr(VI) é incorporado pelos eritrócitos através da difusão passiva nas células, com posterior ligação com a globina, enquanto o Cr(III) liga-se às proteínas séricas sendo absorvido por difusão passiva ou fagocitose. Depois de absorvido o cromo é transportado pelo sangue para vários órgãos e tecidos, concentrando-se, principalmente, no fígado, rins, baço e pulmões (RUPPENTHAL, 2013). O cromo metálico e

os compostos de Cr(III) não oferecem um risco em potencial para a saúde humana, quando comparado ao Cr(VI), que são bem mais tóxicas e, portanto, prejudiciais. Enquanto a dose máxima recomendada de Cr(III) é $1,0 \mu\text{g mL}^{-1}$, a de Cr(VI) é de apenas $0,05 \mu\text{g mL}^{-1}$. A dose letal ingerida é de apenas 0,5 g, e a dose não letal apresenta características carcinogênicas. Os compostos de Cr(VI) podem provocar irritação nos olhos, pele e mucosas (SILVA; PEDROSO, 2001).

A escolha do tratamento mais indicado para remoção do metal depende das características do efluente, como a concentração de Cr(VI), pH, temperatura, volume de fluxo, demanda biológica de oxigênio (DBO), recursos disponíveis e as leis governamentais da região onde se realizará o tratamento. A adsorção tem sido uma técnica bastante aplicada em indústrias químicas e de processos para tratamento de efluentes e gases residuais, devido a sua versatilidade. A utilidade do processo de adsorção reside na simplicidade operacional e no potencial de reutilização de adsorventes durante aplicações de longo prazo (ACHARYA *et al.*, 2009).

Como uma alternativa eficiente para a recuperação ambiental de recursos hídricos contaminados por metais tóxicos surge os nanomateriais como adsorventes, que apresentam características que não são encontradas em materiais de maior tamanho, devido principalmente à sua elevada área superficial. Por esse motivo são utilizados em diversas aplicações, como na obtenção de sensores, células voltaicas, catálise e tratamento de resíduos orgânicos e inorgânicos (FAN *et al.*, 2012) (LIMA, 2013) (^bSHARMA *et al.*, 2017). A separação magnética tem sido considerada uma técnica rápida e eficaz para separar partículas magnéticas, e tem sido utilizada em diferentes áreas, como bioquímica, química analítica e minérios (AI *et al.*, 2010).

Recentemente, os materiais magnéticos têm sido aplicados para resolver problemas ambientais. YANG *et al.* (2008) desenvolveram partículas magnéticas de Fe_3O_4 para remoção de azul de metileno em solução aquosa. QU *et al.* (2008) sintetizaram nanotubos de carbono de paredes múltiplas preenchidos com partículas de Fe_2O_3 como adsorvente magnético para remoção de corantes. AI *et al.* (2010) sintetizaram um composto de carvão ativado/ CoFe_2O_4 para adsorção de verde malaquita. Diante dessa aplicabilidade dos materiais magnéticos, o presente trabalho tem como objetivo sintetizar nanopartículas magnéticas de cobalto (NPs Co)

e aplicá-las na remoção de Cr(VI) em solução aquosa, tendo em vista a necessidade de desenvolver um método eficaz para tratamento de águas contaminadas.

2. Metodologia

2.1. Reagentes

Os reagentes utilizados nesse trabalho estão listados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Reagentes utilizados no trabalho.

Reagente	Marca
Acetato de cobalto II	Dinâmica
Borohidreto de sódio 98%	Sigma-Aldrich
Etanol 95%	Vetec
Ácido Sulfúrico 98%	Synth
1,5-Difenilcarbazida	Neon comercial
Ácido nítrico	Merck
Cromato de potássio	Merck
Acetona	Merck
Hidróxido de sódio	Merck
Ácido clorídrico 37%	Merck

2.2. Equipamentos

Os equipamentos utilizados nesse trabalho estão listados na Tabela 2.2.

Tabela 2.2. Equipamentos utilizados no trabalho.

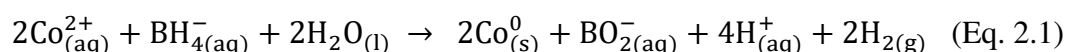
Equipamento/Acessório	Modelo	Marca
Agitador Magnético		Kasvi
Balança Analítica	Mettler Toledo	AG 104
pHmetro	3520 pH meter	Analítica
Mesa Agitadora	Incubator Shaker Series	New Brunswick Scientific
Espectrofotômetro de	AA-6701F	Shimadzu
Absorção Atômica com Chama		
Espectrômetro UV-Vis	Nanodrop 2000C	Thermo Scientific
Microscópio Eletrônico de	G2-20	Tecnai
Transmissão		
Espectrômetro de Raios X	D8 Discover	Bruker
Estufa	MA 032	Marconi
Centrífuga	5810R	Eppendorf

2.3. Preparo das soluções

Todas as soluções foram preparadas utilizando-se água ultrapura tipo I, obtida por sistema Milli-Q da Direct- Q 3UV. Preparou-se uma solução estoque de Cr(VI) na concentração de 500,0 mg L⁻¹, a partir do reagente cromato de potássio. As soluções de trabalho foram preparadas a partir da solução estoque na faixa de concentração de 40,0 a 300,0 mg L⁻¹. Após o preparo, as soluções foram armazenadas sob refrigeração a 4°C.

2.4. Síntese das nanopartículas de cobalto (NPs Co)

A síntese das nanopartículas de cobalto (NPs Co) foi realizada pelo método da redução em fase líquida, utilizando o borohidreto de sódio (NaBH₄) como agente redutor, de acordo com o método adaptado de Weng *et al.* (2014). Para realizar tal síntese, uma massa de 8,62 g do sal acetato de cobalto II tetrahidratado [Co (CH₃CO₂)₂(H₂O)₄], precursor dos íons Co²⁺, foi pesada e adicionada a 50,00 mL de solução etanol/água (4:1, v/v). O sistema foi mantido sob agitação constante durante 10 min. Após esse tempo, 100,00 mL de solução de NaBH₄ (1,08 mol L⁻¹) foi adicionada ao sistema a uma velocidade de aproximadamente 50,0 µL min⁻¹, também sob agitação constante. Deixou-se o sistema atingir a temperatura ambiente para posterior filtração a vácuo. As partículas de coloração preta foram lavadas com água Milli-Q, e três vezes com etanol. Finalmente, as nanopartículas foram secas em estufa a 40 °C por aproximadamente 2 horas e armazenadas sob refrigeração a -20 °C. A Equação 2.1 descreve a reação que acontece no processo.



2.5. Caracterização das nanopartículas

A caracterização das nanopartículas de cobalto foi realizada por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) Tecnai G2-12 - SpiritBiotwin FEI - 120 kV do Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Ele possui porta amostras single tilt, software de tomografia, câmara CCD, resolução de linha: 0,34 nm, resolução de ponto: 0,49 nm, aumento: 22× a 300.000×, Cs: 6,3 (aberração esférica) implicando em alto contraste.

A análise por Difração de Raios X foi realizada em um equipamento Bruker modelo D8 Discover, usando radiação Cu-K α ($\lambda = 0,1541$ nm) com variação angular 2θ de 5 a 95°.

2.5.1. Potencial de carga zero (pH_{PCZ})

Para determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) do adsorvente, adicionou-se 20,00 mL de uma solução de NaCl 0,050 mol L⁻¹ em seis frascos Erlenmeyers, que teve o pH inicial (pH_i) da solução de cada frasco ajustado para 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 e 12,0, com auxílio de uma solução de HCl ou NaOH, ambas na concentração 0,1 mol L⁻¹. Posteriormente ao ajuste de pH, foi adicionado 20,0 mg de NPs Co em cada Erlenmeyer e todos os frascos foram colocados sob agitação orbital a 25 °C por 48 hs. Após esse tempo, as suspensões foram centrifugadas a 3600 rpm (rotações por minuto) durante 10 min e os valores de pH final (pH_f) do sobrenadante foram medidos. O valor do pH_(PCZ) foi calculado fazendo-se a média aritmética dos pontos de pH final que se apresentaram constantes (CALVETE *et al.*, 2009) (GIACOMNI *et al.*, 2017).

2.6. Ensaios de remoção de Cr(VI) por NPs Co magnéticas

Os ensaios de remoção foram realizados em Erlenmeyers de 125 mL, sob o qual foi adicionado 20,00 mL da solução de trabalho de Cr(VI), preparada a partir da solução estoque, e a dose de nanopartículas de cobalto. As reações ficaram sob agitação vigorosa e constante a 220 rpm em um Incubator Shaker Series, da New Brunswick Scientific. Em tempos pré-determinados as alíquotas foram recolhidas e, então, filtradas em uma membrana de PTFE (0,45 mm e 13 mm de diâmetro, Millipore) para análise no Espectrofotômetro de absorção Molecular UV-Vis. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

O monitoramento da remoção de Cr(VI) foi realizado em um Espectrofotômetro UV-Vis (Thermo Scientific, Nanodrop 2000C). Foram utilizadas cubetas de polietileno de 1,5 mL com 1 cm de caminho óptico, da BioAgency. O comprimento de onda monitorado foi o 542 nm, usando o método colorimétrico da 1,5-difenilcarbazida para obtenção da concentração remanescente de Cr(VI).

Para investigar o mecanismo de remoção, fez-se a análise do Cr(III) também por Espectrofotometria de Absorção Molecular UV/Vis. Além da solução resultante da reação de

remoção de Cr(VI) por NPs Co, as nanopartículas foram digeridas com HNO₃ concentrado e a solução resultante foi analisada pelo método Cr(III)-EDTA. O comprimento de onda monitorado foi o 543 nm.

2.6.1. Método colorimétrico da 1,5-difenilcarbazida

Para avaliar a concentração de Cr(VI) remanescente na solução foi utilizado o método da 1,5-difenilcarbazida. Após cada reação, uma alíquota de 500,00 µL de amostra, previamente filtrada, foi transferida para um balão volumétrico de 10,00 mL, sob o qual também foram adicionados 20,00 µL de H₂SO₄ concentrado e 200,00 µL de 1,5-difenilcarbazida ($8,25 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹). O volume foi completado com água Milli-Q. A solução de 1,5-difenilcarbazida ($8,25 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹) foi preparada a partir da pesagem de 0,2000 g do reagente em 100,00 mL de acetona e 1,00 mL de H₂SO₄ (1:9). A solução resultante apresentava uma coloração levemente rósea (Figura 2.1), que foi analisada por Espectrofotometria UV/Vis, conforme descrito anteriormente.



Figura 2.1. Reação entre a 1,5-difenilcarbazina e Cr(VI).

2.6.2. Método Cr(III)-EDTA

Para avaliar a concentração de Cr(III), foram adicionados 4,00 mL da solução a ser analisada a 500,00 µL de uma solução de EDTA ($0,1$ mol L⁻¹). Adicionou-se 1,00 mL de tampão acetato ($0,18$ mol L⁻¹), pH 4,0, e 2,00 mL de água Mili-Q. O sistema foi aquecido em banho maria a uma temperatura de 80 °C por 30 minutos, e depois resfriado com gelo. A

solução resultante apresentava uma coloração lilás (Figura 2.2), que foi analisada por Espectrofotometria UV-Vis, com monitoramento do comprimento de onda de 543 nm.



Figura 2.2. Formação do complexo Cr(III)-EDTA.

2.6.3. Digestão das NPs Co

Para investigar o mecanismo de remoção de Cr(VI) pelas NPs Co, as nanopartículas após o processo foram digeridas e a solução resultante foi analisada para determinação de Cr(VI) e Cr(III). Para isso, após o término das reações, a solução foi centrifugada, o sobrenadante descartado e as NPs Co lavadas com água mili-Q. Foi adicionado às nanopartículas cerca de 2,00 a 3,00 mL de água e 2,00 mL de $\text{HNO}_3(\text{conc})$, e então a mistura foi aquecida a uma temperatura de cerca de 200 °C até a completa dissolução. Após esse procedimento, a solução foi transferida para um balão de 10,00 mL e o volume completado com água Milli Q.

2.6.4. Determinação dos parâmetros analíticos

Para garantir a confiabilidade do método de determinação da concentração de Cr(VI) e Cr(III) após os processos de remoção com análise no UV-Vis, foram determinados os seguintes parâmetros analíticos: faixa linear de trabalho (FLT), limites de detecção (LD) e quantificação (LQ).

A FLT foi determinada no intervalo de 0,500 a 40,0 mg L^{-1} para Cr(VI) e 5,00 e 40,0 mg L^{-1} para Cr(III). As absorbâncias foram medidas em um Espectrofômetro de Absorção

Molecular UV-Vis, Nanodrop 2000C da Thermo Scientific, que utiliza uma lâmpada de xenônio com leitura do comprimento de onda de 190-800 nm.. A quantificação do Cr(VI) e do Cr(III) foram feitas de acordo com as metodologias relatadas nos itens 2.6.1 e 2.6.2, respectivamente. A partir desses dados, fez-se a regressão linear dos pontos obtidos pelo método dos Mínimos Quadrados Ordinários, sendo a qualidade da curva avaliada pelo coeficiente de determinação (R^2). O Limite de detecção (LD) e o Limite de Quantificação (LQ) foram estimados a partir dos dados obtidos pela curva analítica, segundo as Equações 2.2 e 2.3 (INMETRO, 2016). As reações foram feitas m triplicatas, inclusive o branco da amostra.

$$LD = 3,3 \times \frac{s}{S} \quad (\text{Eq. 2.2})$$

$$LQ = 10 \times \frac{s}{S} \quad (\text{Eq. 2.3})$$

Em que s é o desvio padrão do branco da amostra ou coeficiente linear e S é o coeficiente angular da curva analítica.

2.6.5. Avaliação dos parâmetros que influenciam a remoção de Cr(VI) pelas NPs Co magnéticas

O tempo de equilíbrio do sistema foi determinado antes de avaliar a influência de diferentes parâmetros no processo de remoção de Cr(VI) pelas NPs Co magnéticas. Para isso, executou-se o procedimento descrito no item 2.6, utilizando-se uma solução de Cr(VI) 40,0 mg L⁻¹ e uma dose de NPs Co de 1,00 g L⁻¹ na temperatura de 25 °C. Alíquotas foram retiradas no intervalo de 24 horas. O ensaio foi realizado em triplicata.

Posteriormente, outros parâmetros foram avaliados, como dose das NPs Co (0,200; 0,400; 0,600; 0,800; 1,00; 1,60 e 2,00 g L⁻¹), concentração inicial de cromo (VI) (40,0; 80,0; 100,0; 150,0; 200,0 e 300,0 mg L⁻¹), pH inicial (pH 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 e 12,0). O ajuste de pH foi realizado com solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ e NaOH a 0,5 mol L⁻¹. Em cada uma das condições, as reações foram feitas em triplicatas.

Para avaliar a cinética de adsorção de Cr(VI) pelas NPs Co, os dados foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, conforme

discutido no item 1.5 do Capítulo 1. Os dados obtidos para as isotermas foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich. Os modelos foram selecionados avaliando-se o coeficiente de correlação (R^2).

A capacidade de remoção por quantidade de NPs Co, em determinado intervalo de tempo, q_t (mg g^{-1}), e a porcentagem de remoção foram calculadas através das Equações 2.4 e 2.5, respectivamente.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (\text{Eq. 2.4})$$

$$\% \text{ de remoção} = \frac{(C_0 - C_t) \times 100}{C_0} \quad (\text{Eq. 2.5})$$

Onde C_t é a concentração residual do cromo no tempo t (min) e C_0 é a concentração inicial do cromo na solução, V é o volume em litros e m é a massa de nanopartículas em gramas.

2.7. Avaliação dos parâmetros termodinâmicas de remoção de Cr(VI) pelas NPs Co magnéticas

Neste procedimento, foram realizados ensaios com as concentrações de Cr(VI) a 40,0, 80,0, 100,0, 150,0, 200,0 e 300,0 mg L^{-1} , conforme descrito no item 2.6. Para cada uma dessas concentrações, efetuou-se os ensaios nas temperaturas de 15, 25, 35, 45 e 55 °C, todas em triplicatas. Ao final das reações, as amostras foram filtradas e analisadas no Espectrofotômetro UV-Vis pelo método da 1,5-difenilcarbazida, descrita no item 2.6.1.

Os parâmetros termodinâmicos estimados de acordo como descrito no item 1.6 do Capítulo 1.

2.8. Ensaios de dessorção Cr(VI) pelas NPs Co magnéticas

Ensaios de dessorção foram conduzidos com a finalidade de se avaliar a reversibilidade do sistema. Ao final da reação de Cr(VI) a 40,0 mg L^{-1} com NPs Co sob a dose de 1,0 g L^{-1} e temperatura 25°C, a solução foi centrifugada e o sobrenadante foi retirado. Adicionou-se 20,00 mL de uma solução de NaOH (0,1 mol L^{-1}) às NPs Co, que foi então

colocada no agitador a 220 rpm por 10 horas. Após esse tempo, o sistema foi filtrado e diluído em uma proporção 1:3 (solução:água). A quantificação do Cr(VI) remanescente foi analisada por Espectrofotometria de Absorção Atômica com chama, em um equipamento Shimadzu, modelo AA-6701F, com Queimador-atomizador “tipo de chama” C₂-H₂-ar (2250°C). O equipamento foi inicialmente calibrado com uma solução padrão de cromo, de concentrações 0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0 e 7,0 mg L⁻¹.

2.9. Reuso das NPs Co

Estudos de reutilização das NPs Co foram realizados com objetivo de avaliar a capacidade de adsorção do adsorvente após diferentes ciclos de uso. As condições de reação foram 40,0 mg L⁻¹ de Cr(VI), dose 1,0 g L⁻¹ de NPs Co, temperatura de 25 °C sem ajuste de pH inicial, sob constante agitação durante 10 h. Após esse tempo, o sobrenadante foi retirado (a concentração residual de Cr(VI) foi analisada), as NPs Co foram lavadas e adicionadas sobre elas 20,00 mL de uma solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹. O sistema foi mantido sob agitação durante 10 h. Foram realizados dois ciclos consecutivos de adsorção/dessorção em NaOH. A porcentagem de remoção de Cr(VI) pelas NPs Co foi analisada por Espectrofotometria UV-Vis, conforme descrito no item 2.6.1.

2.9.1. Quantificação de cromo total adsorvido nas NPs Co magnéticas

Para avaliar o teor cromo total adsorvido nas NPs Co magnéticas, após a reação, a solução foi centrifugada, o sobrenadante retirado e adicionou-se 20,00 mL de água Mili-Q e 1,00 mL de ácido nítrico concentrado às NPs Co. Em seguida, levou-se a mistura à fervura em chapa aquecedora a 200 °C até que o volume fosse reduzido a 10,00 mL. Após o resfriamento, a solução ácida foi colocada em balão de 100 mL e então analisada por Espectrofotometria de Absorção Atômica com chama para determinar a concentração de cromo total.

3. Resultados

3.1. Caracterização das NPs Co

3.1.1. Microscopia Eletrônica de Transmissão

As NPs Co foram submetidas à análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão com o objetivo de analisar as suas características morfológicas. Os resultados são mostrados na Figura 2.3. As imagens mostram que as nanopartículas tem coloração escura e possuem formato esférico com tamanho inferior a 50 nm. Segundo ZOLA *et al.* (2014), que sintetizou NPs Co esféricas pelo método da redução com NaBH_4 , o tamanho reduzido das nanopartículas é devido a quantidade utilizada de agente redutor, que foi um critério essencial no controle do tamanho da partícula. Também é possível perceber a formação de aglomerados devido à elevada susceptibilidade magnética desse material (SARGENTELLI; FERREIRA, 2010).

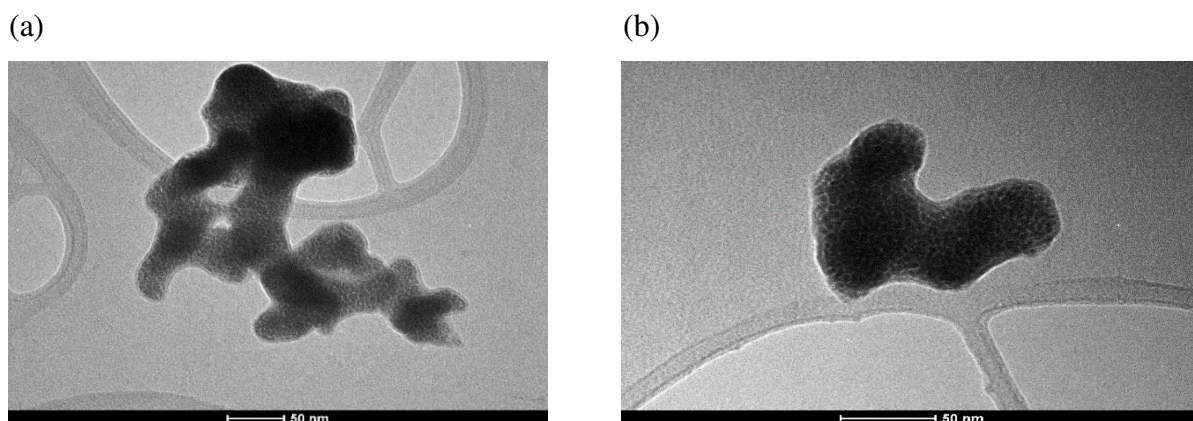


Figura 2.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) das Nanopartículas de Cobalto magnéticas (NPs Co).

A síntese de nanopartículas empregando o método químico de redução é o mais utilizado. Esse método permite a obtenção de nanocristais com propriedades e em quantidades adequadas para o emprego em nanotecnologia, sendo obtidas nanopartículas com estreita distribuição de tamanho em decorrência da velocidade da reação de oxirredução (SARGENTELLI; FERREIRA, 2010). Nanopartículas de cobalto também foram sintetizadas

por ARSHADI (2015), que obteve estruturas esféricas de 5-25 nm. LIANG e ZHAO (2012) obtiveram NPs Co com tamanhos regulares em torno de 10-20 nm.

3.1.2. Espectroscopia de Raios X

O espectro de Raios X das NPs Co é mostrado na Figura 2.4. O perfil de difração do pico a $47,87^\circ$ e $75,84^\circ$, correspondente ao arquivo JCPDS (nº 5-727), identifica o cobalto metálico. Os picos a $34,7^\circ$, $39,55^\circ$, $57,2^\circ$ e $68,6^\circ$ correspondem ao óxido de cobalto II (CoO), quando comparado com o padrão (JCPDS nº 42-1300). Os picos referentes ao cobalto metálico mostraram-se de baixa intensidade provavelmente devido a sua rápida oxidação, que devido a sua alta susceptibilidade magnética, oxida-se facilmente em condições ambientais (SARGENTELLI; FERREIRA, 2010).

Wang *et al.* (2012) utilizou carvão vegetal de bambu revestido com NPs Co. Em sua caracterização por Difração de Raios X, obtiveram picos a $44,22^\circ$, $51,54^\circ$ e $75,83^\circ$ referentes ao cobalto metálico. O pico $75,83^\circ$ é praticamente igual ao obtido nesse trabalho ($75,84^\circ$). Matveev *et al.* (2006) utilizaram NPs Co estabilizadas em politetrafluoroetileno (UPTFE). Na análise por Difração de Raios X, foram obtidos picos a $47,60^\circ$ e $36,70^\circ$ referentes ao cobalto metálico e ao CoO, respectivamente. O pico $47,60^\circ$ referente ao Co é bem próximo ao obtido com as NPs Co sintetizadas neste trabalho, que foi de $47,87^\circ$.

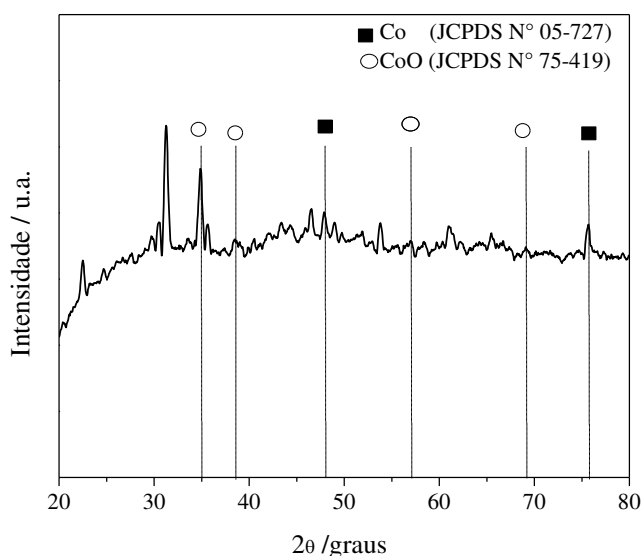


Figura 2.4. Espectro de Raios X das Nanopartículas de Cobalto magnéticas (NPs Co).

3.1.3. Ponto de Carga Zero (PCZ)

O ponto de carga zero (PCZ) das NPs Co foi obtido seguindo a metodologia descrita no item 2.5.1. A Figura 2.5 mostra o comportamento das NPs Co em função da variação do pH. O PCZ foi obtido a partir da média aritmética dos valores de pH final que apresentaram efeito tampão, ou seja, o pH não variou independente do pH inicial (GIACOMN *et al.*, 2017) (FREITAS; CÂMARA; MARTINS, 2015). O PCZ foi de 9,075 que é um valor superior ao encontrado em alguns trabalhos descritos na literatura. Wang *et al.* (2012) calcularam o PCZ das NPs Co que utilizou para revestir o carvão vegetal de bambu na adsorção de Cr(VI). O valor encontrado por eles foi de 3,1. Arshadi (2015) utilizou NPs Co imobilizadas em uma superfície de SiO₂- Al₂O₃ na remoção do corante alaranjado de metila. O PCZ obtido por ele foi de 6,8.

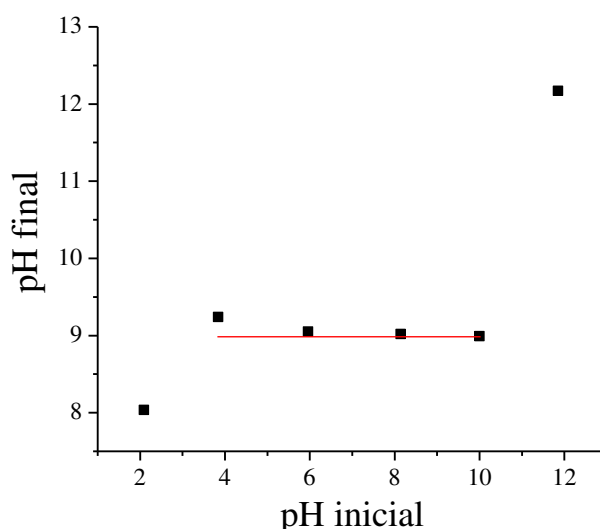
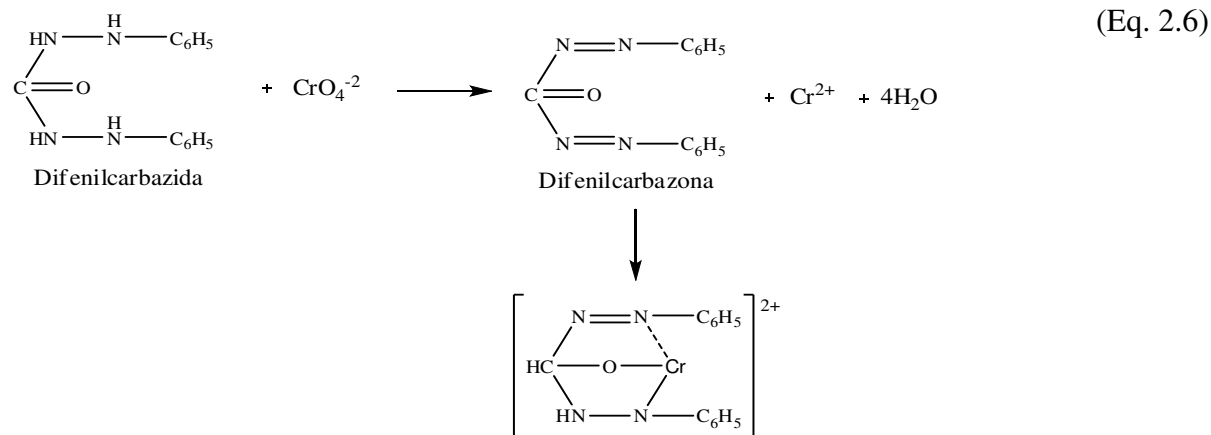


Figura 2.5. Determinação do Ponto de Carga Zero pelo método de desvio de pH.

3.2. Monitoramento da remoção de Cr(VI) por Espectrofotometria de Absorção Molecular UV/Vis

O monitoramento da remoção de Cr(VI) por NPs Co foi realizado por Espectrofotometria UV/Vis empregando o método colorimétrico da 1,5-difenilcarbazida, com monitoramento do comprimento de onda a 542 nm. Após o término da reação, uma alíquota foi recolhida e filtrada, e seguiu-se o procedimento descrito no item 2.6.1 para calcular a concentração de

Cr(VI). A presença de Cr(VI) ao reagir com a 1,5-difenilcarbazida promovia a formação de um complexo de coloração rosa, cuja intensidade dependia da concentração do metal, conforme a Eq. 2.6.



Dessa forma, a primeira etapa consistiu na determinação dos parâmetros analíticos como, a faixa linear de trabalho (FLT), limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ), que foram calculados conforme as equações 2.2 e 2.3 do item 2.6.4. Os parâmetros analíticos foram obtidos para garantir uma melhor confiabilidade do método. Os espectros obtidos e a curva analítica são mostrados nas Figuras 2.6a e 2.6b, respectivamente.

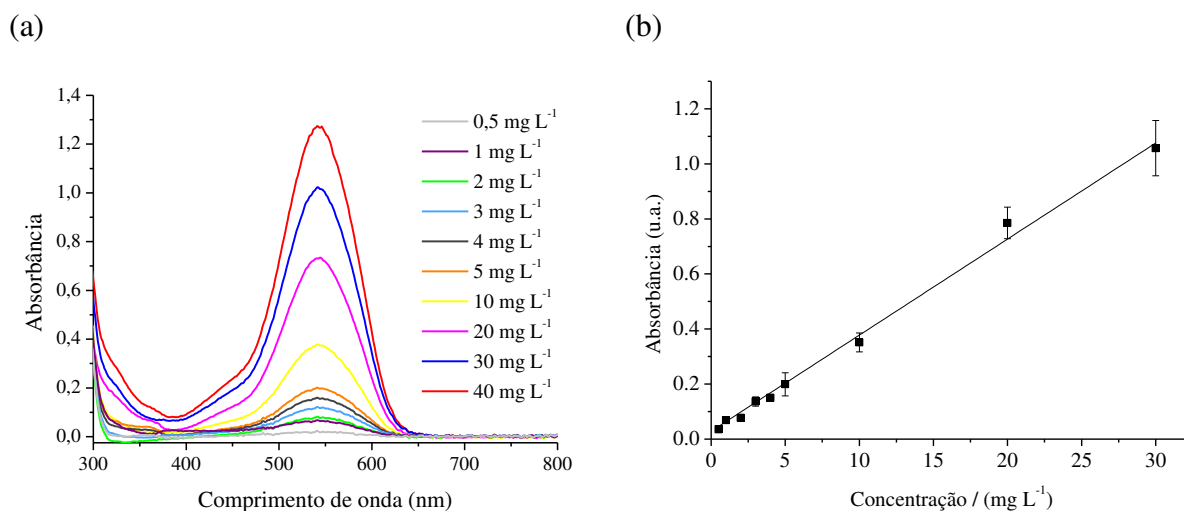


Figura 2.6. Determinação de Cr(VI) por Espectrofotometria de Absorção Molecular UV/Vis pelo método da 1,5-difenilcarbazida. (a) Espectros (b) Curva analítica, $\lambda=542$ nm.

Pode-se observar uma ampla faixa linear entre 0,500 a 40,0 mg L⁻¹. A qualidade do ajuste foi avaliada pelo coeficiente de determinação que foi igual a 0,997. O LD foi igual a 0,284 mg L⁻¹ e o LQ foi de 0,946 mg L⁻¹.

Para o Cr(III), foi obtida uma FLT entre 5,00 a 40,0 mg L⁻¹. A qualidade do ajuste foi avaliada pelo coeficiente de determinação que foi igual a 0,959. Os dados podem ser observados na Figura 2.7. O LD foi igual a 2,77 mg L⁻¹ e o LQ foi de 9,26 mg L⁻¹.

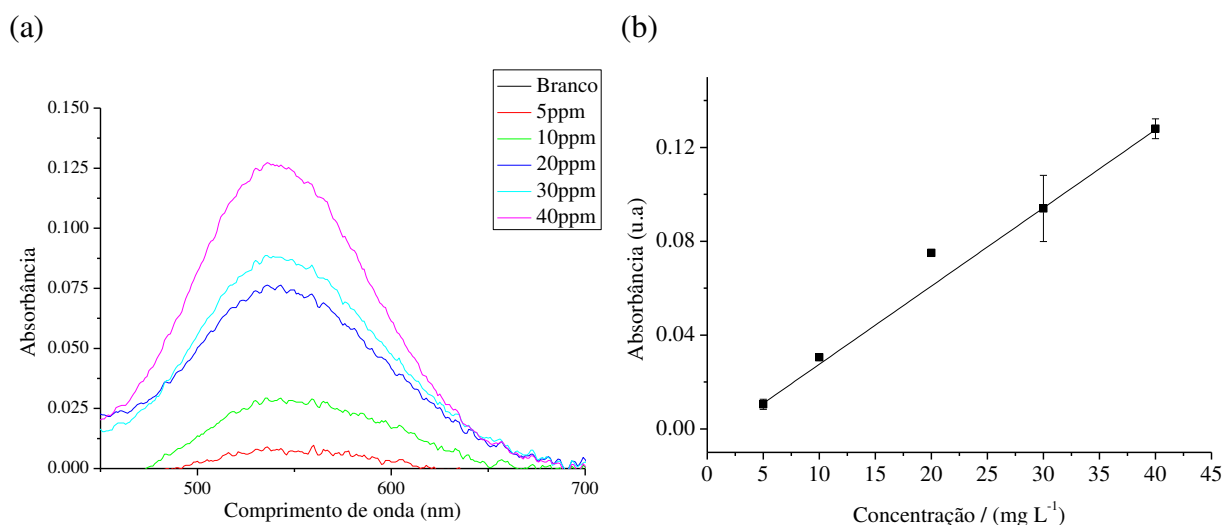
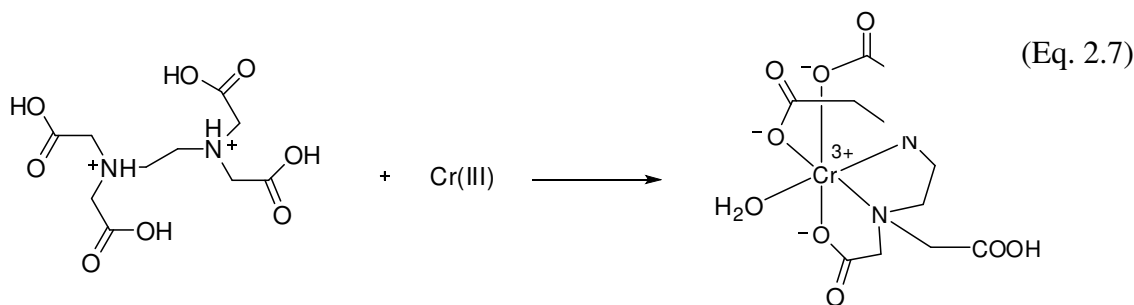


Figura 2.7. Determinação de Cr(III) por Espectrofotometria de Absorção Molecular UV/Vis pelo método da formação do complexo EDTA-Cr(III). (a) Espectros (b) Curva analítica, $\lambda=543$ nm.

A Equação 2.7 propõe a reação de coordenação pentadentada do EDTA com Cr(III) e uma molécula de água ocupando a sexta posição, com formação do complexo EDTA-Cr(III), de coloração lilás (SILVA, 2013).



3.3. Remoção de Cr(VI) por NPs Co magnéticas

3.3.1. Determinação do tempo de equilíbrio

A primeira etapa do estudo consistiu na determinação do tempo de equilíbrio e os resultados são mostrados na Figura 2.8.

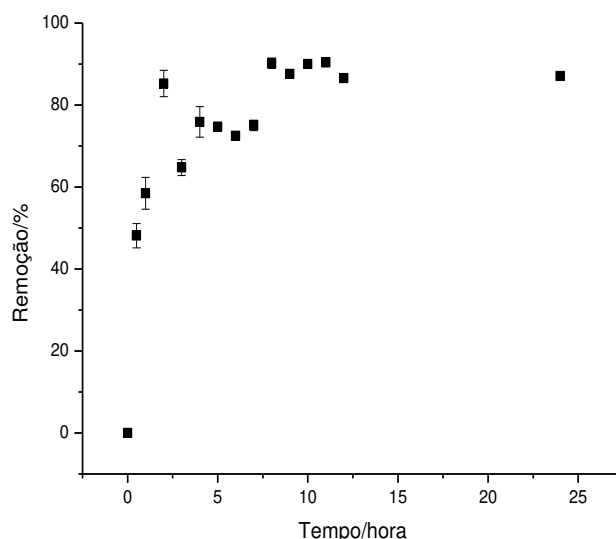


Figura 2.8. Tempo de equilíbrio reacional entre NPs Co e o Cr(VI). Condições experimentais: Cr(VI) = 40,0 mg L⁻¹; volume da solução = 20,00 mL; temperatura do meio = 25 °C; dose de nanopartículas = 1,0 g L⁻¹; sem ajuste de pH.

Pode-se observar que há uma rápida remoção do Cr(VI) nas primeiras horas, aumentando até aproximadamente 8 horas de reação, onde o equilíbrio é atingido, removendo cerca de 90% de Cr(VI). No entanto, foi escolhido o tempo de 10 horas para retirada das alíquotas nos experimentos posteriores, para garantir uma maior confiabilidade de que o equilíbrio foi alcançado. As reações foram feitas em triplicatas.

3.3.2. Efeito do pH inicial

Com o objetivo de avaliar o efeito do pH sobre a capacidade de adsorção de Cr(VI) pelas NPs Co foram realizados ensaios na faixa de pH compreendida entre 2,0 e 12,0 (Figura 2.9).

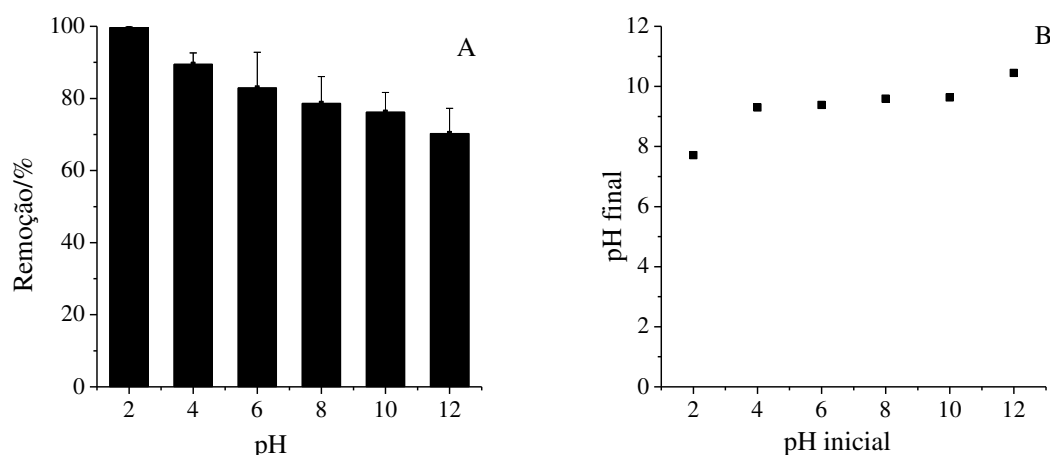


Figura 2.9. (a) Porcentagem de remoção em função do pH inicial; (b) Relação entre pH inicial \times pH final. Condições experimentais: Cr(VI) = 40,0 mg L⁻¹; volume da solução = 20,00 mL; temperatura do meio = 25 °C; tempo de reação = 10 horas; dose de nanopartículas = 1,0 g L⁻¹.

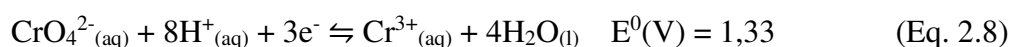
Pode-se perceber que a remoção é favorecida a valores mais baixos de pH. Observa-se uma remoção próxima de 100% em pH 2,00, enquanto que em pH 12,00, houve uma queda para aproximadamente 70%.

Para explicar o efeito do pH, é importante esclarecer o tipo de interação entre Cr(VI) e as NPs Co. O Cr(VI) existe principalmente como espécies aniônicas em toda a faixa de pH, conforme é mostrado no diagrama de especificação do Cr(VI) na Figura 1.1 do Capítulo 1. Além disso, as NPs Co possui carga positiva em pH inferior a 9,075 (pH_{PCZ}). Portanto, as NPs Co são polieletrólitos catiônicos. A adsorção ocorre devido a essa interação entre o cromo hexavalente e as NPs Co.

Para valores de pH inferiores ao pH_(PCZ), ou seja, abaixo de 9,075, o adsorvente apresenta uma carga superficial positiva, favorecendo a adsorção de Cr(VI) devido a atração eletrostática que ocorre entre a superfície positiva das nanopartículas e o ânion cromato carregada negativamente (TOLEDO *et al.*, 2005) (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Com o aumento do pH, e para valores acima do PCZ, a superfície das NPs irão adquirir carga superficial negativa, reduzindo a adsorção do ânion cromato (CrO₄⁻²).

Portanto, conclui-se que no processo de adsorção, as cargas do adsorbato e do adsorvente devem ser opostas para que haja uma maior interação eletrostática entre ambos, pois, se as cargas forem iguais, o processo de adsorção será prejudicado, pois haverá repulsão eletrostática (EL-BINDARY *et al.*, 2014) (ALKAN *et al.*, 2004).

Além disso, outro fenômeno que pode estar ocorrendo simultaneamente, é um processo redox entre as NPs Co e as espécies de Cr(VI). Segundo as semirreações de redução (Eq. 2.8 e 2.9) de Cr(VI)/Cr(III) e Co(II)/Co(0), esse processo é termodinamicamente favorável.



Para verificar se o Cr(VI) reduzia a Cr(III), fez-se a digestão das NPs Co, conforme a metodologia descrita no item 2.6.3 e investigou-se a presença de Cr(III) na solução resultante segundo a metodologia descrita no item 2.6.2. A presença de Cr(III) foi detectada e quantificada, apresentado uma recuperação de $110 \pm 13 \%$. Esse resultado comprova a hipótese levantada de que ocorre um processo redox.

De acordo com a Figura 2.7(b), pode-se perceber que o pH do sistema é tamponado em aproximadamente 9,0. O aumento do pH é devido aos processos que ocorrem em solução aquosa, conforme descrito pela Equação 2.9 e 2.10.



Os processos descritos pelo sistema cobalto e cromo também ocorrem e podem ser visualizados na Tabela 2.3 pelas Equações 2.11 a 2.17.

Tabela 2.3. Processos de hidrólise envolvendo sistema cobalto e cromo.

Sistema	Equações químicas		
Cobalto	$\text{Co}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Co}(\text{OH})^+_{(\text{aq})} + \text{H}^+_{(\text{aq})}$	$\text{pK}_1=9,45$	(Eq. 2.11)
	$\text{Co}(\text{OH})^+_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Co}(\text{OH})_{2(\text{aq})} + \text{H}^+_{(\text{aq})}$	$\text{pK}_2=9,5$	(Eq. 2.12)
	$\text{Co}(\text{OH})_{2(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Co}(\text{OH})_{3(\text{aq})}^- + \text{H}^+_{(\text{aq})}$	$\text{pK}_3=12,7$	(Eq. 2.13)
Cromo	$\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})^{2+}_{(\text{aq})} + \text{H}^+_{(\text{aq})}$	$\text{pK}_1=4,0$	(Eq. 2.14)
	$\text{Cr}(\text{OH})^{2+}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_2^+_{(\text{aq})} + \text{H}^+_{(\text{aq})}$	$\text{pK}_2=5,62$	(Eq. 2.15)
	$\text{Cr}(\text{OH})_2^+_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_3(\text{aq}) + \text{H}^+_{(\text{aq})}$	$\text{pK}_3=7,13$	(Eq. 2.16)
	$\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_4^-_{(\text{aq})} + \text{H}^+_{(\text{aq})}$	$\text{pK}_4=11,02$	(Eq. 2.17)

A fração de equilíbrio de cada uma das espécies descritas pelas Equações 2.11 a 2.17 podem ser visualizadas como uma função do pH na Figura 2.10.

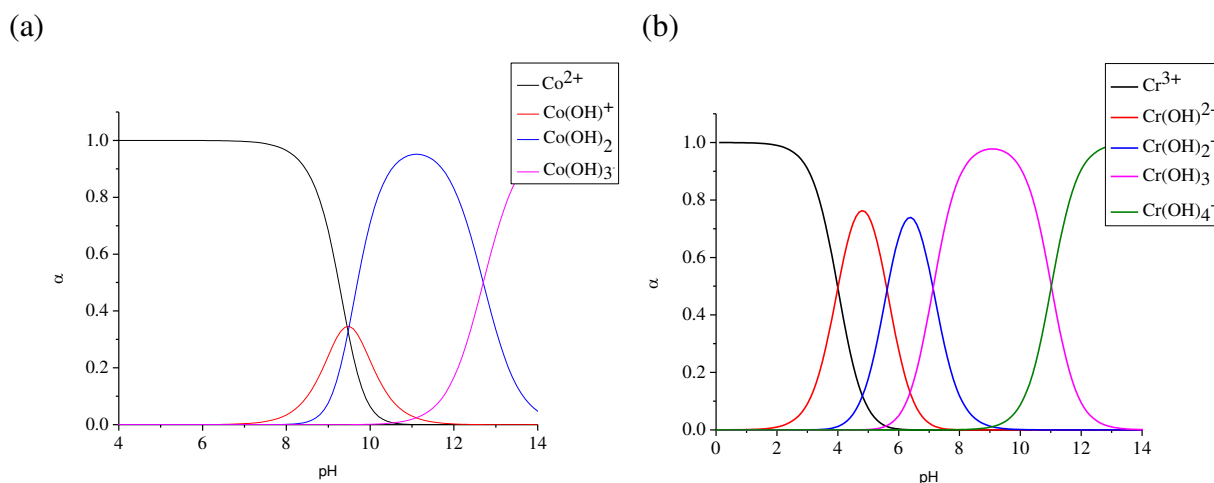


Figura 2.10. Gráfico de distribuição de espécies do sistema (a) cobalto (b) cromo.

Segundo o gráfico de distribuição de espécies da Figura 2.10, em pH 9,0, a fração de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ é de aproximadamente 0,9775. Portanto, pode-se concluir que o Cr(III) é co-precipitado na forma de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ nas NPs Co.

Diante dos resultados obtidos, conclui-se que ocorre uma adsorção inicial das espécies de Cr(VI) na superfície das NPs Co, devido às interações eletrostáticas entre o adsorvente carregado positivamente e o CrO_4^{2-} . Na sequência Cr(VI) é reduzido a Cr(III). Com a elevação do pH do sistema, ocorre a formação de $\text{Cr}(\text{OH})_3$, cujas espécies são co-precipitadas sob a superfície das NPs Co (Figura 2.11).

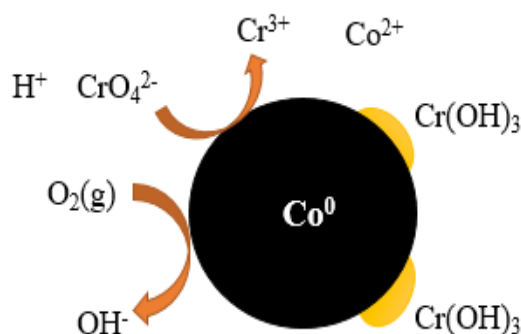


Figura 2.11. Esquema do processo de remoção de Cr(VI) pelas NPs Co em água.

3.3.3. Efeito da concentração de cromato

A influência da concentração inicial de Cr(VI), na faixa compreendida entre 40,0 e 300,0 mg L^{-1} , no processo de adsorção pelas NPs Co foi investigada, conforme observado na Figura 2.12(a). Pode-se ver que à medida que a concentração de Cr(VI) aumenta, ocorre uma redução bastante significativa na porcentagem de remoção. À concentração de 40,0 mg L^{-1} a taxa de remoção é de aproximadamente 80%, caindo para cerca de 15% a 300,0 mg L^{-1} , que pode ter acontecido devido a saturação dos sítios ativos a concentrações maiores.

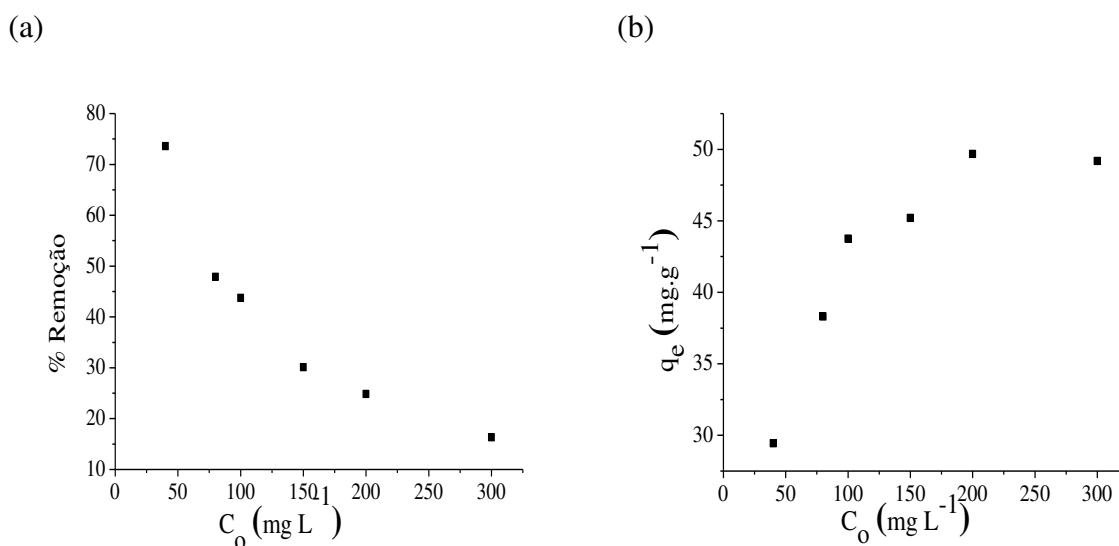


Figura 2.12. Efeito da concentração inicial de Cr(VI) em função da porcentagem de remoção (a) e em função da capacidade de remoção (b). Condições experimentais: $[\text{Cr(VI)}]_0 = 40,0; 80,0; 100,0; 150,0; 200,0$ e $300,0 \text{ mg L}^{-1}$; volume da solução = 20,00 mL; temperatura do

meio = 25 °C; tempo de reação = 10 horas; dose de nanopartículas = 1,0 g L⁻¹; sem ajuste de pH.

3.3.4. Efeito da dose de NPs Co magnéticas

A dose do material adsorvente e a taxa de remoção de Cr(VI) são parâmetros economicamente muito importantes para o processo de tratamento de efluentes industriais. O efeito da dose das NPs Co na remoção de Cr(VI) foi avaliado na faixa compreendida entre 0,200 e 2,00 g L⁻¹ (Figura 2.13). O tempo de reação foi de 10 horas como assim determinado no item 3.3.1, e a concentração de Cr(VI) foi de 40,0 mg L⁻¹. Pode-se observar que à medida que se aumenta a dose de NPs Co (até 1,00 g L⁻¹), aumenta-se proporcionalmente a porcentagem de remoção de Cr(VI), chegando a ~90% de remoção. A partir de 1,0 g L⁻¹, o sistema tende ao equilíbrio, chegando a ~100% de remoção na dose de 2,0 g L⁻¹. Esse aumento da remoção de Cr(VI) com o aumento da dose pode ser devido ao aumento da área superficial e à disponibilidade de mais locais de adsorção (KATARIA, 2016).

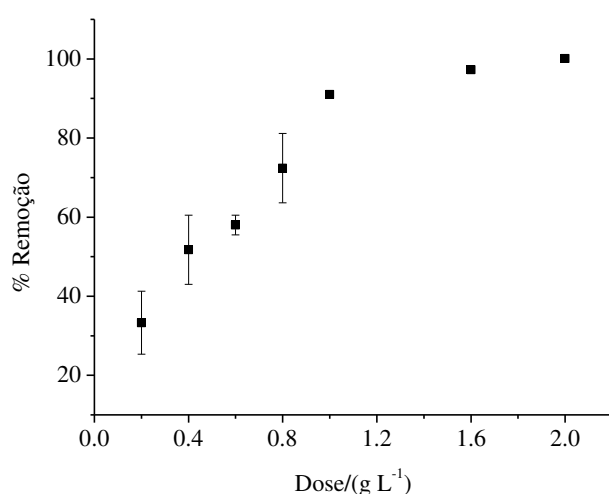


Figura 2.13. Efeito da dose de NPs Co na remoção de Cr(VI). Condições experimentais: Cr(VI) = 40,0 mg L⁻¹; volume da solução = 20,00 mL; temperatura do meio = 25 °C; tempo de reação = 10 horas; sem ajuste de pH.

Para a realização das demais reações, optou-se por usar a dose de 1,0 g L⁻¹ ao invés de 2,0 g L⁻¹, uma vez que a diferença entre as duas dosagens foi de aproximadamente apenas 2%, fazendo assim o uso da metade da dose.

3.4. Estudos cinéticos de adsorção de Cr(VI) pelas NPs Co magnéticas

O estudo da cinética de adsorção é muito importante, pois fornece informações valiosas sobre as vias e o mecanismo das reações (BANIAMERIAN *et al.*, 2009). Os resultados do estudo cinético de remoção do Cr(VI) pode ser visualizado na Figura 2.14. Como pode ser visto nas Figuras 2.14(a) e 2.14(b), o modelo que melhor se ajustou aos dados foi o de pseudo-segunda ordem, cujo coeficiente de determinação foi de 0,994, superior ao de pseudo-primeira ordem, indicando assim uma maior linearidade.

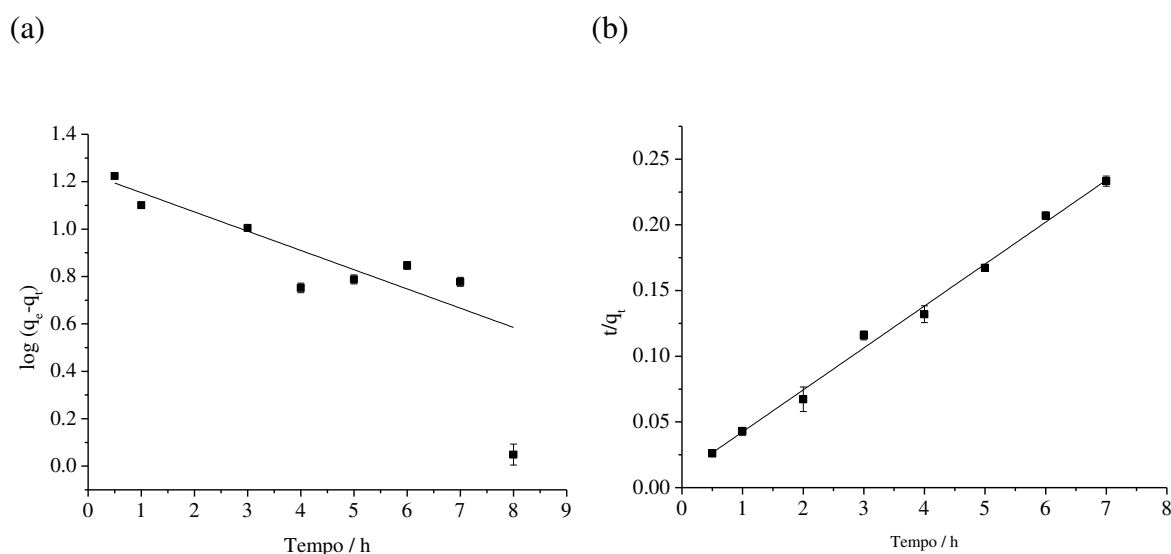


Figura 2.14. Cinética de adsorção de Cr(VI) pelas NPs Co. (a) Modelo de pseudo-primeira ordem e (b) Modelo de pseudo-segunda ordem. Condições experimentais: $[\text{Cr(VI)}]_0 = 40,0 \text{ mg L}^{-1}$; volume da solução = 20,00 mL; temperatura do meio = 25 °C; tempo de reação = 10 horas; dose de nanopartículas = $1,0 \text{ g L}^{-1}$; sem ajuste de pH.

Os parâmetros cinéticos obtidos pelos dois modelos aplicados são mostrados na Tabela 2.4. Sabendo-se que o valor da capacidade máxima de adsorção experimental (q_{max}) foi de $36,1 \text{ mg g}^{-1}$, pode-se concluir que o valor de q_{max} obtida pelo modelo de pseudo-segunda foi bastante próximo ao valor calculado, apresentado um erro de 14,0 %.

Wang *et al.* (2012) promoveu a remoção de Cr(VI) em solução aquosa utilizando carvão de bambu revestido com cobalto, e o modelo cinético que mais se ajustou também foi

o de pseudo-segunda ordem, cuja capacidade máxima de adsorção foi de 18,52 mg g⁻¹, praticamente a metade da que foi obtida pelas NPs Co, que foi 36,1 mg g⁻¹, demonstrando a eficiência desta nanopartícula na remoção de Cr(VI).

Tabela 2.4. Parâmetros cinéticos de adsorção de Cr(VI) em NPs Co magnéticas.

Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem		
K ₁	q _{max} (mg g ⁻¹)(exp)	R ²	K ₂	q _{max} (mg g ⁻¹)(exp)	R ²
0,153	15,10	0,779	0,110	31,05	0,994

3.5. Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção são utilizadas para propor uma relação entre a quantidade adsorvida e a solução em equilíbrio a uma temperatura fixa (BANIAMERIAN *et al.*, 2009) (EL-BINDARY *et al.*, 2014). Os dados experimentais foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich, para verificar qual o melhor modelo que se adequa ao sistema estudado (Figura 2.15 a e b).

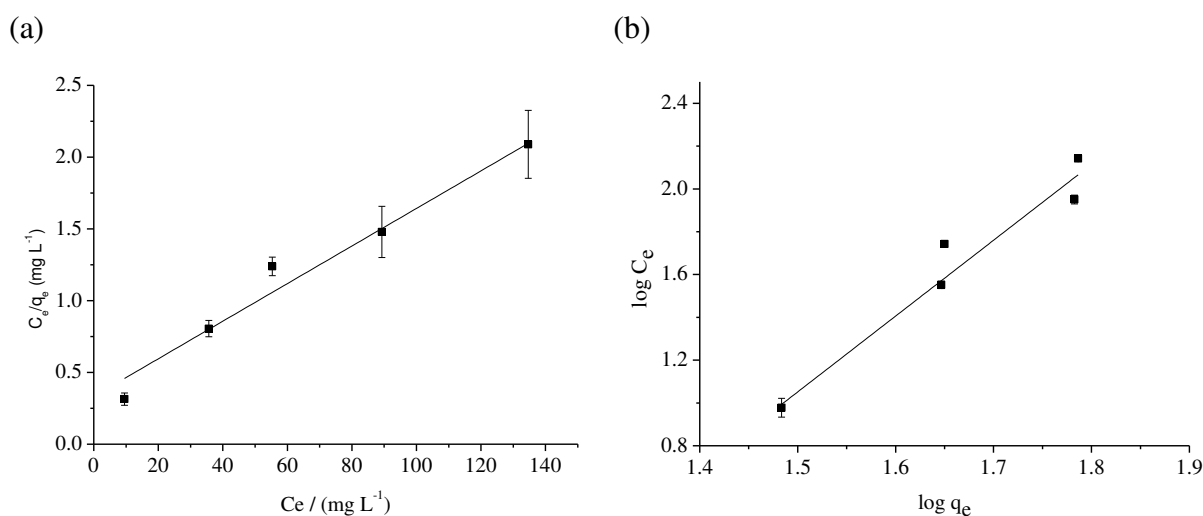


Figura 2.15. Isoterma de Langmuir (a) e Freundlich (b) para adsorção de Cr(VI) pelas NPs Co. Condições experimentais: [Cr(VI)]₀ = 40,0; 80,0; 100,0; 150,0; 200,0 e 300,0 mg L⁻¹; volume da solução = 20,00 mL; temperatura do meio = 25 °C; tempo de reação = 10 horas; dose de nanopartículas = 1,0 g L⁻¹; sem ajuste de pH.

De acordo com os gráficos da Figura 2.15, é possível perceber que os dados se

ajustaram melhor ao modelo de Langmuir, cujo coeficiente de determinação foi de 0,980, superior ao de Freundlich (0,950). O modelo de adsorção de Langmuir assume que a distribuição do adsorbato $[\text{Cr(VI)}]_0$ ocorreu em monocamada sobre uma superfície, com um número finito de sítios idênticos que são distribuídos de forma homogênea sobre a superfície adsorvente (LANGMUIR, 1916) (KATARIA, 2016). Neste caso, a adsorção é limitada a uma camada apenas, em que todos os sítios ativos são iguais, podendo ocupar apenas um átomo adsorvido, e a capacidade de uma molécula ocupar um determinado sítio é independente da ocupação de um sítio vizinho (FEBRIANTO, 2009).

Os parâmetros obtidos para ambos os modelos podem ser vistos na Tabela 2.5.

Tabela 2.5. Parâmetros de Langmuir e de Freundlich para o processo de adsorção de Cr(VI) em NPs Co magnéticas.

Langmuir			Freundlich		
K_L (L mg ⁻¹)	q_{\max} (mg g ⁻¹)	R^2	K_F (L g ⁻¹)	$1/n_F$	R^2
0,0601	66,6	0,980	15,034	3,50	0,950

Os parâmetros de Langmuir podem ser usados para prever a afinidade entre adsorbado e adsorvente usando o fator de separação adimensional (K_L). Para valores $0 < K_L < 1$ a adsorção é favorável (MALKOC *et al.*, 2006). De acordo com os resultados obtidos, a adsorção de Cr(VI) pelas NPs Co é um processo favorável, dado que a constante de Langmuir obtida foi de 0,0601.

A capacidade máxima de adsorção (q_{\max}) obtida foi de 66,6 mg g⁻¹, próxima ao valor obtido experimentalmente que foi de aproximadamente 50,0 mg g⁻¹, como pode ser visto na Figura 2.12.

Estudos de adsorção de Cr(VI) por diferentes adsorventes são mostrados na Tabela 2.6. É possível verificar que a capacidade máxima de adsorção do Cr(VI) pelas NPs Co obtida nesse trabalho (66,6 mg g⁻¹) foi superior aos adsorventes abaixo citados.

Tabela 2.6. Comparação das capacidades de adsorção de Cr(VI) por diferentes adsorventes.

Adsorventes	q_e (mg g ⁻¹)	Isoterma	Referência
Carvão de bambu	38,46	Langmuir	WANG <i>et al.</i> , 2012.
Dolomita bruta	10,01	Freundlich	ALBADARIN <i>et al.</i> , 2012.
Fibras de casca de coco	29,0	Langmuir	DEMIRAL <i>et al.</i> , 2008.
Maghemite (γ -Fe ₂ O ₃)	19,2	Freundlich	HU; CHEN; LO, 2005.
Carvão ativado	3,46	Langmuir	SELVI <i>et al.</i> , 2001.
Fibras de casca de coco	29,0	Langmuir	TAN; OOI, 1993.
Carbono ativado	28,019	Langmuir/Freundlich	ACHARYA <i>et al.</i> , 2009.
NPs Co	66,6	Langmuir	Atual

3.6. Parâmetros termodinâmicos

De acordo com os resultados obtidos no item anterior, o modelo de Langmuir ajustou-se melhor aos dados experimentais. Dessa forma, a constante de adsorção de Langmuir pode ser convenientemente empregada para calcular os parâmetros termodinâmicos (BONIOLO; YAMAURA; MONTEIRO, 2010). As temperaturas utilizadas nesse estudo foram de 15, 25, 35, 45 e 55 °C.

Foram estimados os valores da entalpia (ΔH^0 , kJ/mol) e entropia (ΔS^0 , J/mol.K) através da equação 1.5 definida no Item 1.6. A partir do gráfico de $\ln K_L$ versus $1/T$ (Figura 2.16), obtém-se uma reta cujo coeficiente angular é dado por $-\Delta H^0/R$ e o coeficiente linear por $\Delta S^0/R$. O ΔG^0 pode ser calculado através da equação termodinâmica, Eq. 2.18.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (\text{Eq. 2.18})$$

Os resultados são mostrados na Tabela 2.7.

Os valores negativos de ΔG^0 apresentados na Tabela 2.7 confirmam a viabilidade do processo de adsorção e a sua natureza espontânea, o que potencializa o uso do adsorvente em processos convencionais de descontaminação de águas ou efluentes contendo cromo hexavalente (HU *et al.*, 2011). Além disso, ocorre uma redução desse parâmetro à medida que a temperatura aumenta, ou seja, é confirmado que a adsorção é favorecida pelo aumento da temperatura. Valores negativos para ΔG^0 acompanhados de valores positivos para ΔS^0 indicam que o processo de adsorção é espontâneo e que o adsorvente tem afinidade pelo adsorbato (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

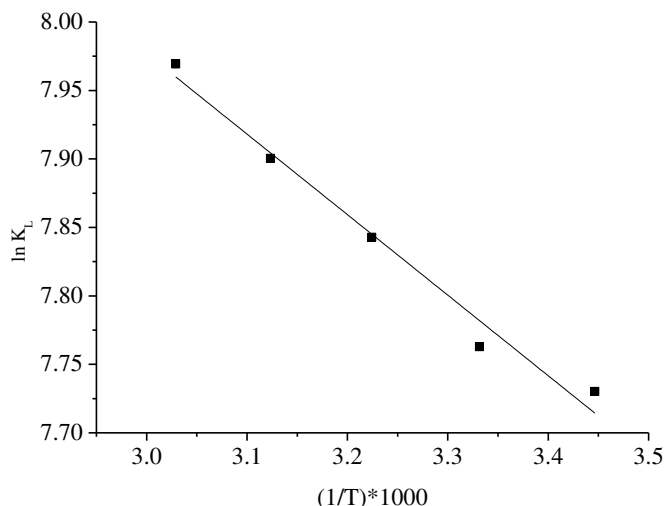


Figura 2.16. Gráfico de $\ln K_L$ versus $1/T$ para a adsorção de Cr(VI) em NPs Co.

Tabela 2.7. Parâmetros termodinâmicos para a adsorção de Cr(VI) em NPs Co magnéticas.

T (°C)	Parâmetros Termodinâmicos		
	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
15 °C	- 18,4	4,88	81,0
25 °C	- 19,3		
35 °C	- 20,6		
45 °C	- 20,9		
55 °C	- 21,7		

O valor positivo de ΔH° indica que o processo de adsorção foi de natureza endotérmica, assim como relatado anteriormente, devido ao aumento da capacidade de adsorção com o aumento da temperatura. O valor positivo de ΔS° sugere a probabilidade de uma adsorção favorável e um aumento na "aleatoriedade" da interface sólido/soluto onde ocorreu a adsorção (ACHARYA *et al.*, 2009) (GUPTA *et al.*, 2004). Além disso, o valor positivo de ΔS° na remoção de vários íons de metais pesados pode ser devido a algumas mudanças estruturais tanto no adsorvente quanto no adsorbato durante o processo de adsorção (KHEZAMI; CAPART, 2005).

Resultados semelhantes foram obtidos em outros trabalhos. YANG *et al.* (2015) promoveram o processo de adsorção de Cr(VI) em carvão ativado preparado com sementes longan, em que a adsorção foi mais eficiente em temperaturas mais altas, ou seja, de

característica endotérmica. O valor de ΔH° obtido foi de $2,73 \text{ kJ mol}^{-1}$, próximo ao valor obtido neste trabalho. O valor de $\Delta G^\circ < 0$, mostrando que a adsorção de Cr(VI) no adsorvente preparado foi de natureza espontânea. MALKOK *et al.* (2006) usou como adsorvente resíduos de bagaço de azeite na adsorção de Cr(VI). Seus parâmetros termodinâmicos foram calculados, a variação de entalpia (ΔH) e a variação de entropia (ΔS), foram $11,84 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $34,80 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, respectivamente. A variação de energia livre obtida mostrou o aumento da espontaneidade com o aumento de temperatura, confirmando a adsorção como processo endotérmico.

3.7. Recuperação das NPS magnéticas

As propriedades magnéticas das NPs Co permitem que elas possam ser facilmente separadas usando uma barra magnética de laboratório convencional, como mostrado na Figura 2.17. Os materiais nanoestruturados magnéticos seguem as leis de Coulomb e, portanto, podem ser manipulados por um campo magnético externo (SARGENTELLI; FERREIRA, 2010).

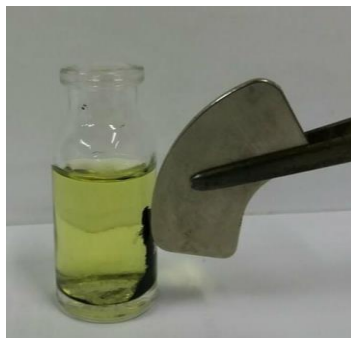


Figura 2.17. NPs Co atraídas por um campo magnético.

As partículas escuras podem ser rapidamente atraídas pelo ímã para a parede do vidro, demonstrando sua característica magnética, e, portanto, podem ser potencialmente utilizadas como adsorvente facilmente recuperável para remover contaminantes orgânicos e inorgânicos em processos em fase líquida.

3.8. Ensaio de dessorção e reuso das NPs Co

Para avaliar a reversibilidade do processo de adsorção, estudos de dessorção foram conduzidos. Após o uso das NPs Co para remoção de Cr(VI), a solução sobrenadante foi

retirada e uma solução de NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) foi adicionada ao sistema e mantida sob agitação por 10 h. Após esse tempo, fez-se a leitura de Cr total do sistema por Espectrofotometria de Absorção Atômica. Os resultados indicaram uma dessorção de apenas 10 %. Wang e colaboradores (2012) utilizaram carvão de bambu revestido com cobalto para remover Cr(VI). Segundo os autores, mais de 98% do Cr(VI) adsorvido foi dessorvido sob condições alcalinas.

Para avaliar a reutilização das NPs Co foram realizados dois ciclos consecutivos de adsorção/dessorção conforme descrito no item 2.9. Os resultados são mostrados na Figura 2.18.

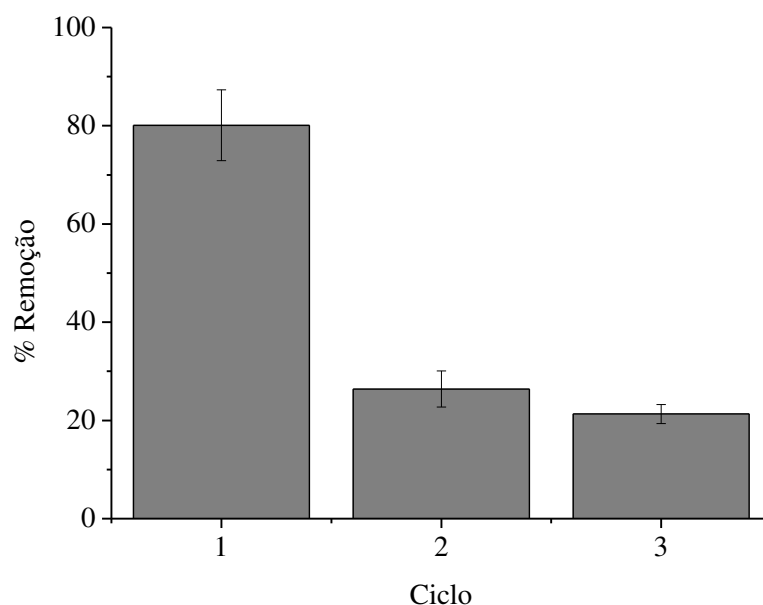


Figura 2.18. Reuso das NPs Co. Condições experimentais: $[\text{Cr(VI)}]_0 = 40,0 \text{ mg L}^{-1}$; volume da solução = 20,00 mL; temperatura do meio = 25 °C; tempo de reação = 10 horas; dose de nanopartículas = $1,0 \text{ g L}^{-1}$; sem ajuste de pH.

De acordo com a Figura 2.18, pode-se ver que o primeiro ciclo apresentou uma remoção de Cr(VI) de aproximadamente 80%, que foi reduzida a 26% no segundo ciclo e 23% no terceiro ciclo. Essa baixa porcentagem de remoção no reuso das NPs, pode estar associada ao baixo índice de dessorção. Segundo os autores mencionados anteriormente, Wang (2012), o carvão de bambu revestido com cobalto pode ser utilizado em cinco ciclos.

4. Conclusão

As NPs Co utilizadas como adsorventes nesse trabalho foram sintetizadas pelo método da redução química com borohidreto de sódio, de forma simples e rápida, apresentando um tamanho manométrico, menor que 50 nm. Esses adsorventes foram utilizados no processo de remoção de Cr(VI) em soluções aquosas, mostrando-se altamente eficiente, chegando a aproximadamente 90% de remoção em 10 horas de reação. As NPs Co apresentam a vantagem de serem magnéticas, podendo ser facilmente removidas do sistema através de aplicação de campo magnético. O equilíbrio de adsorção foi melhor descrito pelo modelo de Langmuir com capacidade máxima de adsorção de 66,6 mg g⁻¹. A cinética de adsorção ajustou-se melhor a de pseudo-segunda ordem, em relação a de pseudo-primeira ordem. O estudo termodinâmico mostrou que a adsorção foi de natureza endotérmica e espontânea, sendo assim um método viável a ser aplicado. Uma desvantagem das NPs Co é que a sua reutilização não foi satisfatória nas condições estudadas.

5. Perspectivas futuras

Diante dos resultados obtidos neste trabalho e verificando a eficiência das NPs Co no processo de remoção de um contaminante inorgânico, seria viável avaliar a eficiência desse adsorvente na remoção de contaminantes orgânicos e outros inorgânicos de interesse como chumbo, arsênio, entre outros.

Avaliar outros reagentes na eficiência da dessorção, como ácido clorídrico, etanol, ácido ascórbico, assim como, outras concentrações de NaOH. Dessa forma, verificar se é possível obter uma melhor dessorção, para que possa conseguir uma melhor taxa de reuso.

Estudar a adsorção de Cr(VI) em NPs Co em leito fixo, visando aplicações no tratamento de águas residuárias.

Reaproveitamento de resíduos eletrônicos para a produção de NPs Co, tendo em vista que esses resíduos têm em sua constituição o cobalto. Com isso, haveria redução de descarte de lixo eletrônico, sendo um procedimento ambientalmente correto. Além disso, a síntese das Nps teria um custo menor, já que o reagente acetato de cobalto tetra hidratado que foi utilizado na síntese tem o valor de aproximadamente R\$600,00.

6. Referências bibliográficas

ACHARYA, Y.; SAHU, J. N.; SAHOO, B. K.; MOHANTY, C. R.; MEIKAP, B. C. Removal of chromium (VI) from wastewater by activated carbon developed from *Tamarind wood* activated with zinc chloride. **Chemical Engineering Journal**, Volume 150, Issue 1, Pages 25-39, 2009.

AI, L.; ZHONGLAN, H.; XING, C.; JIANG, W. J. Activated carbon/CoFe₂O₄ composites: Facile synthesis, magnetic performance and their potential application for the removal of malachite green from water. **Chemical Engineering Journal**, Volume 156, edição 2, páginas 243-249, 2010.

ALBADARIN, A. B.; MANGWANDI, C.; AL-MUHTASEB, A. H.; WALKER, G. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N. M. Kinetic and thermodynamics of chromium ions adsorption onto low-cost dolomite adsorbent. **Chemical Engineering Journal**, Volume 179, 1, Pages 193-202, 2012.

ALKAN, M.; DEMIRBAS, O.; CELIKCAPA, S.; DOGAN, M. Sorption of acid red 57 from aqueous solution onto sepiolite. **Journal of Hazardous Materials**, Volume 116, Issues 1–2, Pages 135-145, 2004.

ARSHADI, M. Adsorptive removal of an organic dye from aqueous solution with a nano-organometallic: Kinetic, thermodynamic and mechanism. **Journal of Molecular Liquids**, v. 211, p. 899-908, 2015.

BANIAMERIAN, M. J.; MORADI, E.; NOORI, A.; SALAHI, H. The effect of surface modification on heavy metal ion removal from water by carbon nanoporous adsorbent. **Applied Surface Science**, Volume 256, Issue 5, Pages 1347-1354, 2009.

BONIOLO, M. R.; YAMAURA, M.; MONTEIRO, R. M. Biomassa residual para remoção de íons urânio. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 3, p. 547-551, 2010.

CALVETE, T. et al. Application of carbon adsorbents prepared from the Brazilian pine-fruit-shell for the removal of Procion Red MX 3B from aqueous solution- Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, Volume 155, Issue 3, Pages 627-636, 2009.

COSTA, L. S.; PEREIRA, F. R. S.; FARIAS, R. F.; PEREIRA, F. C. Avaliação Espectrofotométrica das Formas Cr³⁺, Cr₄²⁻, Cr₂O₇²⁻. **Eclética Química**, São Paulo, p. 157-167, 2010.

DEMIRAL, H.; DEMIRAL, I.; TÛMSEK, F.; KARABACAKOGLU, B. Adsorption of chromium (VI) from aqueous solution by activated carbon derived from olive bagasse and applicability of different adsorption models. **Chemical Engineering Journal**, v. 144, p. 188-196, 2008.

EL-BINDARY, A. A.; DIAB, M. A.; HUSSIEN, M. A.; EL-SONBATI, A. Z.; EESSA, A. M. Adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto polyacrylonitrile/activated carbon

composite. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Volume 124, Pages 70-77, 2014.

FAN, F.L.; QIN, Z.; BAI, J.; RONG, W.D.; FAN, F.Y.; TIAN, W. Rapid removal of uranium from aqueous solutions using magnetic Fe₃O₄-SiO₂ composite particles. **Journal Environ Radioact**, 106:40-6, 2012.

FEBRIANTO, J.; KOSASIH, A. N.; SUNARSO, J.; JU, Y.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, Volume 162, Issues 2-3, Pages 616-645, 2009.

FREITAS, F. B. A.; CÂMARA, M. Y. F.; MARTINS, D. F. Determinação do PCZ de adsorventes naturais utilizados na remoção de contaminantes em soluções aquosas. 5º Encontro Regional de Química, 4º Encontro Nacional de Química, Blucher Chemistry Proceedings, Volume 3, Número 1, 2015.

GAUTAM, R. K. et al. Synthesis of bimetallic Fe-Zn nanoparticles and its application towards adsorptive removal of carcinogenic dye malachite green and Congo red in water. **Journal of Molecular Liquids**, v. 212, p. 227-236, 2015.

GIACOMN, F.; MENEGAZZO, M. A. B.; SILVA, M. G.; SILVA, A. B.; BARROS, M. A. S. D. Importância da determinação do ponto de carga zero como característica de tingimento de fibras proteicas. **Revista Matéria**, volume 22, n^o2, 2017.

GUPTA, V. K.; ALI, I.; SAINI, V. K. Remoção de rodamina B, verde rápido e azul de metileno de águas residuais usando lama vermelha, um lixo industrial de alumínio. **Ind. Eng. Chem**, Res. 43, pp. 1740 – 1747, 2004.

HU, J.; CHEN, G.; LO, I. M. C. Removal and recovery of Cr(VI) from wastewater by maghemite nanoparticles. **Water Research**, Volume 39, Issue 18, Pages 4528-453, 2005.

HU, X. J.; WANG, J. S.; LIU, Y. G.; LI, X.; ZENG, G. M.; BAO, Z. L.; ZENG, X. X.; CHEN, A. W.; LONG, F. Adsorption of chromium (VI) by ethylenediamine-modified cross-linked magnetic chitosan resin: Isotherms, kinetics and thermodynamics. **Journal of Hazardous Materials**, 185, 306 – 314, 2011.

Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO). Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos - DOQ-CGCRE-008. 2010. Disponível em: < http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_03.pdf >. Acesso em: 19 fevereiro de 2018.

KATARIA, N.; GARG, V. K.; JAIN, M.; KADIRVELU, K. Preparation, characterization and potential use of flower shaped Zinc oxide nanoparticles (ZON) for the adsorption of Victoria Blue B dye from aqueous solution. **Advanced Powder Technology**, v. 27, n. 4, p. 1180-1188, 2016.

KHEZAMI, L., CAPART, R. Removal of chromium (VI) from aqueous solution by activated carbons: Kinetic and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials**, Volume 123, Issues 1–3, Pages 223-231, 2005.

LANGMUIR, I. A constituição e propriedades fundamentais dos sólidos e líquidos. **Chemical Engineering Journal**, 144 (2008), pp. 188-196.

LIANG, X.; ZHAO, L. Room-temperature synthesis of air-stable cobalt nanoparticles and their highly efficient adsorption ability for Congo red. **RSC Advances**, 2, 5485–5487, 2012.

LIMA, D. P de. Avaliação da contaminação por metais pesados na água, e nos peixes da bacia do Rio Cassiporé do Amapá, Amazônia, Brasil, Macapá, Dissertação de Mestrado, 2013.

LV, X.; XU, J.; JIANG, G.; XU, X. Removal of chromium (VI) from wastewater by nanoscale zero-valent iron particles supported on multiwalled carbon nanotubes. **Chemosphere**, Volume 85, Issue 7, Pages 1204-1209, 2011.

MALKOÇ, E.; NUHOĞLU, Y. Potencial de resíduo de fábrica de chá para remoção de cromo (VI) de soluções aquosas: estudos termodinâmicos e cinéticos. **Set. Purif. Technol**, 54, pp. 291 – 298, 2007.

MALKOÇ, E.; NUHOĞLU, Y.; DUNDAR, M. Adsorption of chromium (VI) on pomace-An olive oil industry waste: Batch and column studies. **Journal of Hazardous Materials**, Volume 138, Issue 1, Pages 142-151, 2006.

MATOS, W. O.; NÓBREGA, J. A.; SOUZA, G. B.; NOGUEIRA, A. R. A. Especificação redox de cromo (VI) em solo acidentalmente contaminado com solução sulfocrômica. **Quim. Nova**, Vol. 31, Nº. 6, 1450-1454, 2008.

MATVEEV, V. V. et al. Cobalt nanoparticles with preferential hcp structure: A confirmation by X-ray diffraction and NMR. **Chemical Physics Letters**, 422, 402–405, 2006.

MELENDRES, C. A.; XU, S. J. *J. Electrochem. Soc.*, 131, 2239, 1984.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, D. G. S. C. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. **Imprensa universitária da Universidade Federal do Ceará**, Fortaleza, 2014.

QU, S.; HUANG, F.; YU, S.; CHEN, G.; KONG, J. Remoção magnética de corantes de solução aquosa usando nanotubos de carbono de paredes múltiplas preenchidas com partículas de Fe₂O₃. **J. Hazard. Mater**, 160, pp. 643 – 647, 2008.

RAVINDRA, A. V.; BEHERA, B. C.; PADHAN, P. Laser induced structural phase transformation of cobalt oxides nanostructures. **J. Nanosci. Nanotechnol**, 14, 5591, 2014.

RIVAS-MURIAS, B.; SALGUEIRIÑO, V. Thermodynamic CoO–Co₃O₄ crossover using Raman spectroscopy in magnetic octahedronshaped nanocrystals. **Journal of Raman Spectroscopy**, Vol 48, Issue 6, pp. 837-841, 2017.

RUPPENTHAL, J. E. Toxicologia. Colégio Técnico Industrial, UFSM, Santa Maria- RS, 2013.

SARGENTELLI, V.; FERREIRA, A. P. Nanopartículas magnéticas: o cobalto. **Eclética Química**, vol.35 n^o.4, São Paulo, 2010.

SELVI, K., PATTABHI, S., KADIRVELU, K. Removal of Cr (VI) from aqueous solution by adsorption onto activated carbono. **Tecnologia Bioresource**, Volume 80, Issue 1, Pages 87-89, 2001.

^bSHARMA, G.; KUMAR, D.; KUMAR, A.; AL-MUHTASEB, A. H.; PATHANIA, M.; NAUSHAD, M.; MOLA, G. T. Revolution from monometallic to trimetallic nanoparticle composites, various synthesis methods and their applications: A review. **Materials Science and Engineering: C**, v. 71, p. 1216-1230, 2017.

SHU, J. et al. Adsorption removal of Congo red from aqueous solution by polyhedral Cu₂O nanoparticles: Kinetics, isotherms, thermodynamics and mechanism analysis. **Journal of Alloys and Compounds**, Volume 633, Pages 338-346, 2015.

SILVA, C. S.; PEDROSO, M. F. M. Ecotoxicologia do cromo e seus compostos. Série **Cadernos de Referência Ambiental**, v. 5, Salvador- Ba, 2001.

TAN, W.T.; OOI, S.T.; LEE, C.K. Removal of Cr (VI) from solution by coconut husk and palm pressed fibers. **Journal Environmental Technology**, Volume 14, Issue 3, 1993.

TANG, C.; WANG, C.; CHIEN, S. Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS. **Thermochemica Acta**, Volume 473, números 1-2, páginas 68-73, 2008.

TOLEDO, B. I. et al. Bisphenol a removal from water by activated carbon, Effects of carbon characteristics and solution chemistry. **Environmental Science Technology**, v. 39, p. 6246–6250, 2005.

TYCZKOWSKI, J.; KAPICA, R.; ŁOJEWSKA, J. Thin cobalt oxide films for catalysis deposited by plasma-enhanced metal–organic chemical vapor deposition. **Thin Solid Films**, Volume 515, Issue 16, Pages 6590-6595, 2007.

WANG, Y.; WANG, X. J.; LIU, M.; WANG, X.; WU, Z.; YANG, L. Z.; XIA, S. Q.; ZHAO, J. F. Cr(VI) removal from water using cobalt-coated bamboo charcoal prepared with microwave heating. **Industrial Crops and Products**, vol 39, pp 81–88, 2012.

[WHO] WORLD HEALTH ORGANIZATION. Chromium. Geneva, 1988.

YANG, J.; YU, M.; CHEN, W. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by activated carbon prepared from longan seed: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Volume 21, páginas 414-422, 2015.

YANG, N.; ZHU, S.; ZHANG, D.; XU, S. Síntese e propriedades de partículas magnéticas de nanocompósito de carbono ativadas com Fe₃O₄ para remoção de tinta. **Mater. Lett**, 62, pp. 645 – 647, 2008.

YAVUZ, R.; ORBAK, I.; KARATEP, N. Fatores que afetam a adsorção de cromo (VI) em carvão ativado. **J. Environ. Sci. Saúde: A**, 41, pp. 1967 – 1980, 2006.

ZHU, L-P. Facile Synthesis of Metallic Co Hierarchical Nanostructured Microspheres by a Simple Solvothermal Process. **J. Phys. Chem**, 112, 10073–10078, 2008.

Zola, A. S.; Ribeiro, R. U.; Bueno, J. M. C.; Zanchet, D. & Arroyo, P. A. Cobalt Nanoparticles prepared by three different methods. **Journal. Exp. Nanosci.** 9, 398–405 (2014).