

JEAN CASTRO DA CRUZ

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOMATERIAIS APLICADOS NA  
REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS**

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

VIÇOSA  
MINAS GERAIS – BRASIL  
2018

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

T

Cruz, Jean Castro da, 1992-  
C957s Sintese e caracterização de nanomateriais aplicados na  
2018 remoção de corantes têxteis / Jean Castro da Cruz. – Viçosa,  
MG, 2018.  
xviii, 84 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Renata Pereira Lopes Moreira.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.  
Referências bibliográficas: f. 69-84.

1. Cobalto. 2. Nanopartículas - Propriedades magnéticas.  
3. Indústria têxtil. 4. Corantes e tingimento - Remoção.  
I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Química.  
Programa de Pós-Graduação em Agroquímica. II. Título.

CDD 22. ed. 546.6239

JEAN CASTRO DA CRUZ

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOMATERIAIS APLICADOS NA  
REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS**

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

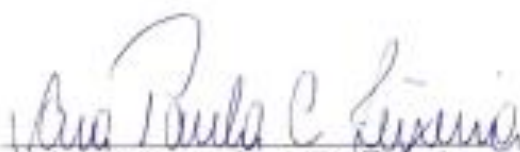
APROVADA: 16 de julho de 2018



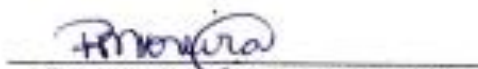
Maria do Carmo Hespanhol



André Gustavo Sato



Ana Paula de Carvalho Telxeira  
(Coorientadora)



Renata Pereira Lopes Moreira  
(Orientadora)

*Dedico este trabalho aos meus pais,  
Almir e Roseli, que sempre me  
amaram e possibilitaram a realização  
de mais um sonho.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus, por ter guiado meus passos nesta jornada, e por ter me dado forças para conseguir atingir meus objetivos.

Aos meus pais, Almir e Roseli, por todo amor, pelos momentos de consolo e carinho, que de forma direta e indireta estiveram sempre presentes em cada etapa da minha vida.

Ao meu irmão, Leonardo, meu melhor amigo, por todo incentivo.

À minha cunhada, Carolina, por todo carinho e apoio.

À Vivian, meu amor, por estar sempre ao meu lado, apoiando minhas decisões, pela paciência e por compreender meus momentos de ausência. Você é parte fundamental da minha conquista.

Aos meus familiares que sempre estiveram em oração para que eu alcançasse meus objetivos.

À família Andrade Luciano, que sempre me receberam de braços abertos e com todo o carinho. Em especial a Vânia, Roberto, Vanessa e Vinícius.

Aos amigos de Araraquara: Elder, Nando, Bahia, Ximba, Anderson, Minghini, Milani, Malara, Gustavo, Mah e Letícia pela amizade sincera durante anos. Em especial ao Luiz por toda palavra amiga e todos os conselhos.

Aos meus amigos de Viçosa, especialmente a Marina, Nath, Carlim, Ju e Carol pela convivência alegre e descontraída durante os sete anos de UFV.

Aos meus queridos amigos da república, Rafael, Ricardo e Mari que foram minha família aqui em Viçosa.

Aos amigos do LANAQUA, agradeço cada ajuda que me deram, pela convivência agradável durante o desenvolvimento do mestrado. Em especial a Mayra, Felipe, Héryca, Lucas, Diego, Janir, Sthefany e Thainá que foram fundamentais para a conclusão deste trabalho.

Aos colegas do laboratório 277 e do GruTam, que sempre me ajudaram nos momentos que estive presente na UFMG.

Aos membros da banca que aceitaram o convite de participar e por contribuir para melhora do trabalho.

À minha orientadora Renata e coorientadora Ana Paula pela orientação, apoio e confiança depositada em mim. Além disso, sempre foram minha inspiração. Espero que a nossa parceria não acabe aqui.

Aos professores do departamento de Química, em especial o Prof<sup>o</sup>. Antônio Augusto por suas sugestões sempre bem vindas.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Química.

À Universidade Federal de Minas Gerais.

Ao centro de microscopia da UFMG por disponibilizar os equipamentos.

À CAPES pelo oferecimento da bolsa.

Ao CNPq e FAPEMIG pelos recursos oferecidos.

À todos que, de alguma forma, contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho, muito obrigado.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	viii
LISTA DE TABELAS .....	xii
LISTA DE ABREVIATURAS .....	xiv
RESUMO .....	xv
ABSTRACT .....	xvii
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO, REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E OBJETIVOS	1
1.1. INTRODUÇÃO .....	2
1.2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	4
1.2.1. Indústria Têxtil .....	4
1.2.2. Corantes Têxteis .....	6
1.2.3. Processos de remediação de corantes têxteis .....	8
1.2.4. Nanomateriais .....	18
1.3. Objetivos .....	26
1.3.1. Objetivo geral .....	26
1.3.2. Objetivos Específicos .....	26
CAPÍTULO 2 – MATERIAIS E MÉTODOS .....	27
2.1. Padrões e reagentes .....	28
2.2. Equipamentos .....	28
2.3. Preparo das soluções .....	29
2.4. Síntese das nanopartículas de cobalto (NPsCo) .....	29
2.5. Caracterização das NPsCo .....	29
2.5.1. Difração de Raios-X (DRX) .....	29
2.5.2. Espectroscopia Raman .....	30

2.5.3. Análise Termogravimétrica acoplada à Espectrometria de Massas (TG-EM).....	30
2.5.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) .....	30
2.5.5. Isoterma de Adsorção/Dessorção de Nitrogênio .....	31
2.5.6. Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (EAA).....	31
2.6. Monitoramento da remoção do corante RNL .....	32
2.6.1. Determinação dos parâmetros analíticos do método EAM-UV/Vis..	32
2.7. Experimento geral de remoção do corante RNL pelas NPsCo.....	33
2.7.1. Influência do pH inicial da solução do corante RNL .....	33
2.7.2. Influência da massa de NPsCo na remoção do RNL .....	34
2.7.3. Influência da concentração inicial da solução de RNL .....	34
2.7.4. Influência da temperatura do meio na remoção do RNL .....	34
2.7.5. Identificação das espécies responsáveis pela remoção do corante RNL pelas NPsCo.....	35
2.7.6. Ensaio de dessorção .....	36
2.8. Aplicação em amostra de efluente têxtil bruto .....	36
CAPÍTULO 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	38
3.1. Caracterização das NPsCo.....	39
3.1.1. Difração de Raios X (DRX).....	39
3.1.2. Espectroscopia Raman.....	41
3.1.3. Análise Termogravimétrica acoplada à Espectrometria de massas (TG-EM).....	42
3.1.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) .....	44
3.1.5. Adsorção/dessorção de nitrogênio .....	45
3.2. Ensaio de remoção do corante RNL por NPsCo.....	46

3.2.1. Determinação dos parâmetros analíticos do método de determinação da concentração do corante RNL por EAM-UV/Vis .....	46
3.2.2. Influência do pH inicial .....	48
3.2.2.1. Condições ácidas .....	51
3.2.2.1.1. Influência da massa de NPsCo.....	51
3.2.2.1.2. Influência da concentração inicial do corante RNL .....	54
3.2.2.1.3. Influência da temperatura .....	55
3.2.2.1.4. Identificação das espécies responsáveis pela degradação .....	57
3.2.2.2. Condições Alcalinas .....	59
3.2.2.2.1. Identificação das espécies responsáveis pela degradação .....	62
3.4. Aplicação em amostra de efluente têxtil bruto .....	65
4. CONCLUSÃO .....	67
5. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	68
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	69

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Fluxograma resumido do processo produtivo de uma indústria têxtil.....	5
<b>Figura 2.</b> Estrutura química do corante Amarelo Ouro Remazol RNL.....	7
<b>Figura 3.</b> Classificação das isotermas de adsorção.....	9
<b>Figura 4.</b> Classificação das histereses.....	10
<b>Figura 5.</b> Representação esquemática da atividade fotocatalítica de um semicondutor.....	16
<b>Figura 6.</b> Modelo esquemático dos possíveis mecanismos de remoção de poluentes por nanopartículas metálicas de valência zero.....	22
<b>Figura 7.</b> Banho termocriostático utilizado nos experimentos para o controle de temperatura.....	35
<b>Figura 8.</b> NPsCo na presença de um campo magnético externo.....	36
<b>Figura 9.</b> Difratoograma de raios x das NPsCo sintetizadas pelo método de redução química com borohidreto.....	40
<b>Figura 10.</b> Espectro Raman utilizando o laser 785 nm das NPsCo sintetizadas pelo método de redução química com borohidreto.....	41
<b>Figura 11.</b> Curvas de TG-EM das NPsCo efetuada em atmosfera de ar sintético a 10 °C min <sup>-1</sup> .....	43
<b>Figura 12.</b> Imagens de MET das nanopartículas de cobalto.....	44
<b>Figura 13. (A)</b> Isotermas de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> e <b>(B)</b> distribuição de tamanho de poros para as nanopartículas de cobalto obtidas pelo método BJH.....	45

<b>Figura 14.</b> Curva analítica preparada a partir das soluções de RNL na faixa de 0,50 a 50,0 mg L <sup>-1</sup> .....	47
<b>Figura 15.</b> Espectros de absorção molecular no UV-Vis do corante RNL em diferentes valores de pH. Condições experimentais: [RNL] = 30,0 mg L <sup>-1</sup> ... 48	48
<b>Figura 16.</b> Espectros de absorção molecular no UV-Vis da degradação do RNL por NPsCo. Condições experimentais: [RNL] <sub>0</sub> = 300 mg L <sup>-1</sup> ; V = 100 mL; NPsCo = 0,100 g; T = 25,0 °C. ....	49
<b>Figura 17.</b> Curvas cinéticas linearizadas da reação de degradação do RNL por NPsCo ajustadas ao modelo de <b>(A)</b> pseudo-primeira ordem e <b>(B)</b> pseudo-segunda ordem. Condições experimentais: [RNL] <sub>0</sub> = 300,0 mg L <sup>-1</sup> ; massa de NPsCo = 0,0200 g; V = 100 mL; T = 25,0 °C. ....	51
<b>Figura 18.</b> Análise de resíduos do modelo cinético <b>(A)</b> pseudo-primeira ordem e <b>(B)</b> pseudo-segunda ordem para as curvas cinéticas linearizadas da reação de degradação do RNL por NPsCo das curvas da Figura 17. ....	52
<b>Figura 19. (A)</b> Degradação do corante RNL por diferentes massas de NPsCo. <b>(B)</b> Curvas cinéticas linearizadas da reação de degradação do RNL por NPsCo ajustadas ao modelo de pseudo-segunda ordem. Condições experimentais: [RNL] <sub>0</sub> = 300,0 mg L <sup>-1</sup> ; V = 100 mL; T= 25,0 °C. ....	53
<b>Figura 20. (A)</b> Degradação do corante RNL por NPsCo. <b>(B)</b> Curvas cinéticas linearizadas da reação de degradação do RNL por NPsCo ajustadas ao modelo de pseudo-segunda ordem. Condições experimentais: massa de NPsCo = 0,0200 g ; Volume da solução = 100 mL; T = 25,0 °C. ....	54
<b>Figura 21. (A)</b> Degradação do corante RNL por NPsCo em diferentes temperaturas. <b>(B)</b> Curvas cinéticas linearizadas da reação de degradação do RNL por NPsCo ajustadas ao modelo de pseudo-segunda ordem. Condições experimentais: [RNL] <sub>0</sub> = 300 mg L <sup>-1</sup> ; massa de NPsCo = 0,0200 g; Volume da solução = 100 mL.....	56

**Figura 22.** Degradação do corante RNL por NPsCo em presença de TBA ( $10 \text{ mmol L}^{-1}$ ) ou em condição anóxica. Condições experimentais:  $[\text{RNL}]_0 = 300 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $V = 100 \text{ mL}$ ; massa de NPsCo =  $0,0200 \text{ g}$ ;  $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ ..... 57

**Figura 23.** Degradação do corante RNL por NPsCo, monitoramento por Espectrofotometria de Absorção Molecular no UV-Vis. Condições experimentais:  $[\text{RNL}]_0 = 300,0 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $V = 100 \text{ mL}$ ;  $\text{pH} = 8,0$ ; massa de NPsCo =  $0,0800 \text{ g}$ ;  $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ . ..... 59

**Figura 24.** Espectros de absorção molecular UV/Vis da solução dessorvida das NPsCo após ensaios de degradação/adsorção do RNL por NPsCo. Condições experimentais:  $[\text{RNL}]_0 = 300,0 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $V = 100 \text{ mL}$ ;  $\text{pH} = 8,0$ ; massa de NPsCo =  $0,0800 \text{ g}$ ;  $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ ..... 60

**Figura 25. (A)** Remoção do RNL por NPs CoO monitorada por Espectrofotometria de Absorção Molecular UV/Vis e **(B)** Espectros da solução dessorvida das NPs CoO após ensaio de remoção. Condições experimentais:  $[\text{RNL}]_0 = 300,0 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $V = 100 \text{ mL}$ ;  $\text{pH} = 8,0$ ; massa de NPs CoO =  $0,0800 \text{ g}$ ;  $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ . ..... 61

**Figura 26.** Degradação do corante RNL por NPs Co em presença de TBA ( $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ). Condições experimentais:  $[\text{RNL}]_0 = 300,0 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $V = 100 \text{ mL}$ ;  $\text{pH} = 8,0$ ; massa de npCo =  $0,0800 \text{ g}$ ;  $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ . ..... 63

**Figura 27.** Espectros de absorção molecular no UV/Vis da degradação do RNL por NPsCo em condições **(A)** óxicas e **(B)** anóxicas. Condições experimentais:  $[\text{RNL}]_0 = 300,0 \text{ mg L}^{-1}$ ; Volume da solução =  $100 \text{ mL}$ ;  $\text{pH} = 8,0$ ; massa de NPsCo =  $0,0800 \text{ g}$ ;  $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ . ..... 64

**Figura 28.** Proposta de mecanismo de remoção do corante RNL por NPsCo em condições alcalinas. .... 64

**Figura 29. (A)** Espectros de absorção molecular no UV/Vis do efluente têxtil bruto e tratado. **(B)** Porcentagem da remoção da coloração e do DQO do efluente têxtil bruto após a aplicação das NPsCo. Condições experimentais:

massa NPsCo = 0,1000 g; pH = 6,0; Volume da solução = 100 mL; T = 25,0  
°C..... 66

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Área superficial específica (ASE) e capacidade máxima de adsorção ( $q_{máx}$ ) de diferentes adsorventes na remoção de corantes têxteis. .....	12
<b>Tabela 2.</b> Potenciais de redução padrão. ....	13
<b>Tabela 3.</b> Metais de valência zero utilizados na remoção de corantes têxteis. .....	14
<b>Tabela 4.</b> Processos Oxidativos Avançados.....	15
<b>Tabela 5.</b> Diferentes semicondutores aplicados na fotodegradação de corantes têxteis.....	17
<b>Tabela 6.</b> Diferentes nano-óxidos aplicados na remoção de corantes têxteis. .....	20
<b>Tabela 7.</b> Trabalhos recentes publicados envolvendo remoção de diversos poluentes por nanopartículas metálicas.....	23
<b>Tabela 8.</b> Reagentes utilizados. ....	28
<b>Tabela 9.</b> Equipamentos utilizados.....	28
<b>Tabela 10.</b> Parâmetros instrumentais da Espectrometria de absorção atômica com chama para quantificação de cobalto. ....	31
<b>Tabela 11.</b> Parâmetros analíticos do método de determinação do RNL por EAM UV/Vis. ....	47
<b>Tabela 12.</b> Constantes de velocidade observada ( $k_{obs}$ ) para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem ajustado aos dados de degradação do corante RNL em função da massa de NPsCo. Condições experimentais: $[RNL]_0 = 300,0 \text{ mg L}^{-1}$ ; Volume da solução = 100 mL; $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ .....	53

<b>Tabela 13.</b> Constantes de velocidade observada ( $k_{obs}$ ) para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem ajustado aos dados de degradação do corante RNL em função da concentração inicial do corante. Condições experimentais: massa de NPsCo = 0,0200 g ; Volume da solução = 100 mL; T = 25 °C.....	55
<b>Tabela 14.</b> Constantes de velocidade observada ( $k_{obs}$ ) para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem ajustado aos dados de degradação do corante RNL em função da temperatura do sistema. Condições experimentais: $[RNL]_o = 300 \text{ mg L}^{-1}$ ; massa de NPsCo = 0,0200 g ; Volume da solução = 100 mL.....	56
<b>Tabela 15.</b> Parâmetros físico-químicos do efluente têxtil bruto. ....	65

## LISTA DE ABREVIATURAS

- Abit** - Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção
- ASE** - Área superficial específica
- BC** - Banda de condução
- BET** - Brunauer, Emmett e Teller
- BJH** - Barret, Joyner, & Hallenda
- BV** - Banda de valência
- CONAMA** - Conselho Nacional do Meio Ambiente
- DBO** - Demanda bioquímica de oxigênio
- DQO** - Demanda química de oxigênio
- DRX** - Difração de Raios X
- EAA** - Espectrometria de Absorção Atômica com Chama
- EAM-UV/Vis** - Espectrometria de Absorção Molecular na região do UV/Vis
- $E_b$  - Energia de band gap
- FLT** - Faixa linear de trabalho
- $h^+$  - Vacâncias positivas
- $k_{obs}$  - Constante da velocidade observada
- LD** - Limite de detecção
- LQ** - Limite de quantificação
- MET** - Microscopia Eletrônica de Transmissão
- NPs CoO** - Nano-óxido de cobalto
- NPs** - Nanopartículas
- NPsCo** - Nanopartículas de cobalto
- NTTiO<sub>2</sub>** - Nanotubos de titânio
- POAs** - Processos oxidativos avançados
- $q_{max}$  - Capacidade máxima de adsorção
- RNL** - Amarelo Ouro Remazol RNL
- TBA** - Álcool t-butílico
- TG-EM** - Análise Termogravimétrica Acoplada ao Espectrômetro de Massas

## RESUMO

CRUZ, Jean Castro da, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2018. **Síntese e caracterização de nanomateriais aplicados na remoção de corantes têxteis.** Orientadora: Renata Pereira Lopes Moreira. Coorientadores: Ana Paula de Carvalho Teixeira e Antonio Augusto Neves.

Neste trabalho, foram sintetizadas nanopartículas magnéticas de cobalto (NPsCo) pelo método químico, usando o borohidreto de sódio como agente redutor. As NPsCo foram caracterizadas e o teor de Co encontrado nas NPsCo, foi de 60,38 % (m/m). Os resultados de Difração de Raios X (DRX) e Espectroscopia Raman indicaram a presença de  $\text{Co}^0$  e  $\text{CoO}$  na composição do material, sendo confirmado por Análise Termogravimétrica acoplado à Espectrometria de Massas (TG-EM). As imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) demonstram que as NPsCo apresentam um tamanho inferior a 10 nm, uma morfologia esférica e uma alta capacidade de aglomeração. A partir dos resultados obtidos pela adsorção/dessorção de nitrogênio, foi possível verificar que o nanomaterial apresentou característica mesoporosa, com baixa área superficial ( $15,70 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), um volume e diâmetro de poros de  $0,072 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  e 3,64 nm, respectivamente. As NPsCo foram utilizadas no processo de remoção do corante têxtil Amarelo Ouro Remazol (RNL) em solução aquosa, apresentando elevada eficiência, atingindo aproximadamente 100 % de remoção em apenas 30 minutos de reação. Estudos cinéticos da remoção do RNL por NPsCo foram realizados, avaliando diferentes parâmetros como a concentração do RNL, massa de NPsCo e temperatura. Os resultados melhor se ajustaram ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem. A constante de velocidade observada ( $k_{\text{obs}}$ ) variou de 0,0026 para  $0,0264 \text{ min}^{-1}$  quando a massa das NPsCo foi aumentada de 0,0100 para 0,0250 g, e de 0,0152 para  $0,0420 \text{ min}^{-1}$  quando a concentração de RNL aumentou de 300,0 para  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ . Finalmente, quando a temperatura aumentou de 25,0 para  $55,0 \text{ }^\circ\text{C}$ , o  $k_{\text{obs}}$  diminuiu de 0,0152 para  $0,0057 \text{ min}^{-1}$ . Observou-se também que o processo de remoção pode ser alterado dependendo da condição experimental. Em condições ácidas, a degradação redutiva é

prevalecida, enquanto que em condições básicas a remoção ocorre por dois processos simultâneos, degradação redutiva e adsorção. Por fim, aplicou-se as NPsCo em amostra de efluente têxtil bruto, apresentando uma alta descoloração de aproximadamente 88 %, porém, a diminuição da concentração de DQO foi de apenas 32 %. Os resultados demonstraram que as NPsCo são promissoras na remediação de corantes têxteis, além de apresentar propriedades magnéticas facilitando a sua remoção do sistema.

## ABSTRACT

CRUZ, Jean Castro da, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2018. **Synthesis and characterization of nanomaterials applied in the removal of textile dyes.** Adviser: Renata Pereira Lopes Moreira. Co-advisers: Ana Paula de Carvalho Teixeira and Antonio Augusto Neves.

In this work, cobalt magnetic nanoparticles (CoNPs) were synthesized by chemical reduction method using sodium borohydride as a reducing agent. CoNPs were characterized and the Co content found in the CoNPs was 60.38% (m/m). Analysis of X-ray Diffraction (XRD) and Raman Spectroscopy indicated the presence of  $\text{Co}^0$  and  $\text{CoO}$  in the composition of the material, confirmed by Thermogravimetric Analysis coupled to Mass Spectrometry (TG-MS). Images obtained by Transmission Electron Microscope (TEM) showed that the CoNPs have a size smaller than 10 nm, sphere morphology, and high agglomeration capacity. From the results obtained by Nitrogen adsorption-desorption, it was possible to verify that the nanomaterial presented mesoporous characteristic, low specific surface area ( $15.70 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), pore volume and pore diameter of  $0.072 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  e  $3.64 \text{ nm}$ , respectively. CoNPs were used to remove the Remazol golden yellow RNL (RGY) from aqueous solution. The results showed high efficiency, reaching almost 100% removal in 30 minutes reaction. Kinetic studies of RGY removal by CoNPs were performed, evaluating different parameters such as RGY concentration, CoNPs mass, and temperature. The results showed that the reaction followed a pseudo-second-order kinetics. The reaction rate constant ( $k_{\text{obs}}$ ) varied from  $0.0026$  to  $0.0264 \text{ min}^{-1}$  when the nanoparticles mass was an increase from  $0.0100$  to  $0.0250 \text{ g}$ . The  $k_{\text{obs}}$  varied from  $0.0152$  to  $0.0420 \text{ min}^{-1}$  when RNL concentration increased from  $300.0$  to  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ . Finally, when the temperature increased from  $25.0$  to  $55.0 \text{ }^\circ\text{C}$  the  $k_{\text{obs}}$  varied from  $0.0152$  to  $0.0057 \text{ min}^{-1}$ . It has also been observed that the removal process can be altered depending on the experimental condition. Under acidic conditions, the reductive degradation is prevailed, while in basic conditions two simultaneous processes occur, reductive degradation and adsorption. Finally, NPsCo were applied in the textile wastewater. The results showed a

high discoloration, reaching almost 88 %, however, the COD concentration decrease was only 32 %. Therefore, the CoNPs are very efficient to remove of textile dyes from aqueous solution, besides presenting magnetic properties facilitating their removal from the system.

**CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO,**  
**REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E**  
**OBJETIVOS**

### **1.1. INTRODUÇÃO**

A poluição ambiental tem aumentado rapidamente nos últimos anos devido a diferentes contaminantes gerados por diversos setores industriais, como por exemplo, as indústrias de papel e celulose,<sup>1</sup> couro,<sup>2</sup> fertilizantes,<sup>3</sup> alimentícia,<sup>4</sup> cosmética,<sup>5</sup> farmacêutica<sup>6</sup> e têxtil.<sup>7</sup> A indústria têxtil merece destaque devido ao grande volume de efluente que gera, em razão do alto consumo de água nas diferentes etapas do processo produtivo.

O Banco Mundial estima que cerca de 20 % da poluição industrial da água é de responsabilidade da indústria têxtil.<sup>8</sup> Os efluentes têxteis costumam possuir alta salinidade, sólidos suspensos, altos valores de demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO).<sup>9</sup> Tais índices indicam uma grande quantidade de matéria orgânica, incluindo diferentes tipos de corantes sintéticos, que são responsáveis pela forte coloração destes efluentes. Assim, quando descartados inapropriadamente nos recursos hídricos, podem comprometer a penetração da luz nesses sistemas, prejudicando os processos fotossintéticos. Estes efluentes também prejudicam os ciclos biológicos, devido à sua elevada toxicidade e potencialidade mutagênica.<sup>10</sup>

Visando contornar esta situação, o Conselho Nacional Do Meio Ambiente (CONAMA) criou a Resolução N° 430/11 que dispõe condições e padrões para gestão de lançamento de efluentes em corpos de água receptores<sup>11</sup>. Entretanto, muitas indústrias de pequeno porte não apresentam um setor de tratamento dos efluentes que atenda as condições e padrões da Resolução N° 430/11. Além disso, tais empresas são submetidas a um controle menos rigoroso pelas autoridades governamentais quando comparado às indústrias de grande porte.<sup>5</sup>

Alguns processos que são utilizados para remoção de corantes de efluentes industriais compreendem processos biológicos, geralmente lodos ativados, e físico-químicos, como floculação química, precipitação, evaporação, permuta iônica, separação por membrana, processos

oxidativos/reduativos e adsorção. Entretanto, tais processos muitas vezes são ineficazes na remoção de cor desses efluentes. Além disso, podem ser gerados subprodutos que podem ser mais tóxicos que os compostos precursores. Uma estratégia para melhorar a eficiência de monitoramento e tratamento dos efluentes têxteis é a utilização da nanotecnologia.<sup>12</sup>

Neste contexto, as nanopartículas metálicas têm ganhado destaque devido às suas propriedades químicas, catalíticas, mecânicas, magnéticas, entre outras, distintas das encontradas em tamanho macro. A funcionalidade dos nanomateriais está associada à organização e uma maior quantidade dos átomos na superfície devido ao decréscimo do tamanho.<sup>13</sup>

Dentre os nanomateriais metálicos, as nanopartículas de cobalto (NPsCo) têm despertado o interesse de muitos pesquisadores, devido às suas características em nanoescala. Suas principais aplicações estão relacionadas ao desenvolvimento de sensores para a detecção de gases,<sup>14</sup> agente bactericida,<sup>15</sup> supercapacitores<sup>16</sup> e à remediação de poluentes orgânicos em soluções aquosas.<sup>17,18</sup> Entretanto, pesquisas que expliquem com detalhes os fenômenos químicos envolvidos no processo de degradação/adsorção destes compostos não são encontrados, tornando necessários estudos neste campo da pesquisa.

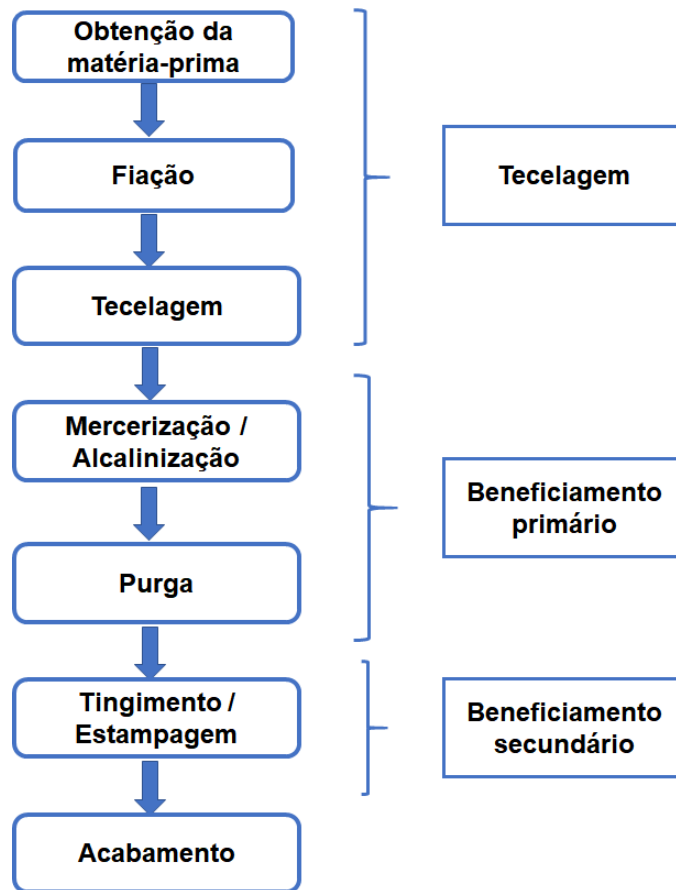
Diante do exposto, a proposta deste trabalho consiste na síntese e caracterização de nanopartículas de cobalto que possam ser usadas na remediação de corantes têxteis bem como avaliar o mecanismo de remoção envolvido no processo.

### **1.2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **1.2.1. Indústria Têxtil**

A indústria têxtil e de confecção possui grande importância social e econômica para o Brasil, contendo cerca de 32 mil empresas por todo o país.<sup>19</sup> Aproximadamente 50 % da produção nacional está situada na região sudeste, sendo que o estado de Minas Gerais tem uma participação de 13,5 %.<sup>19</sup> Ao longo dos anos, o crescimento do setor vem aumentando gradativamente. Segundo a Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (Abit), no ano de 2016 o faturamento foi de R\$ 129 bilhões e no ano seguinte houve um crescimento, com faturamento de aproximadamente R\$ 144 bilhões.<sup>19</sup> Em 2017, a produção industrial foi superior a 2 milhões de toneladas. A perspectiva do Banco Central do Brasil para 2018 é de crescimento de 3,18 % e a Abit estima um faturamento de R\$ 152 bilhões.<sup>20</sup> No cenário mundial, a indústria têxtil brasileira é a quinta maior produtora do mundo, ficando atrás da China, Índia, Estados Unidos e Paquistão, e a quarta maior em confecção.<sup>19</sup>

Além do impacto socioeconômico, o intenso crescimento industrial reflete diretamente no meio ambiente, devido à grande produção de efluentes com uma alta carga poluidora. No setor têxtil, os processos de produção são divididos em quatro etapas: (1) tecelagem, (2) beneficiamento primário, (3) beneficiamento secundário e (4) acabamento, como pode ser observado na Figura 1.



**Figura 1.** Fluxograma resumido do processo produtivo de uma indústria têxtil. Adaptado de Holkar et al. (2016).<sup>21</sup>

De acordo com a Figura 1, a primeira etapa do processo produtivo de uma indústria têxtil consiste na obtenção da matéria prima para a fabricação dos fios têxteis e posterior entrelaçamento para obtenção dos tecidos. O beneficiamento primário tem como objetivo preparar os tecidos a partir da mercerização e alcalinização, adaptando o tecido para a fase posterior, que é o tingimento. A mercerização e a alcalinização consistem no tratamento dos tecidos com hidróxido de sódio concentrado com o objetivo principal de preparar as fibras para aumentar o poder de absorção dos corantes. Após este tratamento químico, o tecido é conduzido a purga para retirar as impurezas das etapas anteriores.<sup>21</sup>

A terceira etapa, beneficiamento secundário, consiste na aplicação dos corantes para a modificação da cor original, no qual são utilizados diversos tipos de corantes sintéticos. Estima-se que cerca de 80 % dos

corantes são fixados nas fibras por meio de interações químicas (van der Waals, ligações covalentes e ligação de hidrogênio) e os 20 % restantes não são fixados, sendo perdidos no processo de lavagem.<sup>8</sup> Esta etapa é responsável por produzir maior volume de efluente têxtil. Estima-se que para a produção de 1 kg de tecidos são utilizados 200 L de água.<sup>22</sup>

O consumo total de corantes pela indústria têxtil em todo o mundo é maior que 10.000 toneladas por ano, sendo que cerca de 100 toneladas são descartados nos corpos d'águas.<sup>23</sup> Na literatura é relatado que cerca de 2 % dos corantes produzidos industrialmente são descartados diretamente em efluentes aquosos sem tratamento apropriado.<sup>24</sup>

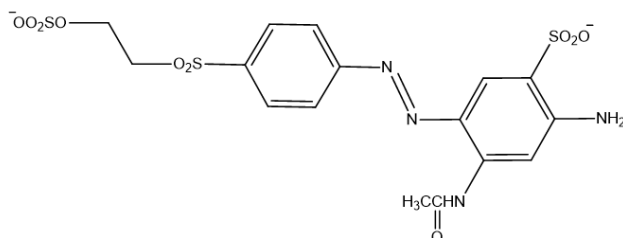
No Brasil, processos biológicos geralmente são utilizados para o tratamento destes efluentes têxteis. Entretanto, como muitos corantes têxteis não são biodegradáveis, devido às suas estruturas químicas complexas e elevadas massas molares, os efluentes secundários continuam permanecendo altamente coloridos.<sup>10</sup> Sendo assim, a indústria têxtil é uma das principais responsáveis pelo crescimento da poluição ambiental nas últimas décadas.<sup>25</sup>

### **1.2.2. Corantes Têxteis**

Corantes são substâncias que podem ser utilizadas em diversos setores industriais tais como indústria de cosméticos, farmacêutica, no curtimento de couro, no processamento de alimentos e na indústria têxtil.<sup>26</sup> Em sua estrutura possuem grupos cromóforos, que são responsáveis por sua cor, e grupos auxocromos, que são responsáveis por intensificar ou modificar a cor. Esses grupos incluem grupamento nitro, amino, metóxi, cloro, bromo e em especial os grupos sulfônicos, que tem como principal propriedade aumentar a solubilidade das moléculas, beneficiando o processo de tingimento.<sup>25</sup>

A classificação dos diferentes tipos de corantes pode ser feita a partir de sua estrutura ou pelo modo de fixação na fibra têxtil, como, por exemplo,

os diretos, reativos, azoicos, ácidos, dispersos, catiônicos entre outros.<sup>27</sup> Devido ao baixo custo e elevada estabilidade no processo de lavagem e exposição solar, os azocorantes são a classe mais utilizada na indústria têxtil.<sup>28</sup> Um representante dessa classe é o Amarelo Ouro Remazol RNL (RNL), cuja a estrutura química está representada na Figura 2.



**Figura 2.** Estrutura química do corante Amarelo Ouro Remazol RNL

Como observado na Figura 2, o corante RNL possui um grupamento –N=N– ligado a anéis aromáticos, sendo essa a espécie cromófora, comum a todos os azocorantes. O corante RNL também é classificado como corante reativo e possui em sua estrutura química um grupo sulfato-etilsulfônico, que tem a capacidade de formar ligações covalentes com os grupos substituintes presentes na fibra têxtil.<sup>29</sup> O RNL é um corante amplamente aplicado na indústria têxtil para o tingimento de algodão, seda, lã e poliamida.<sup>30</sup>

Os azocorantes podem apresentar certa toxicidade, podendo ser carcinogênicos aos organismos vivos, contribuindo para a atividade mutagênica em águas subterrâneas e superficiais.<sup>31</sup> Esses efeitos podem estar associados à produção de aminas aromáticas depois da clivagem reductiva da ligação azo.<sup>32</sup> Uma vez nos corpos d'água, os corantes podem provocar uma acentuada mudança de coloração da água mesmo em baixas concentrações. Como resultado, a luz solar deixa de atingir as plantas aquáticas, impedindo a fotossíntese e adequada reprodução,<sup>33</sup> aumentando assim os níveis de DQO e DBO.<sup>23</sup> Além disso, os corantes sintéticos são não-biodegradáveis, tóxicos, facilmente incorporados na cadeia alimentar, podendo originar doenças e distúrbios na saúde dos seres vivos.<sup>34</sup>

Devido aos problemas decorrentes da presença de corantes em corpos d'água, alternativas que visem a sua remoção fazem-se necessárias.

### **1.2.3. Processos de remediação de corantes têxteis**

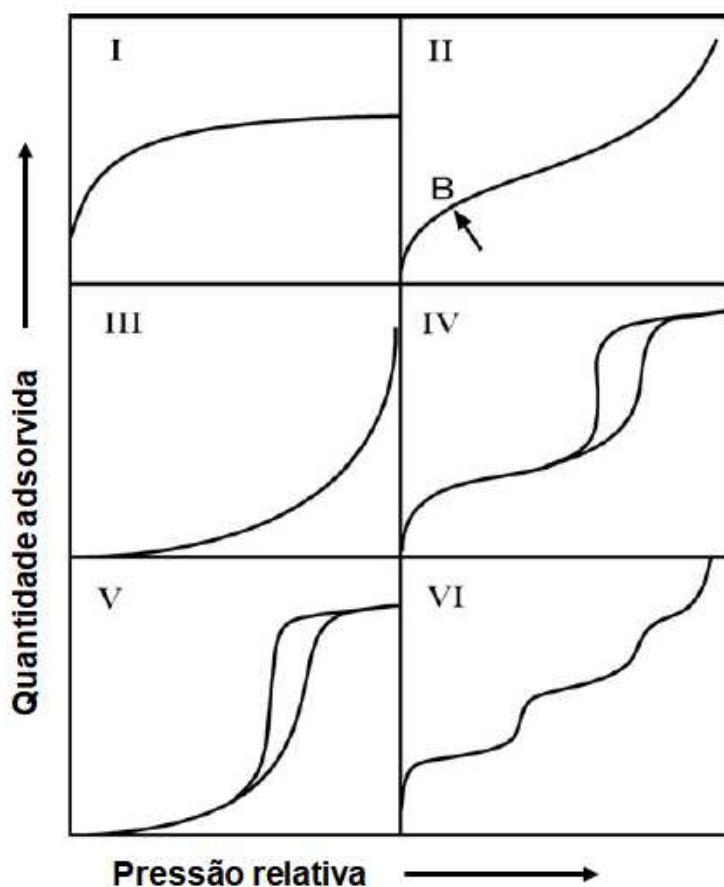
Vários processos de tratamento para a remediação de corantes de efluentes têxteis são adotados, tais como precipitação,<sup>35</sup> floculação,<sup>24</sup> filtração,<sup>36</sup> troca iônica,<sup>37</sup> processo biológico,<sup>38</sup> degradação,<sup>39</sup> fotocatalise<sup>40</sup> e adsorção.<sup>41</sup> A seguir será feita uma breve revisão sobre os processos adsorptivos, redutivos e oxidativos.

#### **Processos adsorptivos**

A adsorção é um fenômeno espontâneo de enriquecimento das moléculas do analito (gás ou líquido) na interface do material adsorvente (sólido).<sup>42</sup> O processo de adsorção, dependendo das forças de interação, pode ser dividido em duas categorias, fisissorção e quimissorção. A adsorção física (fisissorção) é caracterizada por interações fracas, como de van der Waals e na formação de multicamadas do analito na superfície do adsorvente. Por outro lado, a adsorção química (quimissorção) é caracterizada por ligações químicas entre as moléculas do analito e um sítio específico na superfície do adsorvente. Diferentemente da adsorção física, a quimissorção é restrita a, no máximo, uma camada de moléculas do analito adsorvido na superfície do adsorvente.<sup>43</sup>

Tendo em vista que o processo de adsorção é um fenômeno de superfície, informações sobre a área superficial específica e os poros do adsorvente são importantes. A adsorção/dessorção de gás é uma técnica bem estabelecida para a caracterização da superfície de sólidos. Esta técnica consiste na adsorção e dessorção de moléculas de gás, por exemplo o nitrogênio, pela superfície do material de interesse em temperatura constante. A isoterma de adsorção é construída ponto a ponto pela admissão do gás ao adsorvente. Segundo a IUPAC,<sup>44</sup> as isotermas de

adsorção podem ser classificadas em seis tipos, como representado na Figura 3.

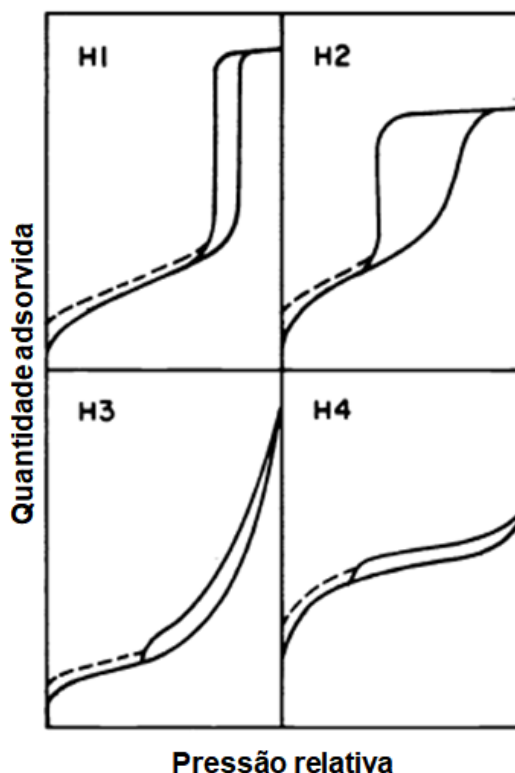


**Figura 3.** Classificação das isotermas de adsorção. Adaptado de Thommes et al. <sup>45</sup>

A isoterma do tipo I é característica de sólidos microporosos. No qual, o preenchimento dos microporos acontece em baixas pressões e o platô indica a formação da monocamada. A isoterma do tipo II refere-se a sólidos não-porosos ou macroporosos. O ponto B indica que a formação da multicamada foi completa e o início das multicamadas. A isoterma do tipo III é característica de sólidos não-porosos, no qual as interações adsorbato-adsorvente são fracas. A isoterma do tipo IV é típica de materiais mesoporosos. A principal característica desta isoterma é a formação do *loop* de histerese. A parte inicial da isoterma é atribuída à adsorção de monocamadas/multicamadas, como no caso da isoterma do tipo II. A isoterma do tipo V apresenta a histerese, no entanto, diferentemente da

isoterma do tipo IV, a parte inicial está relacionada à isoterma do tipo III. Por fim, a isoterma do tipo VI apresenta uma adsorção em multicamadas por etapas em uma superfície não porosa.<sup>44,45</sup>

A formação das histereses ocorre devido as diferenças de pressões da condensação e evaporação dos gases no interior dos poros. As histereses podem ser classificadas em quatro tipos, como ilustrado na Figura 4.



**Figura 4.** Classificação das histereses. Adaptado de IUPAC (1985).<sup>44</sup>

Os diferentes tipos de histereses corresponde a diferentes geometria de poros. A histerese do tipo H1, está associada a materiais com poros cilíndricos bem definidos ou por aglomerados rígidos de partículas esféricas. A histerese do tipo H2 é característica de poros com entrada estreita e corpo largo. A histerese do tipo H3 está relacionada com partículas do tipo placas dando origem a poros em forma de fendas. De semelhante modo, a histerese do tipo H4, também é associada a poros estreitos de fendas, no entanto, os poros são considerados microporos.<sup>44,45</sup>

## CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO, REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E OBJETIVOS

Vários modelos matemáticos são propostos na literatura para a obtenção das informações sobre a área superficial do sólido. O método de Brunauer, Emmett e Teller (BET) é o mais utilizado, e se baseia na hipótese de que as forças responsáveis para a condensação do gás também são responsáveis para a formação das multicamadas. A forma geral da equação de BET é expressa na equação 01.

$$v = \frac{v_m c p}{(p_o - p) \left[ 1 + (c - 1) \left( \frac{p}{p_o} \right) \right]} \quad (\text{Eq. 01})$$

Onde  $v$  é o volume do gás adsorvido,  $v_m$  é o volume correspondente à monocamada,  $p_o$  é a pressão de vapor do gás na temperatura da isoterma,  $p$  é a pressão de equilíbrio e  $c$  é a constante de BET.

A partir do valor de  $v_m$  obtido na equação anterior, a área superficial específica (ASE) do material pode ser determinada pela equação 2.

$$\text{ASE} = \frac{v_m N_A}{22,40 \times m} \quad (\text{Eq. 02})$$

Onde ASE é a área superficial específica,  $v_m$  é o volume correspondente à monocamada,  $N$  é o número de Avogadro,  $A$  é a área ocupada por uma molécula do gás ( $N_2$ ), 22,40 é o volume molar de um gás e  $m$  é a massa do material.

As informações dos poros podem ser obtidas a partir da histerese de acordo com a teoria de BJH (Barret, Joyner e Hallenda), no qual baseia-se na condensação capilar, onde o adsorbato forma uma camada na parede do poro. A espessura desta camada depende da temperatura e da pressão relativa.<sup>46</sup>

A Tabela 1 apresenta algumas áreas superficiais específicas de diferentes adsorventes utilizados na remoção de diversos corantes têxteis.

## **CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO, REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E OBJETIVOS**

**Tabela 1.** Área superficial específica (ASE) e capacidade máxima de adsorção ( $q_{\text{máx}}$ ) de diferentes adsorventes na remoção de corantes têxteis.

<b>Adsorvente</b>	<b>Corante</b>	<b>ASE/ m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup></b>	<b>q<sub>max</sub>/ mg g<sup>-1</sup></b>	<b>Referência</b>
Nanopartículas de maghemita	Vermelho Congo	81,6	208,3	Afkhami et al. <sup>47</sup>
Nanotubos de carbono de paredes simples	Azul reativo 4	387,6	567,7	Machado et al. <sup>48</sup>
Nanotubos de carbono de paredes múltiplas	Azul reativo 4	180,9	502,5	Machado et al. <sup>48</sup>
Microesferas de NiO-SiO <sub>2</sub>	Vermelho Congo	191,1	204,1	Lei et al. <sup>49</sup>
Microesferas de Ni(OH) <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	Vermelho Congo	131,6	113,6	Lei et al. <sup>49</sup>
Bentonita modificada	Rodamina B	32,7	157,4	Huang et al. <sup>50</sup>
Bentonita modificada	Vermelho ácido 1	32,7	173,5	Huang et al. <sup>50</sup>
Microesferas de ZnO	Vermelho Congo	57,0	334,0	Lei et al. <sup>51</sup>

Nesse mesmo contexto, Arshadi<sup>34</sup> reportou a adsorção de diversos corantes têxteis como o Alaranjado de Metila, Vermelho Congo, Laranja ácido 7, Azul de metileno e Alaranjado G utilizando nanopartículas de cobalto suportadas em silicato de alumínio modificado. Além de apresentar porcentagens de adsorção superiores a 80 %, em 45 minutos de reação, para todos os corantes, uma ótima capacidade máxima de adsorção (1695 mg g<sup>-1</sup>) para o alaranjado de metila foi obtida. Entretanto, os processos adsorptivos apresentam limitações. Em geral, o contaminante é transferido de uma fase aquosa para a fase sólida, mantendo-se as mesmas propriedades químicas indesejadas.<sup>52</sup> Embora haja uma redução de volume do contaminante, o problema do ponto de vista químico ainda persiste.

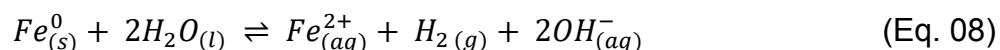
### **Processos redutivos**

Os processos redutivos consistem na remediação de poluentes orgânicos, com centros deficientes em elétrons, por metais de valência zero. Diversos metais podem ser utilizados, tais como o zinco, cobalto, magnésio, alumínio e ferro. A utilização destes metais no tratamento de compostos orgânicos ocorre por processos de oxirredução em solução aquosa, devido aos potenciais padrão de redução dos metais (Tabela 2).

**Tabela 2.** Potenciais de redução padrão.

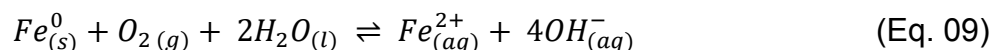
<b>Semi-reação de redução</b>	<b>Potencial / V</b>	
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	-0,762	(Eq. 03)
$Co^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Co$	-0,280	(Eq. 04)
$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg$	-2,360	(Eq. 05)
$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al$	-1,67	(Eq. 06)
$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$	-0,44	(Eq. 07)

O ferro, como observado na Tabela 2, apresenta um potencial padrão de redução de -0,440 V para o par redox  $Fe^{2+}/Fe^0$  (Eq. 07). Portanto é considerado um forte agente redutor frente aos compostos orgânicos.<sup>53</sup> A redução dos poluentes por  $Fe^0$  pode acontecer por três vias diferentes. A primeira, consiste na transferência direta dos elétrons do  $Fe^0$  para as moléculas dos compostos em meio aquoso. Em seguida, o  $Fe^{2+}$  gerado após a corrosão do ferro metálico, pode reduzir os compostos formando a espécie  $Fe^{3+}$ . Finalmente, a última rota possível, os poluentes podem sofrer hidrogenação pelo  $H_2$  produzido após a corrosão do  $Fe^0$  pela água (Equação 08).<sup>54</sup>



Podemos observar que no processo de corrosão do  $Fe^0$  em meio aquoso e em condição anóxica, íons  $OH^-$  são gerados, ocasionando um aumento do pH do sistema. Em meio óxico, este fenômeno é mais pronunciado devido a estequiometria da reação (Equação 09).

## **CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO, REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E OBJETIVOS**



Este aumento do pH reacional favorece a formação de óxidos/hidróxidos de ferro, os quais podem se depositar na superfície metálica.<sup>55</sup> Esta passivação da superfície metálica ao longo da reação, pode diminuir a eficiência do processo de degradação, visto que, a camada inibidora dificulta a transferência de elétrons para os poluentes.<sup>53,55</sup> Entretanto, esta camada de óxidos/hidróxidos de ferro possui características adsorventes, podendo ser um mecanismo indireto de remoção dos poluentes via adsorção, como já observado por alguns autores.

Weng e colaboradores<sup>56</sup> propuseram a degradação redutiva da amoxicilina por nanopartículas (NPs) de ferro de valência zero suportadas em bentonita e adsorção via óxidos de ferro formados na superfície metálica após a corrosão do Fe<sup>0</sup>. Metais de valência zero vem sendo aplicados na remediação de corantes têxteis, como mostrado na Tabela 3.

**Tabela 3.** Metais de valência zero utilizados na remoção de corantes têxteis.

<b>Metal de valência zero</b>	<b>Corante</b>	<b>Remoção / %</b>	<b>Referência</b>
NPs Fe suportadas em caulinita	Preto direto 19	99,84	Jin et al. <sup>57</sup>
NPs Fe suportadas em bentonita	Alaranjado de metila	99,75	Chen et al. <sup>58</sup>
NPs Fe	Alaranjado de metila	99,00	Fan et al. <sup>59</sup>
NPs Co	Alaranjado de metila	99,00	Sha et al. <sup>60</sup>
NPs Fe/Ni	Alaranjado de metila	100 %	Bokare et al. <sup>61</sup>

**Processos oxidativos**

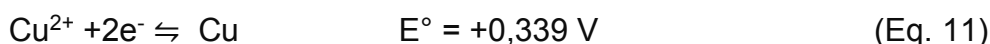
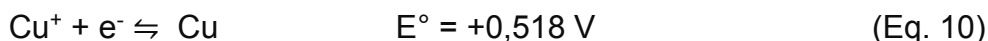
Os processos oxidativos avançados (POAs) são processos que envolvem a formação de espécies altamente oxidantes, *i.e.*, formas reduzidas de oxigênio molecular como os radicais hidroxil ( $\bullet\text{OH}$ ), radical superóxido ( $\bullet\text{O}_2^-$ ) e peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )<sup>62</sup>. Os POAs podem ser classificados em processos homogêneos ou heterogêneos, como mostrado na Tabela 4 (Fioreze, 2014).<sup>63</sup>

Nos sistemas envolvendo metais de valência zero e em condições óxicas, o oxigênio presente no sistema pode receber os elétrons provenientes da corrosão dos metais, levando a formação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  *in situ* (Equações 10, 11 e 12).

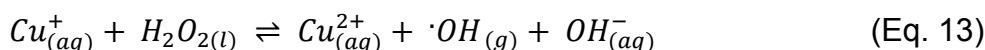
**Tabela 4.** Processos Oxidativos Avançados.

<b>Processo</b>	<b>Homogêneo</b>	<b>Heterogêneo</b>
Com irradiação	$\text{O}_3/\text{UV}$	Fotocatálise
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	heterogênea
	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	( $\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{UV}$ )
	Foto-Fenton	
Sem irradiação	$\text{O}_3/\text{OH}^-$	$\text{O}_3/\text{Catalisador}$
	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	
	Reativo de Fenton*	

\*Reativo de Fenton:  $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$

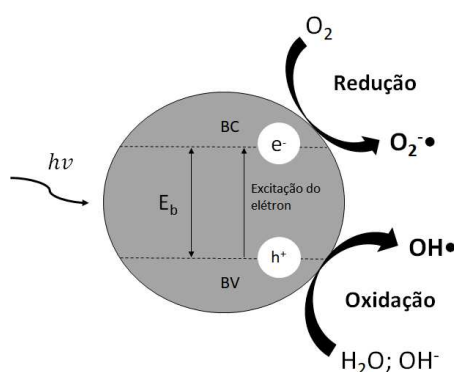


Paralelamente, os íons do metal formados podem reagir com o  $\text{H}_2\text{O}_2$  e formar os radicais hidroxil (Equação 13).



Este processo é conhecido como reação *Fenton-like*, e muitas moléculas orgânicas podem ser oxidadas totalmente, gerando  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  como produtos finais da reação.<sup>64</sup>

A fotocatalise heterogênea tem se destacado devido à sua ampla aplicação e diversos fotocatalisadores que estão sendo estudados.<sup>65</sup> A fotocatalise consiste na ativação de um semicondutor pela absorção de fótons ( $h\nu$ ), desencadeando reações catalíticas na superfície do material. Os semicondutores são caracterizados por possuírem duas regiões energéticas. A de menor energia é chamada de banda de valência (BV) e a de maior energia é chamada de banda de condução (BC). Entre estas duas zonas de energia, existe a chamada zona de “band gap” ( $E_b$ ), que é a energia mínima necessária para ativar o semicondutor. Nesses processos, ocorre a excitação do elétron ( $e^-$ ) da banda de valência para a banda de condução, resultando em vacâncias positivas ( $h^+$ ),<sup>66</sup> como pode ser observado na representação esquemática a seguir (Figura 5).



**Figura 5.** Representação esquemática da atividade fotocatalítica de um semicondutor. Adaptado de Dhas et al (2015).<sup>17</sup>

Como pode ser visto na Figura 5, na fotocatalise, as lacunas positivas irão reagir com as moléculas de água, gerando radicais hidroxila. Os elétrons que foram conduzidos até a banda de condução reagirão com o oxigênio, promovendo a formação do íon radical superóxido. Essas espécies são altamente oxidantes e são as responsáveis pela degradação dos contaminantes de interesse. Os semicondutores mais utilizados nos

processos fotocatalíticos são os óxidos metálicos, apresentados na Tabela 5.

Além destes materiais, os óxidos de titânio são os semicondutores mais explorados devido à sua não toxicidade, estabilidade química e baixo custo. Barkul e colaboradores<sup>67</sup> estudaram a eficiência fotocatalítica de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> dopadas com iodo no tratamento de efluente têxtil bruto. A modificação química com iodo realizada pelos autores nas nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, resultou em uma diminuição no valor da E<sub>b</sub> (3,3 a 2,68 eV). Com isso, o material conseguiu absorver maior fração de fótons da região do visível da radiação solar. O material mostrou-se eficiente no tratamento de efluente têxtil bruto, visto a elevada porcentagem de descoloração e diminuição da DQO (93 e 92 %, respectivamente).

**Tabela 5.** Diferentes semicondutores aplicados na fotodegradação de corantes têxteis.

<b>Semicondutor</b>	<b>E<sub>b</sub>* / eV</b>	<b>Corante</b>	<b>Remoção / %</b>	<b>Referência</b>
ZnO	3,32	Azul de metileno	54	Velanganni et al. <sup>68</sup>
CdS-ZnO	3,20	Azul de metileno	91	Velanganni et al. <sup>68</sup>
Co-ZnO	3,20	Azul de metileno	100	Poongodi et al. <sup>69</sup>
CdS	2,17	Violeta ácido 7	82	Ghugal et al. <sup>70</sup>
CdS-SnO <sub>2</sub>	2,29	Violeta ácido 7	98	Ghugal et al. <sup>70</sup>
BiVO <sub>4</sub>	2,38	Azul de metileno	96	Deebasree et al. <sup>71</sup>
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3,40	Azul de metileno	100	Wolski et al. <sup>72</sup>
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	3,40 – 1,85	Vermelho direto 80	78	Dhas et al. <sup>17</sup>

\*E<sub>b</sub> = Energia de Bandgap

Em meio a todas estas possibilidades e, conseqüentemente, com o avanço na área de materiais, alguns trabalhos vêm sendo desenvolvidos com o intuito de melhorar a eficiência desses processos de remediação ambiental. Deste modo, os nanomateriais tem se destacado por suas características promissoras.

### **1.2.4. Nanomateriais**

A nanotecnologia é um campo da ciência que tem sido amplamente estudado pelos pesquisadores nos últimos anos. Por definição, a nanotecnologia é “a compreensão e o controle da matéria em nanoescala, cujas dimensões são entre 1-100 nm, no qual os fenômenos únicos permitem novas aplicações” (*National Nanotechnology Initiative – 2016*).<sup>73</sup>

Em virtude do seu tamanho, os nanomateriais tem propriedades físicas, químicas e biológicas diferentes quando comparados aos equivalentes na escala do visível. Isto porque, com o decréscimo do tamanho, a proporção de átomos localizados na superfície aumenta e, consecutivamente, a tendência de interagir com outros átomos e moléculas. Além disso, são os efeitos quânticos que descrevem as propriedades dos materiais na escala nanométrica.<sup>74</sup>

O potencial dos nanomateriais tem sido explorado em diversas áreas como na saúde, energia e meio ambiente, entre outras. Na área ambiental, estes materiais têm se mostrado promissores para o tratamento de diversos contaminantes. Diversos nanomateriais foram projetados para a remediação de contaminantes orgânicos e inorgânicos, especialmente compostos por metais de transição com diferentes estruturas e morfologias. Destacam-se, por exemplo, os nano-óxidos metálicos, os nanomateriais unidimensionais (nanotubos) e as nanopartículas metálicas de valência zero.

### **Nano-óxidos**

Os nano-óxidos metálicos têm ganhado destaque perante os pesquisadores por diversos fatores, dentre estes, como remediadores

ambientais. Esse interesse é decorrente de sua ampla aplicabilidade nas áreas de catálise, sensores e baterias, pois apresentam alta capacidade específica durante ciclos de carga e descarga. Esses materiais podem armazenar carga com base nas alterações de seus estados de oxidação.<sup>75</sup>

As propriedades dos nano-óxidos estão relacionadas ao seu tamanho e estrutura cristalina. Portanto, o controle destes parâmetros é crucial para determinar as propriedades físico-químicas, que ainda é um grande desafio na nanociência. Outra característica interessante é a propriedade magnética, que permite seu uso em diversas áreas. No processo de adsorção de contaminantes, o uso do magnetismo possibilita o reuso dos materiais mais facilmente pois, ao aplicar um campo magnético externo, o adsorvente pode ser rapidamente removido da fase aquosa.<sup>76</sup> As nanopartículas de óxidos metálicos podem ser preparadas por várias técnicas como a coprecipitação, microemulsão, sol-gel e método hidrotérmico.<sup>77</sup>

Em geral, os nano-óxidos metálicos são caracterizados por apresentarem alta área superficial, são ambientalmente seguros, possuem propriedades magnéticas e baixo custo. Além disso, são utilizados como matéria prima para a síntese de materiais unidimensionais como os nanotubos de titânio,<sup>78</sup> nanofios de manganês,<sup>79</sup> entre outros. Entre os nano-óxidos, os de ferro ganharam muito destaque, especialmente a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), wustita ( $\text{FeO}$ ), maguemitita ( $\lambda\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) e hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ),<sup>80</sup> e vem sendo usados em diversos trabalhos para remoção de diferentes corantes têxteis (Tabela 6).

**Tabela 6.** Diferentes nano-óxidos aplicados na remoção de corantes têxteis.

<b>Nano-óxidos</b>	<b>Corante</b>	<b>Remoção / %</b>	<b>Referência</b>
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Azul de metileno	96	Pizbazari et al. <sup>81</sup>
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -gelatina	Amarelo direto 12	99	Mir et al. <sup>41</sup>
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Violeta de metila	99	Keyhanian et al. <sup>82</sup>
α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Preto direto 5	98	Sajjadi et al. <sup>83</sup>
α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Azul de metileno	100	Sajjadi et al. <sup>83</sup>
α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rodamina B	96	Sajjadi et al. <sup>83</sup>

Silva et al<sup>84</sup> relataram a utilização de um resíduo rico em ferro, a partir de uma mineração de nióbio, como precursor para a produção de fotocatalisadores de hematita/magnetita para a remoção de três corantes têxteis (azul de metileno, alaranjado de metila e vermelho congo). Os fotocatalisadores foram obtidos a partir do tratamento térmico do resíduo da mineração a 1000 °C. Os autores propuseram que a espécie fotocatalítica ativa fosse a hematita. No entanto, a magnetita teria um papel essencial no processo, que seria a diminuição da recombinação dos elétrons entre a banda de valência e a banda condutora, melhorando assim a oxidação dos corantes. O material apresentou um ótimo desempenho de remoção dos corantes, alcançando valores de 62; 68 e 90% para o azul de metileno, alaranjado de metila e vermelho congo, respectivamente.

### **Nanotubos**

Após a descoberta dos nanotubos de carbono reportado por Iijima em 1991,<sup>85</sup> houve um grande interesse dos pesquisadores para a produção de novos compostos em estruturas unidimensionais. Em 1996, Patrick Hoyer produziu pela primeira vez nanotubos de titânio (NTTiO<sub>2</sub>) utilizando o método de deposição eletroquímica do TiO<sub>2</sub> em um molde de polímero.<sup>86</sup> Kasuga et al. (1998), foram os primeiros a reportar a síntese de NTTiO<sub>2</sub> via método

hidrotérmico.<sup>87</sup> No ano seguinte, Zwilling e colaboradores descreveram uma nova síntese dos nanotubos de titânio via oxidação anódica.<sup>88</sup>

Vários métodos para a síntese dos  $\text{NTTiO}_2$  são reportados, porém os três principais métodos são a síntese hidrotérmica, *template* e oxidação anódica. Dentre estas três vias, a síntese hidrotérmica é a mais atrativa devido ao baixo custo e facilidade operacional quando comparada aos outros métodos. Em geral, o método hidrotérmico é baseado no tratamento térmico do óxido de titânio em meio alcalino altamente concentrado. Após este processo, usualmente o produto resultante é lavado com solução de  $\text{HCl}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  até o valor de  $\text{pH}$  7,0 e subsequentemente o material é seco em estufa.<sup>89</sup>

Os  $\text{NTTiO}_2$  têm se destacado como um ótimo material em diversas áreas, podendo ser empregados em estudos de adsorção,<sup>90,91</sup> eletroquímica<sup>92</sup> e fotoquímica.<sup>93</sup> Sua ampla aplicação é atribuída às suas características como elevada atividade catalítica, estabilidade química, grande área superficial e não toxicidade.

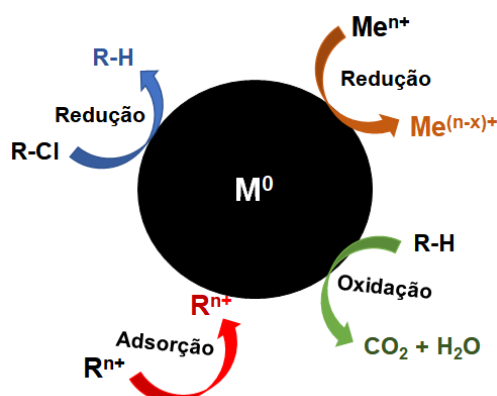
Por causa da sua energia de *band gap* ( $\sim 3,2 \text{ eV}$ ), a ativação de sua capacidade fotocatalítica depende de radiação ultravioleta. Além disso, devido à rápida recombinação de elétrons e vacâncias positivas, onde o elétron retorna ao seu estado inicial, sua eficiência catalítica é enfraquecida.<sup>94</sup> Para superar estes problemas, alterações na superfície do material como a dopagem e/ou a impregnação de espécies metálicas ou não metálicas tem sido relatado por diversos pesquisadores.<sup>95-97</sup>

Doong e colaboradores (2013)<sup>78</sup> utilizaram íons de cobre depositados nos nanotubos de titanatos para melhorar a fotodegradação do Bisfenol A. Segundo (Hsieh et al., 2009),<sup>98</sup> a dopagem de cobalto aos nanotubos de titanatos promoveu uma melhora na capacidade fotocatalítica e, além disso, houve uma diminuição da energia de *band gap*, possibilitando uma absorção de comprimentos de onda na região do visível. Guo e colaboradores

(2011)<sup>99</sup> apresentaram uma melhor eficiência fotocatalítica dos  $\text{NTTiO}_2$  quando comparada com o seu precursor.

### **Nanopartículas metálicas**

As nanopartículas metálicas de valência zero, constituídas por um ou mais metais, podem promover a remediação de poluentes através de diferentes mecanismos, como discutido no item 1.2.3. As vantagens das nanopartículas metálicas consistem na elevada reatividade e facilidade de obtenção. Diversos métodos físicos e químicos para a síntese destes materiais são reportados, porém o método de redução química é o mais utilizado devido à sua simplicidade e a obtenção de produtos homogêneos e altamente reativos.<sup>100</sup> Como mostrado na Tabela 7, as nanopartículas metálicas tem sido aplicadas na remoção de uma ampla faixa de contaminantes. No entanto, o mecanismo de remediação varia de acordo com as características do contaminante, como observado na Figura 6.



**Figura 6.** Modelo esquemático dos possíveis mecanismos de remoção de poluentes por nanopartículas metálicas de valência zero. Adaptado de Fu et al.<sup>101</sup>

Os possíveis mecanismos de remoção de diversos poluentes utilizando nanopartículas metálicas podem acontecer via redução por transferência direta de elétrons do metal para o poluente; oxidação a partir dos radicais gerados *in situ* ( $\bullet\text{OH}$  e  $\bullet\text{O}_2^-$ ) e adsorção via camada de

óxido/hidróxido formado após a corrosão do metal. Diante do exposto, conclui-se que os nanomateriais metálicos podem ser uma alternativa promissora na remoção de poluentes, devido à sua elevada capacidade para a descontaminação de poluentes ambientais complexos.

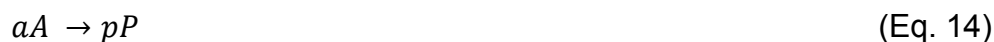
**Tabela 7.** Trabalhos recentes publicados envolvendo remoção de diversos poluentes por nanopartículas metálicas.

<b>NPs de valência zero</b>	<b>Poluente</b>	<b>Referência</b>
Fe-Ni	Sulfentrazona	Nascimento et al. <sup>53</sup>
Cu	Alaranjado de metila	Liú et al. <sup>102</sup>
Zn	Bromato	Lin et al. <sup>103</sup>
Al	Nitrobenzeno	Yang et al. <sup>104</sup>
Al	Laranja ácido 7	Yang et al. <sup>104</sup>
Al	Cromo (VI)	Yang et al. <sup>104</sup>
Ag	4- nitrofenol	Veisi et al. <sup>105</sup>
Ag	Rodamina B	Veisi et al. <sup>105</sup>
Ag	Azul de metileno	Veisi et al. <sup>105</sup>
Co	Alaranjado de metila	Sha et al. <sup>60</sup>

Dentre estes trabalhos, o método proposto por Sha e colaboradores (2016)<sup>60</sup> para a degradação do alaranjado de metila utilizando nanopartículas de cobalto apresenta certa relevância. As nanopartículas de cobalto apresentaram uma ótima eficiência na remoção do corante, visto que, houve a completa degradação (100 %) em uma taxa de remoção muito rápida ( $k_{obs} = 2,44 \text{ min}^{-1}$ ).

Note que os autores reportaram os resultados obtidos em função da taxa de remoção. Sabe-se que o estudo da velocidade no qual as reações químicas ocorrem é descrito pela cinética química. A velocidade de uma reação química, considerando o volume constante ou com uma variação desprezível, pode ser descrita como a variação infinitesimal das concentrações dos reagentes e dos produtos em função do tempo. Considerando uma reação genérica representada no Equação 14.

## CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO, REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E OBJETIVOS



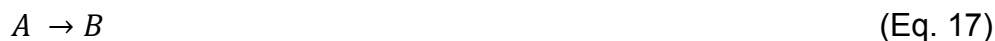
Onde  $a$  e  $p$  são os coeficientes estequiométricos na equação química balanceada,  $A$  é o reagente e  $P$  o produto. A velocidade da reação é definida pela Equação 15.

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{p} \frac{d[P]}{dt} \quad (\text{Eq. 15})$$

Expressando a velocidade ( $v$ ) da reação em função da concentração do reagente no tempo  $t$ , temos a lei da velocidade (Equação 16).

$$v(t) = k[A]^a \quad (\text{Eq. 16})$$

Onde  $k$  é a constante de velocidade e  $[A]$  a concentração do reagente. A lei da velocidade é determinada a partir de dados experimentais, no qual primeiramente determina-se a ordem da reação para então determinar a constante da velocidade. Considerando uma reação (Eq. 17) de primeira ordem em relação a  $[A]$ , temos:



Logo,

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (\text{Eq. 18})$$

Esta equação diferencial pode ser reescrita como:

$$\frac{d[A]}{[A]} = -kdt \quad (\text{Eq. 19})$$

Considerando uma concentração inicial  $[A]_o$  e uma concentração final  $[A]$  no instante  $t$ , integrando a equação 19 temos:

$$\int_{[A]_o}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = \int_0^t -kdt \quad (\text{Eq. 20})$$

$$\ln \frac{[A]}{[A]_o} = -kt \quad (\text{Eq. 21})$$

## CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO, REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E OBJETIVOS

A partir da Equação 21, pode-se construir um gráfico do logaritmo neperiano da  $[A]$  dividido pela  $[A]_0$ , em função do tempo, que resultará em uma reta com o coeficiente angular igual ao inverso da constante da velocidade ( $-k$ ). Se a mesma reação ocorrer por um mecanismo de segunda ordem, a lei da velocidade é dada por:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad (\text{Eq. 22})$$

Considerando uma concentração inicial  $[A]_0$  e uma concentração final  $[A]$  no instante  $t$ , integrando a equação 22 obtêm-se:

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = \int_0^t -k dt \quad (\text{Eq. 23})$$

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt \quad (\text{Eq. 24})$$

A partir da Equação 24, o gráfico de  $1$  sobre  $[A]$  em função do tempo, resultará uma reta onde o coeficiente angular é igual a constante da velocidade ( $k$ ).

### **1.3. Objetivos**

#### **1.3.1. Objetivo geral**

Sintetizar e caracterizar nanopartículas de cobalto e aplicá-las na remoção de corantes têxteis.

#### **1.3.2. Objetivos Específicos**

- Sintetizar os nanomateriais e caracterizá-los por Difração de Raios-X (DRX), Espectrometria Raman, Análise Termogravimétrica Acoplada ao Espectrômetro de Massas (TG-EM), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Adsorção/Dessorção de N<sub>2</sub> e Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (EAA).
- Aplicar os nanomateriais na remoção do corante amarelo ouro remazol (RNL), usado como molécula modelo;
- Avaliar o efeito de parâmetros como pH, temperatura, concentração do corante e massa do nanomaterial na remoção do corante;
- Avaliar a cinética de remoção do corante pelos nanomateriais;
- Aplicar as nanopartículas de cobalto em amostra de efluente têxtil bruto.

**CAPÍTULO 2 - MATERIAIS E**  
**MÉTODOS**

## 2.1. Padrões e reagentes

Os reagentes utilizados neste trabalho estão listados na Tabela 8.

**Tabela 8.** Reagentes utilizados.

Reagente	Pureza (%)	Marca
Borohidreto de sódio	98,0	Vetec
Hidróxido de sódio	99,0	Impex
Acetato de cobalto tetrahidratado	98,0	Dinâmica
Álcool etílico	95,0	Vetec
Ácido nítrico	65,0	Neon
Álcool t-butílico	99,0	Vetec
Ácido clorídrico	37,0	Alphatec
Acetona	99,0	Vetec

O corante amarelo ouro remazol (RNL) e o efluente têxtil bruto foram cedidos pela indústria têxtil Companhia Industrial Itabira do Campo (Itabirito – MG). O efluente foi coletado no tanque de equalização no dia 15/02/2017 e armazenado em frasco de polietileno a temperatura ambiente.

## 2.2. Equipamentos

Os equipamentos utilizados nesse trabalho estão listados na Tabela 9.

**Tabela 9.** Equipamentos utilizados.

Equipamentos	Modelo	Marca
Agitador magnético	SL-91	Solab
Balança analítica	ATX-224	Shimadzu
Banho termocriostático	MQBTC 99-20	Microquímica
Mesa agitadora	SL 180/D	Solab
pHmetro	Mpa-210	Lab1000
Reator DQO	DRB200	Hach

### 2.3. Preparo das soluções

Preparou-se uma solução aquosa estoque de RNL  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ , a qual foi utilizada para preparar a solução de trabalho na concentração de  $300,0 \text{ mg L}^{-1}$ . Após o preparo, as soluções foram armazenadas em geladeira a  $4 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Soluções de ácido clorídrico e hidróxido de sódio  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  foram preparadas, para o ajuste do pH reacional. Todas as soluções foram preparadas utilizando água deionizada (Milli-Q, Millipore, USA).

### 2.4. Síntese das nanopartículas de cobalto (NPsCo)

As nanopartículas de cobalto (NPsCo) foram preparadas pelo método de redução química, com adaptações reportadas por Weng et al. (2014)<sup>106</sup>. Inicialmente, transferiu-se  $8,6200 \text{ g}$  de acetato de cobalto tetra hidratado para um erlenmeyer de  $250 \text{ mL}$  e em seguida adicionou-se  $50 \text{ mL}$  de uma mistura etanol:água (4:1, v/v). O sistema foi agitado em mesa agitadora por  $15 \text{ minutos}$ . Após a agitação,  $100 \text{ mL}$  de solução de borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) na concentração de  $1,08 \text{ mol L}^{-1}$  foi gotejado ao sistema sob agitação constante. O sistema foi filtrado à vácuo e lavado 3 vezes com água e etanol com o intuito de eliminar as impurezas. Finalmente, as NPsCo foram secas em estufa a  $40,0 \text{ }^\circ\text{C}$  e armazenadas sob refrigeração a  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### 2.5. Caracterização das NPsCo

#### 2.5.1. Difração de Raios-X (DRX)

Os padrões de difração de Raios-x foram adquiridos utilizando um equipamento da marca Shimadzu, modelo XRD-7000. As medidas foram realizadas utilizando-se um tubo de cobre ( $1,5406 \text{ \AA}$ ) e uma velocidade de  $1^\circ \text{ min}^{-1}$ , na faixa de  $10$  a  $80 \text{ } 2\theta/^\circ$ . Os picos característicos das amostras foram identificados utilizando o programa Search Match. Esta análise foi realizada no laboratório de Raios-X do Departamento de Química, UFMG.

### **2.5.2. Espectroscopia Raman**

Os espectros Raman foram obtidos em um espectrômetro Senterra da Bruker, equipado com um detector CCD. O laser utilizado para excitar as amostras foi um de comprimento de onda de 785 nm com uma potência de 1 mW. O número de co-adições foi 10 e o tempo de integração foi 10 segundos. Um microscópio óptico da Olympus, modelo BX51, acoplado ao espectrômetro foi utilizado para focalizar a amostra. As análises foram realizadas no Grupo de Tecnologias Ambientais (GruTAm) do Departamento de Química, UFMG.

### **2.5.3. Análise Termogravimétrica acoplada à Espectrometria de Massas (TG-EM)**

As análises termogravimétricas foram realizadas em uma termobalança da NETZSCH do modelo STA 449 F3 acoplada a um espectrômetro de massas equipado com uma fonte de ionização por impacto eletrônico e um analisador de massas quadrupolo da NETZSCH Aëolos modelo QMS 403C. Utilizou-se o método MID (*Multiple Ion Detection*) no qual foram escolhidas as massas de O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O para verificar possível desidratação e oxidação das NPsCo. O material, aproximadamente 10 mg, foi aquecido a uma taxa de 10 °C min<sup>-1</sup> até a temperatura final de 1000 °C em fluxo de ar sintético (20 mL min<sup>-1</sup>). As análises foram realizadas no Grupo de Tecnologias Ambientais (GruTAm) do Departamento de Química, UFMG.

### **2.5.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

As análises por Microscopia Eletrônica de Transmissão foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG, utilizando um equipamento da FEI Tecnai modelo G2-12 – SpiritBiotwin com uma voltagem de aceleração de 120 kV. As NPsCo foram dispersas em acetona, sonicadas por 10 minutos e depositadas sobre uma grade revestida de cobre.

### 2.5.5. Isotherma de Adsorção/Dessorção de Nitrogênio

A área superficial e volume de poros foram efetuadas pela análise da isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio a  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  na faixa de pressão relativa de  $3,38 \times 10^{-2}$  a  $1,0\text{ atm}$ , em um equipamento Autosorb-1, Quantachrome. As análises foram realizadas no Grupo de Tecnologias Ambientais (GruTAm) do Departamento de Química, UFMG. A área superficial específica foi calculada pelo método BET. E as informações referente aos poros, foram obtidas pelo método BJH.

### 2.5.6. Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (EAA)

O teor de Co presente nas NPsCo foi determinado em um espectrômetro VARIAN do modelo AA240FS com atomizador de chama do Laboratório de Absorção Atômica do Departamento de Química, UFMG. Os parâmetros instrumentais das análises químicas estão representadas na Tabela 10.

**Tabela 10.** Parâmetros instrumentais da Espectrometria de absorção atômica com chama para quantificação de cobalto.

Parâmetro	Cobalto
Corrente da lâmpada	5 mA
Oxidante	Ar
Combustível	Acetileno
Comprimento de onda	240,7
Largura da fenda	0,1 nm
Faixa de trabalho	0,50 – 2,5 mg L <sup>-1</sup>

Para o preparo da curva analítica, utilizou-se uma solução estoque de acetato de cobalto tetra-hidratado  $1,00\text{ g L}^{-1}$ .

As amostras foram submetidas a pré-tratamento envolvendo uma digestão ácida das NPsCo. Pesou-se  $0,0100\text{ g}$  do material em um béquer, sob o qual foram adicionados  $25\text{ mL}$  de água deionizada e na sequência 2

mL de ácido nítrico concentrado. A mistura foi aquecida numa chapa aquecedora a 300 °C até que o volume fosse reduzido a 10 mL. Em seguida, após o resfriamento, a mistura foi transferida quantitativamente para um balão de 1000 mL e o volume foi aferido. O procedimento foi realizado em triplicata.

## 2.6. Monitoramento da remoção do corante RNL

A remoção do corante RNL em solução aquosa por NPsCo foi monitorada por Espectrofotometria de Absorção Molecular na região do UV/Vis (EAM-UV/Vis). Utilizou-se um espectrômetro da Thermo Scientific do modelo Evolution Array do Departamento de Química da UFV. Foram usadas cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico. Os espectros foram obtidos no modo de varredura na faixa de 200 a 1000 nm.

A concentração do corante RNL foi determinada utilizando-se uma curva analítica na faixa de concentração de 0,50 a 50,0 mg L<sup>-1</sup>. O comprimento de onda monitorado foi o de 410 nm. A eficiência da remoção do corante RNL foi calculada utilizando a equação 25:

$$\text{Eficiência de remoção (\%)} = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100 \quad (\text{Eq. 25})$$

Onde **C** (mg L<sup>-1</sup>) é a concentração remanescente do RNL num determinado tempo da reação e **C<sub>0</sub>** (mg L<sup>-1</sup>) é a concentração inicial do RNL.

### 2.6.1. Determinação dos parâmetros analíticos do método EAM-UV/Vis

Para garantir a confiabilidade do método de determinação da concentração do corante RNL por Espectrofotometria de Absorção Molecular UV-Vis, foram determinados a faixa linear de trabalho (FLT), o limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ).

Soluções padrão de RNL numa faixa de concentração de 0,50 a 50,0 mg L<sup>-1</sup> foram preparadas para a construção da curva analítica e analisadas no espectrofotômetro como descrito o item anterior. Construiu-se um gráfico

de absorvância  $\times$  concentração e realizou-se a regressão linear dos pontos pelo método dos Mínimos Quadrados. A qualidade do ajuste foi avaliada pelo coeficiente de determinação e pelo gráfico de resíduos.

O LD é a menor concentração do corante RNL detectável e o LQ é a menor concentração do corante RNL que pode ser quantificado pelo método EAM-UV/Vis. Estes parâmetros foram obtidos a partir das Equações 26 e 27, respectivamente.

$$LD = 3,3 \cdot \frac{s_b}{S} \quad (\text{Eq. 26})$$

$$LQ = 10 \cdot \frac{s_b}{S} \quad (\text{Eq. 27})$$

Onde  $s_b$  é o desvio padrão do branco da amostra ( $n=10$ ) e o  $S$  é a sensibilidade analítica, obtida pela inclinação da curva analítica.

## **2.7. Experimento geral de remoção do corante RNL pelas NPsCo**

Transferiu-se 100 mL de uma solução do corante RNL ( $300,0 \text{ mg L}^{-1}$ ) para um béquer de 150 mL sobre a qual foi adicionada uma determinada massa de NPsCo. O sistema foi mantido sob agitação constante, com o auxílio de um agitador magnético, a  $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ . Alíquotas da reação ( $0,50 \text{ mL}$ ) foram retiradas em diferentes intervalos de tempo, transferidas para balões volumétricos de 5 mL, que tiveram seus volumes aferidos com água deionizada. Em seguida, realizou-se uma filtração da solução resultante em membrana de nitrocelulose ( $0,45 \text{ }\mu\text{m}$  de poro e 13 mm de diâmetro). As amostras foram analisadas no EAM-UV/Vis para estimar a concentração residual do corante em solução, como descrito no item 2.6. Todos os ensaios foram realizados em duplicata.

### **2.7.1. Influência do pH inicial da solução do corante RNL**

Experimentos utilizando diferentes valores de pH inicial do sistema foram conduzidos a fim de estudar como este parâmetro influencia no processo de remoção do RNL por NPsCo. Os valores de pH estudados

foram: 2,0; 6,0; 8,0 e 10,0. Para esse estudo, a massa de NPsCo utilizada foi fixada em 0,1000 g. Os ensaios foram conduzidos como descrito no item anterior.

Experimentos controle foram realizados para verificar a estabilidade do corante RNL nos valores de pHs estudados. A solução do corante teve o seu pH ajustado, o sistema foi mantido em agitação sob as mesmas condições supracitadas e as amostras foram analisadas por EAM-UV/Vis.

### **2.7.2. Influência da massa de NPsCo na remoção do RNL**

Estudos envolvendo diferentes massas de NPsCo foram efetuados a fim de avaliar como este parâmetro influencia na velocidade e eficiência de remoção do RNL. Os experimentos foram conduzidos com o pH inicial do sistema igual a 2,00 e as massas de NPsCo utilizadas foram: 0,0100; 0,0150; 0,0200 e 0,0250 g.

### **2.7.3. Influência da concentração inicial da solução de RNL**

Diferentes valores de concentração inicial da solução de RNL (300,0; 450,0; 600,0; 850,0 e 1000,0 mg L<sup>-1</sup>) foram avaliados para verificar como esta variável influencia na velocidade e eficiência de remoção do RNL por NPsCo. Os experimentos foram conduzidos utilizando uma massa de NPsCo de 0,0200 g e o pH inicial igual a 2,00.

### **2.7.4. Influência da temperatura do meio na remoção do RNL**

Diferentes temperaturas (25,0; 30,0; 40,0 e 55,0 °C) foram avaliadas na remoção do RNL por NPsCo (0,0200g) em pH inicial igual a 2,00. O controle da temperatura foi realizado por meio de um banho termocriostático (Microquímica, MQBTC 99-20), onde a água circulava em mangueiras que envolviam o reator reacional como pode ser observado na Figura 7.



**Figura 7.** Banho termocriostático utilizado nos experimentos para o controle de temperatura.

### **2.7.5. Identificação das espécies responsáveis pela remoção do corante RNL pelas NPsCo**

Para avaliar quais as espécies responsáveis pelo processo de remoção do corante RNL por NPsCo, experimentos foram conduzidos em condições anóxicas e na presença de álcool t-butílico (TBA), um inibidor de radicais hidroxila. As condições gerais do experimento foram realizadas conforme descrito o item 2.7.

Para a condição anóxica, inicialmente borbulhou-se o gás  $N_2$  sob à solução do corante por 10 minutos, para garantir a saturação do sistema. Em seguida, prosseguiu-se com o ensaio de remoção do corante, mantendo o borbulhamento do  $N_2$  durante toda a reação. A massa de NPsCo utilizada para ambas as reações foi de 0,0200 g e o pH inicial igual a 2,00.

Para os experimentos com TBA, adicionou-se o álcool à solução do corante antes do início da reação. Foi adicionado um volume de 96  $\mu\text{L}$  de TBA para obter uma concentração de 10,0  $\text{mmol L}^{-1}$  deste reagente.

### 2.7.6. Ensaio de dessorção

Ensaio de dessorção foram realizados com as NPsCo residuais após o processo de remoção. Após a reação, as NPsCo foram submetidas à um campo magnético com o auxílio de um ímã (Figura 8), então todo o sobrenadante foi retirado. As NPsCo foram lavadas três vezes com água deionizada, e então transferidas para 100 mL de uma solução de NaOH ( $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ ) em um Erlenmeyer de 250 mL. O sistema foi mantido sob agitação por 12 horas. Após este tempo, retirou-se uma alíquota da solução (0,50 mL) e transferiu-se para um balão volumétrico de 5 mL, o qual teve seu volume aferido com água deionizada. O sistema foi submetido a filtração em membranas de nitrocelulose ( $0,45 \text{ }\mu\text{m}$  de poro e 13 mm de diâmetro). As amostras foram analisadas por EAM-UV/Vis, conforme descrito no item 2.6.



**Figura 8.** NPsCo na presença de um campo magnético externo.

### 2.8. Aplicação em amostra de efluente têxtil bruto

Uma amostra de efluente têxtil de composição integral desconhecida, coletada na região de Itabirito-MG, foi utilizada para o estudo de aplicação das NPsCo em amostras autênticas. Para este estudo, transferiu-se 100 mL do efluente bruto, com o pH previamente ajustado para

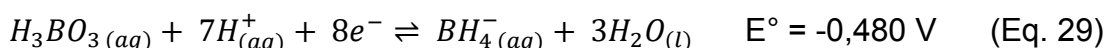
6,0, para um béquer de 150 mL. Em seguida, adicionou-se 0,1000 g de NPsCo à solução, que foi mantida sob agitação magnética constante por 12 horas. Após a reação, retirou-se uma alíquota de 1,0 mL para posterior diluição em balão de 5 mL. O sistema foi submetido à filtração em membrana de nitrocelulose (0,45  $\mu\text{m}$  de poro e 13 mm de diâmetro) e analisada por EAM-UV/Vis. O comprimento de onda monitorado foi de 520 nm. Assim, foi possível avaliar a taxa de descoloração quando comparado com o efluente bruto.

Foram avaliados a Demanda Química de Oxigênio (DQO) e pH do efluente bruto antes e depois do tratamento. Para a análise de DQO, adicionou-se uma solução digestora composta por  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  /  $\text{H}_2\text{SO}_4$  /  $\text{HgSO}_4$  e uma catalisadora com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  /  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  ao efluente a ser analisado. Em seguida, a solução foi agitada e inserida em reator DQO por 2 horas a 120  $^\circ\text{C}$ . Finalmente, foram analisadas por EAM-UV/Vis a 600 nm. Foi construída uma curva analítica com biftalato de potássio, cujas concentrações foram 0, 180,0; 360,0; 540,0; 720,0 e 900,0  $\text{mg L}^{-1}$ .

**CAPÍTULO 3 - RESULTADOS E**  
**DISCUSSÃO**

### 3.1. Caracterização das NPsCo

As nanopartículas de cobalto foram sintetizadas pelo método de redução química com borohidreto de sódio. Após a adição do agente redutor à solução contendo o sal de cobalto, um precipitado preto foi obtido, o qual foi atribuído às NPsCo formadas. Neste processo de síntese, íons  $\text{Co}^{2+}$  são reduzidos pelo borohidreto ( $\text{BH}_4^-$ ), conforme descrito nas Equações 28 e 29.



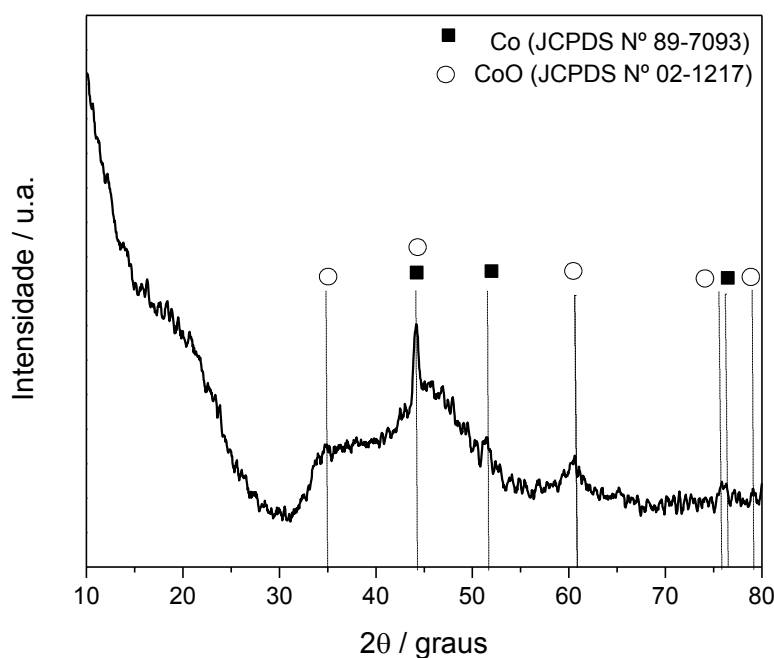
O teor de Co nas nanopartículas foi determinado através da técnica de Espectrometria de Absorção atômica com chama. O teor obtido foi de  $60,38 \pm 0,50 \%$  (m/m). Este resultado nos leva a concluir que o material sintetizado não é constituído majoritariamente por Co metálico. Como o cobalto é muito reativo na presença de oxigênio e umidade, uma possibilidade seria a presença de óxidos em sua constituição. Para confirmar essa hipótese, algumas análises complementares foram realizadas como descrito a seguir.

#### 3.1.1. Difração de Raios X (DRX)

A análise por difração de raios x foi realizada com o intuito de verificar as fases e a cristalinidade das NPsCo sintetizadas. A Figura 9 apresenta o difratograma de raios x obtido para as NPsCo. Os padrões de difração apresentaram picos em valores de  $2\theta = 44,2^\circ$ ;  $51,5^\circ$  e  $76,1^\circ$  correspondentes aos planos (111), (200) e (220) da fase de cobalto metálico (JCPDS N°89-7093). Entretanto, também é possível observar picos de baixa intensidade em valores de  $2\theta = 34,1^\circ$ ;  $43,8^\circ$ ;  $60,7^\circ$ ;  $75,6^\circ$  e  $79,1^\circ$  referente aos planos (111), (200), (220), (311) e (222), respectivamente, que podem ser atribuídos à fase de estrutura cúbica de face centrada do CoO (JCPDS N° 02-1217).

Como mencionado anteriormente, esperava-se que apenas picos referentes ao Co metálico fossem observados. Entretanto, a presença de picos referente ao óxido de cobalto (CoO) pode estar associada à oxidação da superfície das nanopartículas quando são expostas ao ar, visto que, o cobalto pode ser facilmente oxidado.<sup>107</sup> Feygenson e colaboradores<sup>108</sup> relataram que as nanopartículas de Co são espontaneamente oxidadas a temperatura ambiente, e que este fenômeno é ainda mais pronunciado com o decréscimo do tamanho das nanopartículas.

Também pode ser observado na Figura 9 o alargamento dos picos, que sugere que o material possui tamanho nanométrico e/ou baixa cristalinidade. Estes resultados estão de acordo com as observações de Simeonidis *et al.*<sup>109</sup> Estes autores descreveram a estabilidade de diversas nanopartículas de Co na faixa de tamanho de 3-18 nm. Outros trabalhos também confirmaram essa observação.<sup>110-112</sup>

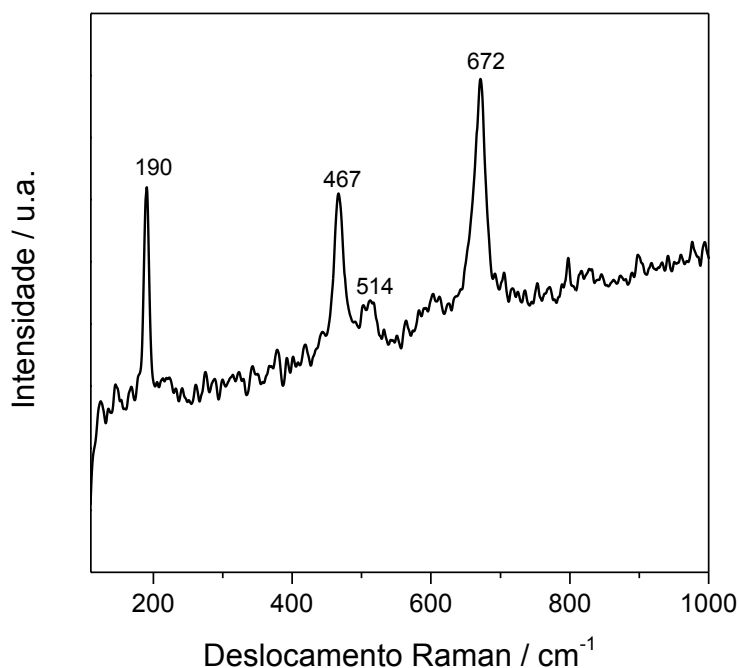


**Figura 9.** Difratograma de raios x das NPs Co sintetizadas pelo método de redução química com borohidreto.

### 3.1.2. Espectroscopia Raman

A fim de verificar os modos vibracionais referentes as fases de cobalto presentes nas NPsCo, utilizou-se a espectroscopia Raman. A Figura 10 apresenta o espectro Raman das NPsCo, no qual se pode notar a presença de uma banda na faixa de 510-520  $\text{cm}^{-1}$  e outras duas bandas na região de 467 e 672  $\text{cm}^{-1}$ . A banda em 467  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento simétrico da ligação Co-O. A banda em 672  $\text{cm}^{-1}$  é atribuído ao modo vibracional de uma unidade ( $\text{CoO}_6$ ), já observada para as fases CoO e  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .<sup>113,114</sup> Essas bandas são coincidentes com os modos vibracionais do CoO e possuem simetria do tipo  $T_{2g}$ ,  $E_g$  e  $A_{1g}$ , respectivamente.

Ravindra et al. (2014)<sup>115</sup> reportaram um espectro Raman semelhante para nanoestruturas de CoO, no qual foram observadas uma banda larga na região de 540  $\text{cm}^{-1}$ , um fraco ombro em 489  $\text{cm}^{-1}$  e outra banda em 690  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 10.** Espectro Raman utilizando o laser 785 nm das NPsCo sintetizadas pelo método de redução química com borohidreto.

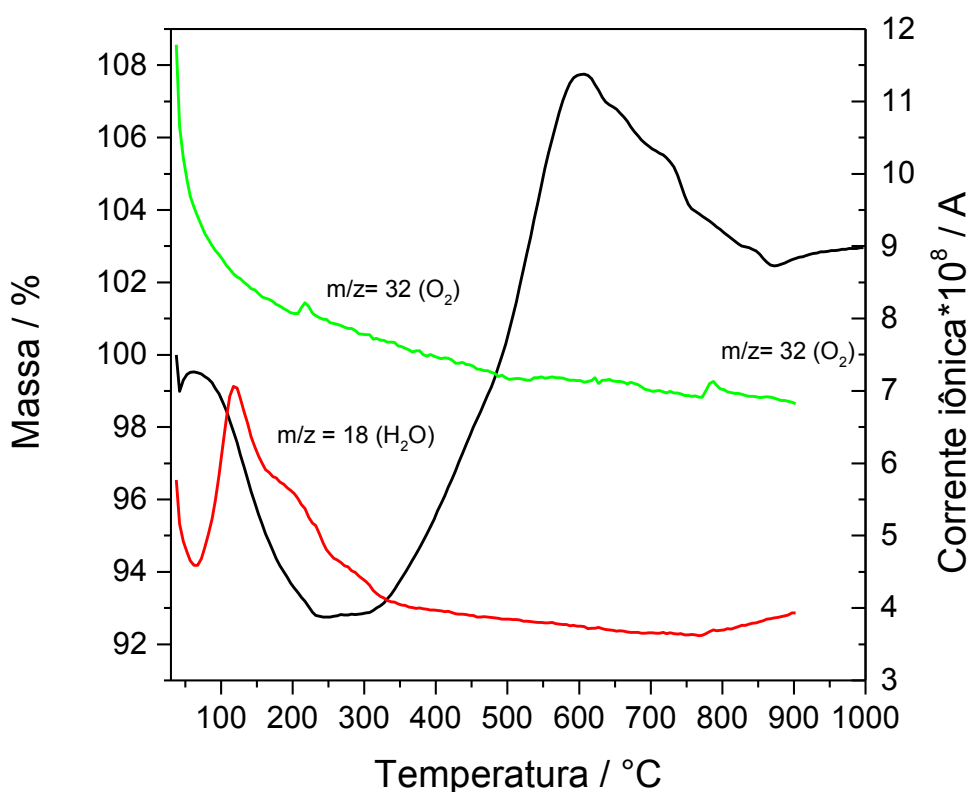
No espectro apresentado na Figura 10 também é possível observar uma banda na região de  $190\text{ cm}^{-1}$ , que pode ser atribuída ao modo vibracional de um sítio tetraédrico ( $\text{CoO}_4$ ), com simetria  $F_{2g}$  da estrutura cristalina do tipo espinélio  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . De acordo com a literatura, as CoNPs podem ser oxidadas para  $\text{Co}_3\text{O}_4$  quando expostas ao feixe do laser usado em medidas Raman, devido ao aumento da temperatura local.

Rivas-Murias e Salgueiriño<sup>113</sup> reportaram o efeito do tempo de exposição, potência e energia do laser, utilizado em medidas por espectroscopia Raman em nanocristais de CoO. Estes autores mostraram que com o aumento da potência do laser (785 nm) de 0,3 a 69,0 mW, foi observado o surgimento de novas bandas relacionadas aos modos ativos Raman do  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Além disso, o tempo de exposição da amostra ao laser de excitação também foi estudado, no qual com o aumento de 10 a 50 s o processo de oxidação dos nanocristais de CoO foi favorecido. De semelhante modo, Ravindra et al. (2014) reportaram a fácil oxidação do CoO para a estrutura do tipo espinélio  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pela potência do laser (488 nm). As análises realizadas por espectrometria Raman confirmaram a presença de CoO na composição das NPsCo, conforme observado por DRX.

### **3.1.3. Análise Termogravimétrica acoplada à Espectrometria de massas (TG-EM)**

Para verificar a estabilidade térmica das NPsCo, empregou-se a técnica Termogravimétrica acoplada à Espectrometria de Massas (TG-EM). Os termogramas, obtidos em atmosfera de ar sintético, são mostrados na Figura 11. A curva TG mostra a perda/ganho de massa em função do aumento da temperatura. Com o aumento da temperatura até  $252\text{ }^\circ\text{C}$ , pode-se observar a primeira perda de massa inicial (7 %). Esta perda pode ser atribuída à dessorção da água presente na superfície das NPsCo, e a desidroxilação do  $\text{Co}(\text{OH})_2$ . Esse processo é confirmado pela espectrometria de massas quando se analisa a razão massa/carga dos gases produzidos  $\text{H}_2\text{O}$  ( $m/z = 18$ ).

Com o aumento da temperatura até 600 °C ocorre um aumento de massa (15 %), que representa a possível oxidação do CoO a Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. A partir dessa temperatura, mais uma perda de massa de aproximadamente 5 % ocorre. Esse fenômeno pode ser atribuído à decomposição do Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> devido à perda de oxigênio, que foi confirmado pela espectrometria de massas. Este comportamento também foi observado por Tang et al. (2008),<sup>116</sup> que reportaram o processo de oxidação do CoO para Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> na faixa de 250–900 °C, seguido pela decomposição do Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a CoO, com uma perda de 8 % devido à perda de oxigênio em temperaturas superiores a 900 °C.



**Figura 11.** Curvas de TG-EM das NPsCo efetuada em atmosfera de ar sintético a 10 °C min<sup>-1</sup>.

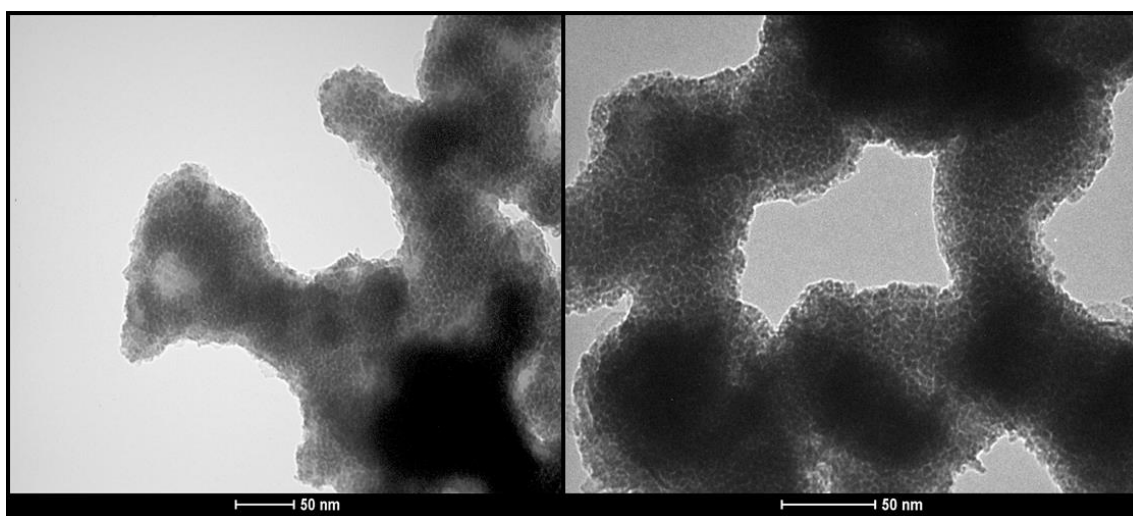
A oxidação de nanopartículas de metais de transição é um fenômeno complexo que depende de muitos fatores. A fim de entender este fenômeno, Ha et al. (2013)<sup>107</sup> estudaram as mudanças estruturais atômicas e o processo de difusão de oxigênio durante a oxidação de nanopartículas

de Co. Os estudos mostraram que a oxidação acontece em várias etapas, incluindo a adsorção e nucleação do oxigênio nos defeitos da superfície. Em seguida, acontece a cristalização formando um filme de óxido na superfície metálica.

A partir dos resultados mostrados, sugere-se que as NPsCo sejam compostas por um núcleo de cobalto metálico ( $\text{Co}^0$ ) coberto por uma fina camada de  $\text{Co}(\text{OH})_2$  e  $\text{CoO}$ . Essa composição pode ser justificada devido à alta susceptibilidade à oxidação destes materiais nas condições ambientais de temperatura e pressão.<sup>108</sup>

#### 3.1.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Buscando compreender as características morfológicas das NPsCo sintetizadas, foram realizadas medidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). A Figura 12 apresenta as imagens de MET para as NPsCo.



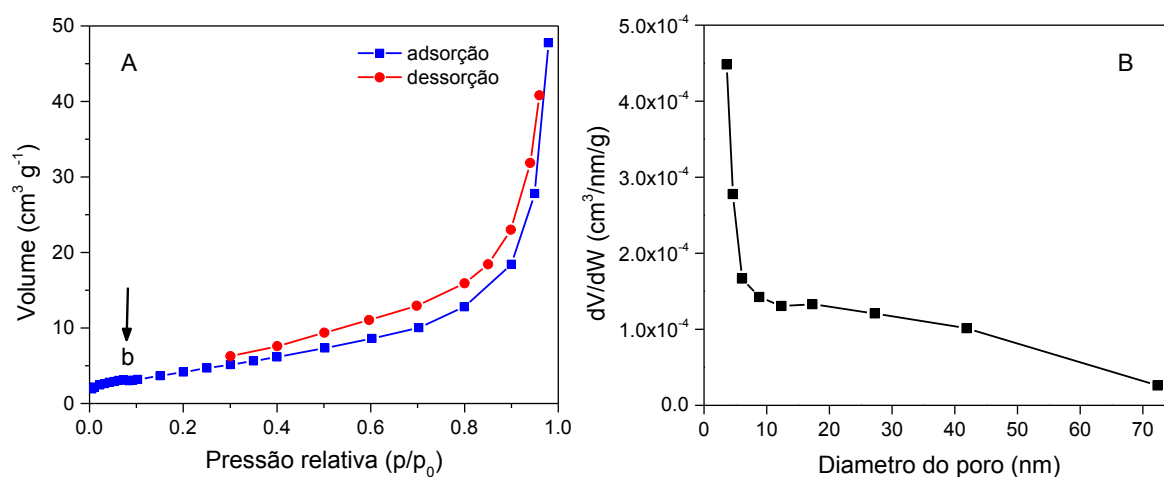
**Figura 12.** Imagens de MET das nanopartículas de cobalto.

As nanopartículas apresentaram morfologia esférica com o tamanho de aproximadamente 5 nm, analisadas pelo software imageJ. Observa-se também a formação de aglomerados que pode estar associada às forças atrativas interpartículas, principalmente as forças magnéticas.<sup>117</sup> O método

de síntese utilizado, via redução química, pode ser a razão para o tamanho reduzido das nanopartículas. Isto porque, a alta concentração do agente redutor ( $\text{NaBH}_4$ ) é um dos principais parâmetros no controle do tamanho do material<sup>118</sup>. Zola et al. (2014) reportaram a síntese de nanopartículas de cobalto via redução química, no qual obtiveram um tamanho médio de partículas de aproximadamente 10 nm<sup>118</sup>. Arshadi (2015) também sintetizou nanopartículas de cobalto com tamanhos de 5–25 nm via redução química.<sup>34</sup>

### 3.1.5. Adsorção/dessorção de nitrogênio

A área superficial e a distribuição de poros das nanopartículas foram calculadas a partir dos dados das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio obtidas para as nanopartículas de cobalto mostradas na Figura 13.



**Figura 13.** (A) Isotermas de adsorção e dessorção de  $\text{N}_2$  e (B) distribuição de tamanho de poros para as nanopartículas de cobalto obtidas pelo método BJH.

Analisando a isoterma, Figura 13(a), observa-se que o ponto *b* indica a formação da monocamada de  $\text{N}_2$  completa, numa faixa de pressão relativa ultra-baixa ( $p/p_0 < 0,1$ ). Após a formação da monocamada, o  $\text{N}_2$  começa a ser adsorvido em multicamadas. Durante o processo de dessorção, observa-se a formação de uma histerese do tipo H1, indicando a presença de poros

em canais cilíndricos bem definidos. Diante disso, a isoterma pode ser classificada do tipo IV com histerese do tipo H1, características de um material mesoporoso, segundo a IUPAC.<sup>44</sup> A área superficial específica foi calculada pelo método BET, assim como as informações dos poros foram obtidas pelo método BJH. As NPsCo apresentaram uma área superficial de  $15,70 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e um volume de poros de  $0,072 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . Estes baixos valores podem ser explicados devido ao fato das partículas se encontrarem na forma de aglomerados, devido às fortes forças interpartículas atrativas. Este processo, normalmente, ocasiona uma diminuição nos valores da área superficial e volume.<sup>119</sup>

Quanto aos poros, Figura 13(b), as NPsCo apresentaram uma distribuição na faixa de 2–50 nm, indicando que esse material é do tipo mesoporoso, de acordo com a classificação da IUPAC.<sup>45</sup> Porém, é possível observar que uma maior quantidade dos poros possuem diâmetros inferiores a 20 nm. A geração de estrutura mesoporosa para as NPsCo é interessante para o aumento da atividade catalítica devido à fácil difusão de reagentes na superfície do nanomaterial. Resultados semelhantes foram observados por Zhang et al (2015), que obtiveram nanoestruturas porosa de óxido de cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), com uma área superficial de  $11,75 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e um volume total de poros de  $0,0074 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . Quanto aos poros, os autores relataram uma distribuição na faixa de 2 – 50 nm e com diâmetro de aproximadamente 18 nm.

### **3.2. Ensaio de remoção do corante RNL por NPsCo**

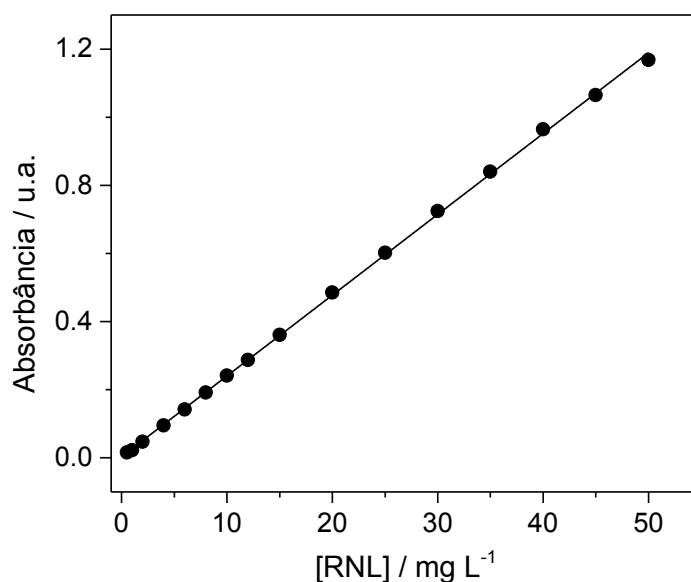
Após sintetizadas e caracterizadas, as NPsCo foram utilizadas para verificar a sua eficiência na remoção do corante RNL em soluções aquosas.

#### **3.2.1. Determinação dos parâmetros analíticos do método de determinação da concentração do corante RNL por EAM-UV/Vis**

Os parâmetros analíticos do método EAM-UV/Vis foram determinados, como a faixa linear de trabalho (FLT), limite de detecção (LD)

e limite de quantificação (LQ), como relatado no item 2.6.1. A curva analítica é mostrada na Figura 14. A qualidade do ajuste linear foi avaliada por meio do coeficiente de determinação ( $R^2$ ), cujo o resultado foi de 0,9996, indicando um ótimo ajuste. Os parâmetros analíticos obtidos são mostrados na Tabela 11.

De acordo com os dados, pode-se dizer que o método apresenta uma ampla faixa linear de trabalho, entre 0,50-50 mg L<sup>-1</sup> e que os limites de detecção e quantificação ( $6,58 \times 10^{-2}$  e  $2,00 \times 10^{-1}$  mg L<sup>-1</sup>, respectivamente) permitem o monitoramento do processo de remoção do RNL por essa técnica.



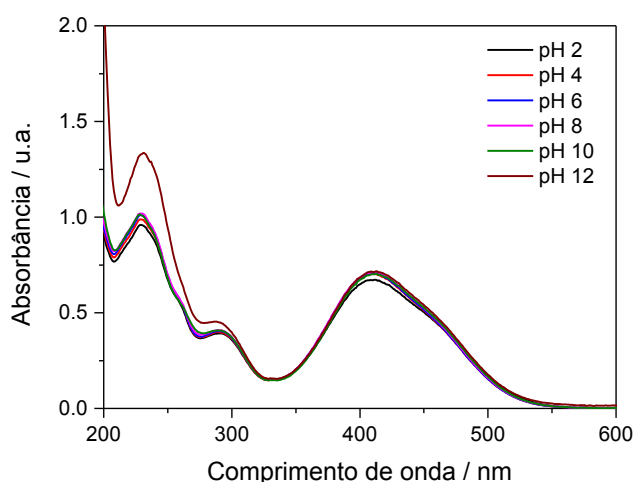
**Figura 14.** Curva analítica preparada a partir das soluções de RNL na faixa de 0,50 a 50,0 mg L<sup>-1</sup>.

**Tabela 11.** Parâmetros analíticos do método de determinação do RNL por EAM UV/vis.

FLT (mg L <sup>-1</sup> )	Equação da reta	R <sup>2</sup>	LD (mg L <sup>-1</sup> )	LQ (mg L <sup>-1</sup> )
0,50 a 50,0	Y = 0,0237x + 0,0037	0,9996	$6,58 \times 10^{-2}$	$2,00 \times 10^{-1}$

### 3.2.2. Influência do pH inicial

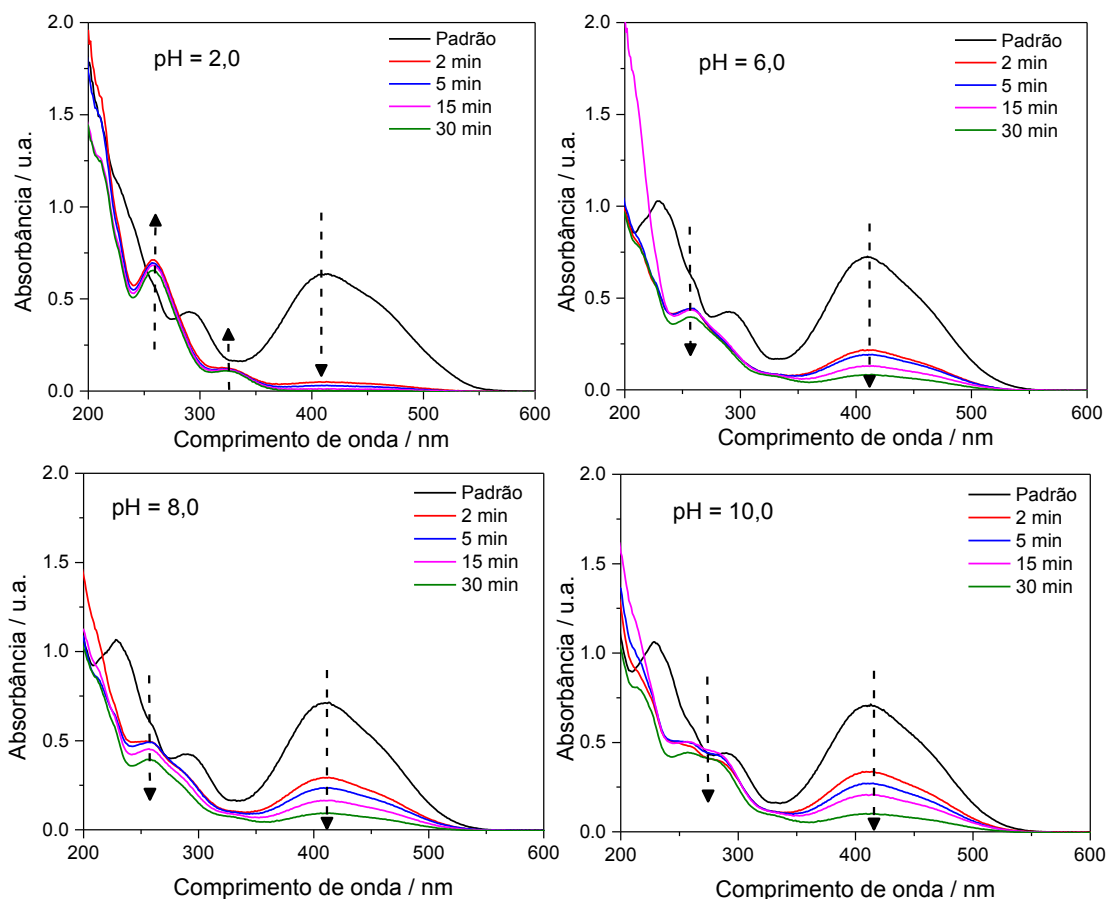
Inicialmente, verificou-se a estabilidade do corante RNL em uma ampla faixa de pH (2,00 a 12,00), como descrito no item 2.7.1. Como pode ser observado na Figura 15, não ocorre deslocamentos químicos no comprimento de onda monitorado (410 nm), referente ao grupamento azo (-N=N-), na faixa de pH estudada. Pequenas variações de absorbância nessa região podem estar associadas a pequenas diluições necessárias para o ajuste de pH.



**Figura 15.** Espectros de absorção molecular no UV-Vis do corante RNL em diferentes valores de pH. Condições experimentais: [RNL] = 30,0 mg L<sup>-1</sup>.

Como o corante RNL apresenta uma estabilidade na região do visível para uma ampla faixa de pH, ensaios envolvendo variação de pH inicial do sistema foram realizados para verificar a influência desta variável na remoção do corante por NPsCo (Figura 16). Como visto na Figura 16, o valor do pH inicial influencia a cinética do processo de remoção do corante. Pode-se ver que em pH 2,0, a eficiência de remoção é de praticamente 100 % em apenas dois minutos de reação. Com o aumento do pH, essa eficiência é um pouco mais lenta, visto que, no mesmo intervalo de tempo (2 minutos) a eficiência de remoção nos valores de pH 6,0; 8,0 e 10,0 foi de 70, 60 e 52 %, respectivamente. Além disso, ao analisar os espectros obtidos, é possível verificar que a banda no comprimento de onda de 410 nm, referente ao grupamento azo (-N=N-) do corante, diminui ao longo da reação e uma

nova banda em 260 nm aparece, para ambos os casos. Esta nova banda, sugere a formação de um possível subproduto, que pode estar associado a degradação do poluente. Para o pH 2,0, ainda é possível observar uma banda em 325 nm, que não é observada nos demais valores de pH.



**Figura 16.** Espectros de absorção molecular no UV-Vis da degradação do RNL por NPsCo. Condições experimentais:  $[RNL]_0 = 300 \text{ mg L}^{-1}$  ;  $V = 100 \text{ mL}$ ;  $NPsCo = 0,100 \text{ g}$ ;  $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Os processos envolvendo sistemas com ferro de valência zero, como descrito no item 1.2.3., são bastante conhecidos e acredita-se que os processos envolvendo a degradação do RNL por NPsCo sejam semelhantes. O cobalto apresenta um potencial padrão de redução de  $-0,280 \text{ V}$  para o par redox  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0$ , enquanto que o par  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$   $-0,44 \text{ V}$ , como descrito nas Equações 04 e 07.

Sabe-se que, em condições ácidas, o processo de remoção de poluentes orgânicos por nanopartículas metálicas de valência zero ocorre preferencialmente via degradação, como relatado por diversos autores. Weng e colaboradores (2017) observaram que a taxa de remoção da amoxicilina por nanopartículas de ferro zero suportadas em bentonita aumentou com a diminuição do pH. Segundo os autores, o baixo valor de pH favorece a corrosão da superfície metálica das nanopartículas de ferro, favorecendo a doação de elétrons para o poluente orgânico com centro deficiente de elétrons.<sup>56</sup>

Além disso, as condições ácidas auxiliam na limpeza da superfície metálica de possíveis óxidos/hidróxidos metálicos, formados ao longo da reação durante o processo de oxidação do metal em meio aquoso.<sup>103,120</sup> Li et al. (2015) reportaram uma degradação mais eficiente do alaranjado de metila por nanopartículas de cobre zero quando o pH foi reduzido de 6,0 para 3,0, sugerindo que a concentração de íons  $H^+$  na solução está diretamente relacionada a degradação do poluente.<sup>121</sup>

Entretanto, ao analisar o espectro em pH 8,0, percebe-se que a banda de absorção do possível produto de degradação (260 nm), é consumido a partir de 5 minutos. Esta diminuição da absorbância com o tempo, indica que o produto está sendo consumido, possivelmente via adsorção pelas NPsCo. Em condições alcalinas, de semelhante modo ao ferro, a formação de precipitados de óxido/hidróxido de cobalto é favorecida, os quais podem formar uma camada sobre a superfície metálica com características adsorventes.

Portanto, em relação à remoção do RNL pelas NPsCo chegou-se à seguinte hipótese:

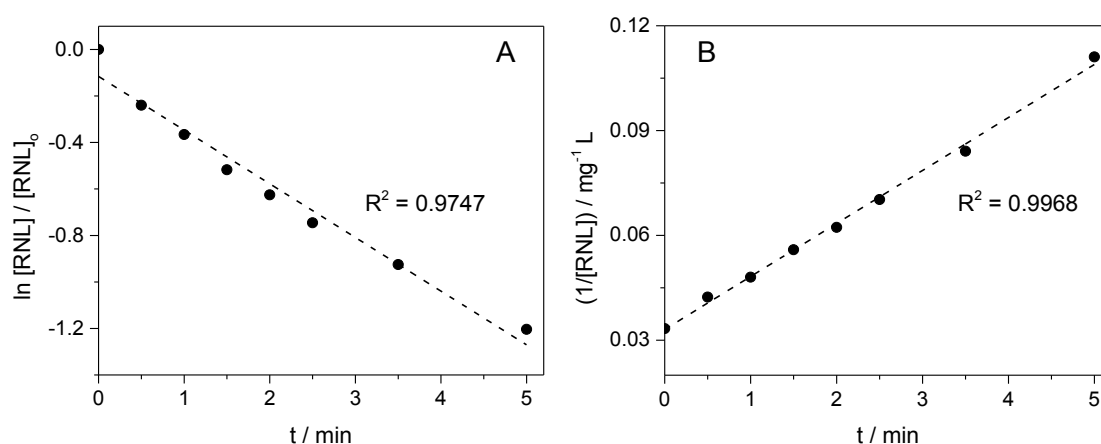
- (1) em condições ácidas os fenômenos de degradação redutiva são favorecidos.
- (2) Em condições básicas ocorrem dois fenômenos simultâneos, degradação redutiva e adsorção.

Diante disso, para comprovar tais hipóteses, realizaram-se estudos da remoção do corante por NPsCo em condições ácidas (pH = 2,0) e básicas (pH = 8,0), com o intuito de entender melhor o mecanismo em ambas as situações.

### 3.2.2.1. Condições ácidas

#### 3.2.2.1.1. Influência da massa de NPsCo

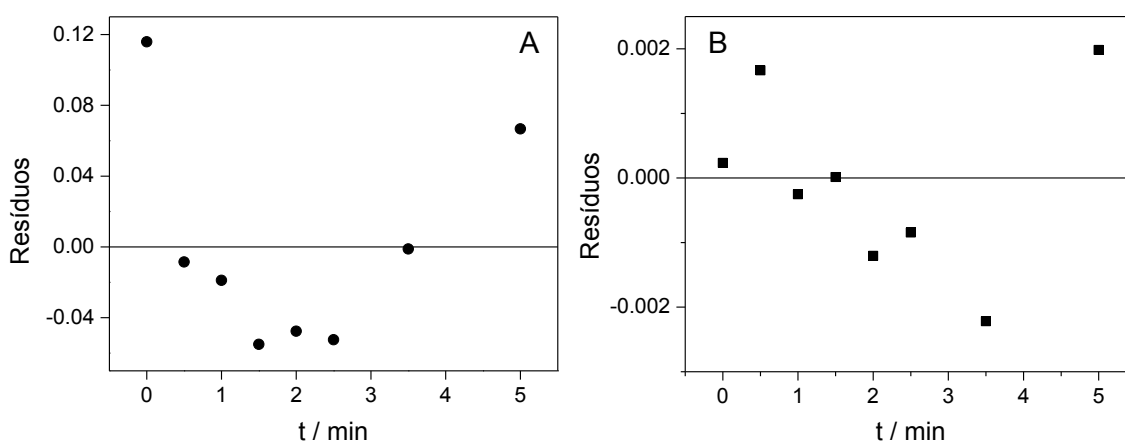
A influência da massa de nanopartículas na velocidade de degradação do corante RNL foi estudada. Os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram ajustados aos dados experimentais e as curvas cinéticas linearizadas são mostradas na Figura 17.



**Figura 17.** Curvas cinéticas linearizadas da reação de degradação do RNL por NPsCo ajustadas ao modelo de **(A)** pseudo-primeira ordem e **(B)** pseudo-segunda ordem. Condições experimentais:  $[RNL]_0 = 300,0 \text{ mg L}^{-1}$ ; massa de NPsCo = 0,0200 g;  $V = 100 \text{ mL}$ ;  $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ .

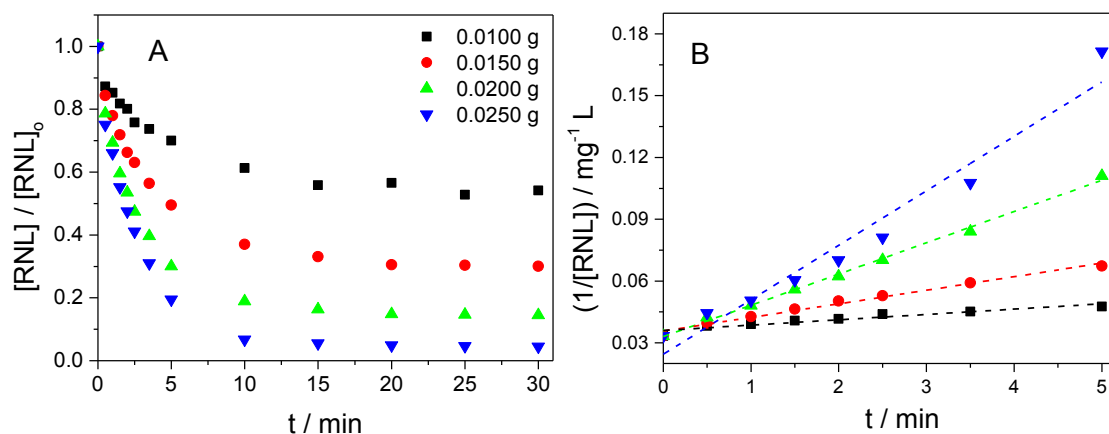
Com base na Figura 17, observa-se que os resultados ajustaram-se melhor ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem, visto que o coeficiente de determinação ( $R^2 = 0,9968$ ) foi maior do que o de primeira ordem ( $R^2 = 0,9747$ ). Além disso, realizou-se a análise dos resíduos (Figura 18), que é a diferença entre os dados observados e os valores ajustados pelo modelo.

A análise de resíduos do modelo cinético de pseudo-segunda ordem apresentou um comportamento mais aleatório em relação ao zero, diferentemente dos resíduos do modelo cinético de pseudo-primeira ordem, no qual apresentou uma tendência definida, indicando que a equação de regressão não é linear. De semelhante modo, Resende *et al.* (2017)<sup>122</sup> relataram que a cinética da degradação do corante azul reativo 4 por nanopartículas de cobre de valência zero, seguiu um modelo de segunda ordem.



**Figura 18.** Análise de resíduos do modelo cinético **(A)** pseudo-primeira ordem e **(B)** pseudo-segunda ordem para as curvas cinéticas linearizadas da reação de degradação do RNL por NPsCo das curvas da Figura 17.

Portanto, diante do melhor ajuste dos dados ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem, escolheu-se este modelo para avaliar o efeito da massa de NPsCo, concentração inicial do corante e temperatura na cinética de degradação do corante RNL. A Figura 19 mostra a remoção do corante RNL para diferentes massas de NPsCo (0,0100; 0,01500; 0,0200 e 0,0250 g) e suas respectivas curvas cinéticas linearizadas. Com base na Figura 19 A, pode-se concluir que a degradação do RNL foi mais pronunciado com o aumento da massa as NPsCo. Pode-se observar que a massa de 0,0100 g de NPsCo proporcionou uma degradação de aproximadamente 46 % em 30 minutos, enquanto que 0,0150; 0,0200 e 0,0250 g proporcionaram uma degradação de aproximadamente 70, 90 e 100 %, respectivamente.



**Figura 19.** (A) Degradação do corante RNL por diferentes massas de NPsCo. (B) Curvas cinéticas linearizadas da reação de degradação do RNL por NPsCo ajustadas ao modelo de pseudo-segunda ordem. Condições experimentais:  $[RNL]_0 = 300,0 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $V = 100 \text{ mL}$ ;  $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ .

A cinética de degradação do RNL foi avaliada e as curvas do modelo de pseudo-segunda ordem são mostradas na Figura 19 B. Os valores das constantes de velocidade observada ( $k_{\text{obs}}$ ) para cada massa estão listados na Tabela 12.

**Tabela 12.** Constantes de velocidade observada ( $k_{\text{obs}}$ ) para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem ajustado aos dados de degradação do corante RNL em função da massa de NPsCo. Condições experimentais:  $[RNL]_0 = 300,0 \text{ mg L}^{-1}$ ; Volume da solução = 100 mL;  $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ .

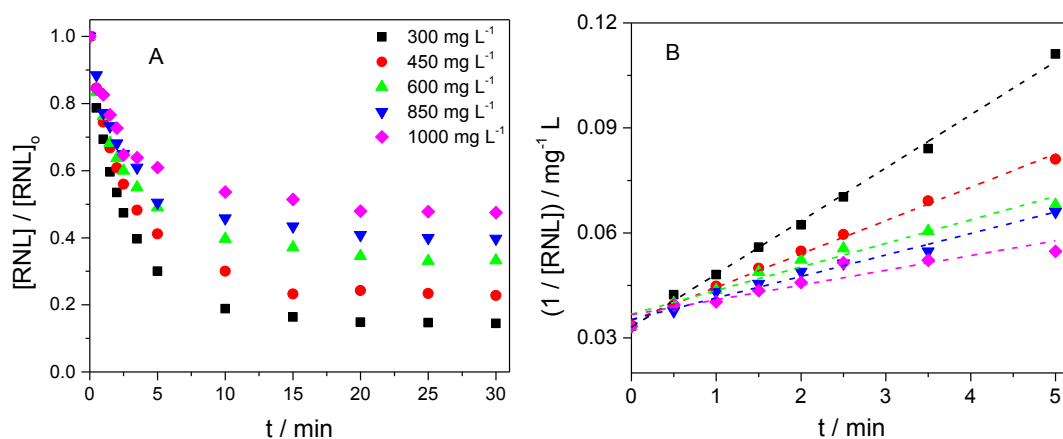
Massa / g	$k_{\text{obs}} / \text{min}^{-1}$
0,0100	0,0026
0,0150	0,0066
0,0200	0,0152
0,0250	0,0264

Pode-se observar na Tabela 12 que quanto maior a massa de NPsCo, maior a velocidade de reação, uma vez que os valores de  $k_{\text{obs}}$  aumentaram. Esse aumento é decorrente do aumento de sítios ativos disponíveis para a interação do material com o analito, visto que a reação de degradação ocorre na superfície do material.

Esse comportamento foi observado por Bokare et al. (2008),<sup>61</sup> que estudaram a degradação do corante alaranjado G por nanopartículas bimetálicas de Fe-Ni. Os autores relataram que com o aumento na dose de nanopartículas de 1 g L<sup>-1</sup> para 5 g L<sup>-1</sup>, os valores de  $k_{obs}$  aumentaram de 0,074 a 0,098 min<sup>-1</sup>, respectivamente.

### 3.2.2.1.2. Influência da concentração inicial do corante RNL

A influência da concentração inicial do RNL na velocidade de degradação por NPsCo também foi avaliada (Figura 20A). O modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi ajustado aos dados experimentais (Figura 20B).



**Figura 20. (A)** Degradação do corante RNL por NPsCo. **(B)** Curvas cinéticas linearizadas da reação de degradação do RNL por NPsCo ajustadas ao modelo de pseudo-segunda ordem. Condições experimentais: massa de NPsCo = 0,0200 g ; Volume da solução = 100 mL; T = 25,0 °C.

Como observado na Figura 20A, a porcentagem de degradação do RNL diminui com o aumento da concentração inicial do corante. Nas concentrações de 300,0; 450,0; 600,0; 850,0 e 1000 mg L<sup>-1</sup>, os valores obtidos de remoção foram de aproximadamente 86; 77; 67; 60 e 52 % de degradação, respectivamente. Além disso, a velocidade de remoção também diminui com o aumento da concentração inicial do corante. Os valores das constantes de velocidade observada ( $k_{obs}$ ) para cada concentração estudada estão listados na Tabela 13. Este fenômeno pode ser explicado devido ao

limitado número de sítios ativos disponíveis na superfície do material e uma possível adsorção competitiva entre as moléculas do corante para que aconteça a degradação.<sup>59</sup>

**Tabela 13.** Constantes de velocidade observada ( $k_{obs}$ ) para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem ajustado aos dados de degradação do corante RNL em função da concentração inicial do corante. Condições experimentais: massa de NPsCo = 0,0200 g ; Volume da solução = 100 mL; T = 25 °C.

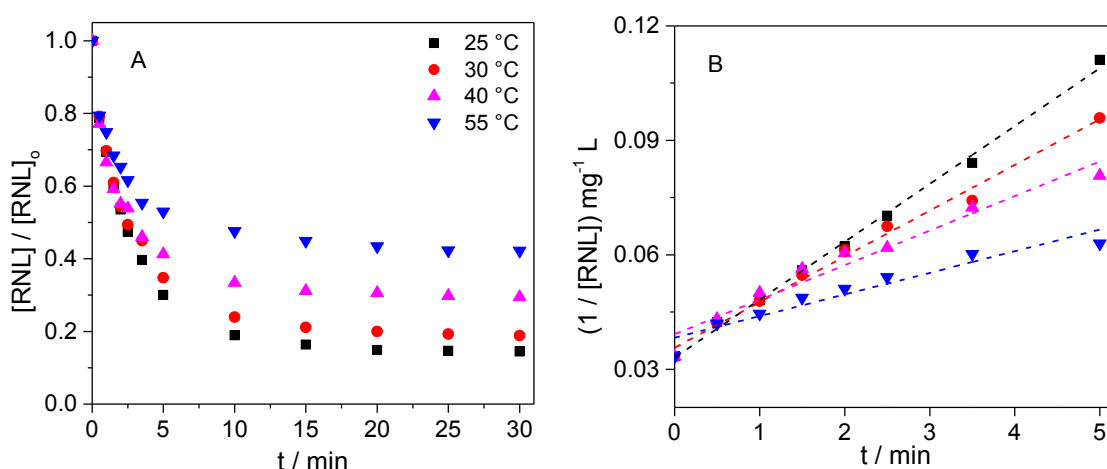
[RNL] / mg L <sup>-1</sup>	$k_{obs}$ / min <sup>-1</sup>
300,0	0,0152
450,0	0,0095
600,0	0,0067
850,0	0,0061
1000	0,0042

De semelhante modo, Jaafarzadeh *et al.* (2018)<sup>39</sup> estudaram a remoção do corante RNL utilizando nanopartículas de magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) por processo Fenton combinado com ultrassom. Os autores observaram que com o aumento da concentração inicial do corante de 10,0 para 150,0 mg L<sup>-1</sup>, houve um decréscimo na eficiência de remoção de 100 para 58 %, respectivamente. Vale ressaltar que o processo utilizado neste trabalho foi mais eficiente quando comparado ao trabalho dos autores acima. Para a remoção do RNL (150,0 mg L<sup>-1</sup>), os autores utilizaram uma dose de 0,8 g L<sup>-1</sup> para obter uma remoção de 58 % em 30 minutos. Neste trabalho, utilizou uma dose de NPsCo quatro vezes menor para obter uma remoção do RNL (300,0 mg L<sup>-1</sup>) de 86 %, aproximadamente.

### 3.2.2.1.3. Influência da temperatura

A fim de verificar a influência da temperatura no processo de remoção do corante, foram realizados ensaios em diferentes temperaturas (25,0; 30,0; 40,0 e 55,0 °C). Como observado na Figura 21 (A), ocorre uma diminuição na remoção do corante com o aumento da temperatura do

sistema. Em 30 minutos de reação, a eficiência foi de 86, 81, 71 e 58 % para as temperaturas de 25,0; 30,0; 40,0 e 55,0 °C, respectivamente.



**Figura 21.** (A) Degradação do corante RNL por NPsCo em diferentes temperaturas. (B) Curvas cinéticas linearizadas da reação de degradação do RNL por NPsCo ajustadas ao modelo de pseudo-segunda ordem. Condições experimentais:  $[RNL]_0 = 300 \text{ mg L}^{-1}$ ; massa de NPsCo = 0,0200 g; Volume da solução = 100 mL.

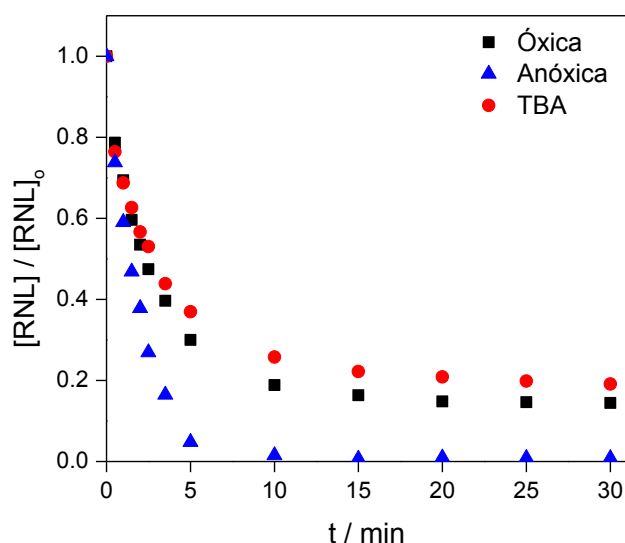
As curvas cinéticas de pseudo-segunda ordem são mostradas na Figura 21B, onde se observa que a velocidade de reação diminui à medida que a temperatura do sistema aumenta. Os valores das constantes de velocidades ( $k_{\text{obs}}$ ) são apresentadas na Tabela 14.

**Tabela 14.** Constantes de velocidade observada ( $k_{\text{obs}}$ ) para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem ajustado aos dados de degradação do corante RNL em função da temperatura do sistema. Condições experimentais:  $[RNL]_0 = 300 \text{ mg L}^{-1}$ ; massa de NPsCo = 0,0200 g ; Volume da solução = 100 mL.

T / °C	$k_{\text{obs}} / \text{min}^{-1}$
25,0	0,0152
35,0	0,0120
40,0	0,0091
55,0	0,0057

## 3.2.2.1.4. Identificação das espécies responsáveis pela degradação

A degradação do RNL pelas NPsCo também foi avaliada na presença de álcool terc-butílico (TBA) para verificar a contribuição do radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) no processo de remoção. Sabe-se que o TBA é um ótimo capturador de radicais hidroxila, impedindo a degradação de poluentes orgânicos.<sup>123</sup> Também foi realizada a reação de degradação em condições anóxicas para verificar a influência do oxigênio no processo.



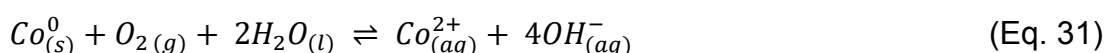
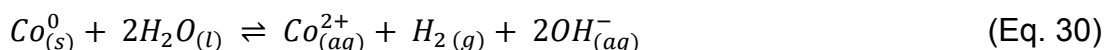
**Figura 22.** Degradação do corante RNL por NPsCo em presença de TBA ( $10 \text{ mmol L}^{-1}$ ) ou em condição anóxica. Condições experimentais:  $[\text{RNL}]_0 = 300 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $V = 100 \text{ mL}$ ; massa de NPsCo =  $0,0200 \text{ g}$ ;  $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ .

De acordo com a Figura 22, a presença de TBA tem uma influência pouco significativa na porcentagem de remoção do corante por nanopartículas de cobalto. Como observado, a eficiência de remoção com e sem TBA foi de 81 e 86 %, respectivamente. Portanto, o radical hidroxila não é a espécie responsável na degradação do RNL. Resultados semelhantes a estes foram relatados por Resende et al.(2017),<sup>122</sup> no estudo da degradação do corante azul reativo 4 por nanopartículas de cobre de valência zero.

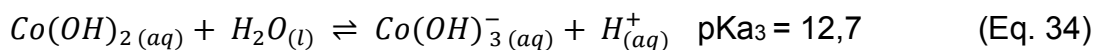
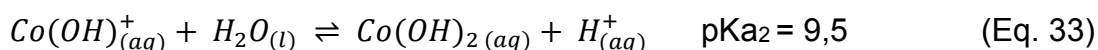
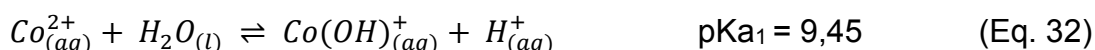
Entretanto, quando a reação foi realizada em condição anóxica, a porcentagem de degradação aumentou de 86 para  $\sim 100\%$ . Além disso, a

reação foi mais rápida, resultando em total remoção de cor em apenas 10 minutos. Nesta condição, o processo redutivo é favorecido (Eq. 02).

Vale ressaltar que sob condições óxicas, i.e., na presença de O<sub>2</sub>, a quantidade de íons hidroxila formado no meio reacional é maior do que em condições anóxicas (Eq. 30 e 31).



Com o aumento do pH do meio, ocorre a formação de hidroxocomplexos de cobalto que variam em função do pH da solução (Eq. 32-34).

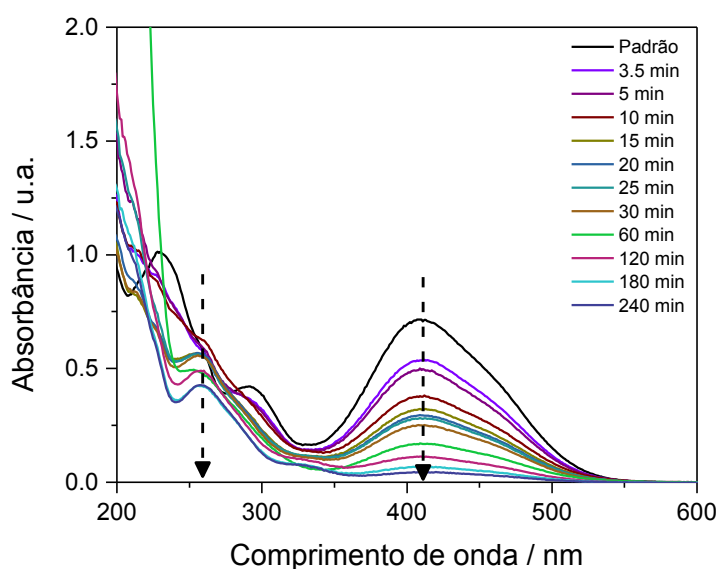


Embora o pH inicial do sistema seja ajustado para 2,0, ao final da reação em condição óxica e na presença de TBA, os valores de pH foram 8,6 e 8,4, respectivamente. Em condição anóxica, o valor do pH final foi de 5,7, o que está de acordo com as equações 30 e 31. Uma vez que, na ausência de oxigênio a quantidade de hidroxilas formada é menor que na condição óxica.

Portanto, como discutido no item 3.2.2, a precipitação dos hidróxidos na superfície metálica passivam as NPsCo, diminuindo a transferência de elétrons do Co<sup>0</sup> para o corante RNL. Por isso, em condições anóxicas o processo é favorecido. Diante dos resultados, pode-se sugerir que o processo de remoção do corante RNL por nanopartículas de cobalto em pH ácido ocorre, predominantemente, via degradação redutiva, obedecendo a uma cinética de segunda ordem.

### 3.2.2.2. Condições Alcalinas

Para compreender os fenômenos de degradação em meio alcalino, ensaios de remoção do RNL por NPsCo foram realizados em pH 8,0 (Figura 23). De acordo com a Figura, é possível verificar a presença da banda (260 nm) que foi atribuída como um possível subproduto de degradação, também observada em pH 2,0. Entretanto, esta banda diminui proporcionalmente ao longo do tempo, o que não havia sido observado em condições ácidas. Este fenômeno sugere que dois processos de remoção do corante podem estar ocorrendo simultaneamente, degradação redutiva e adsorção.

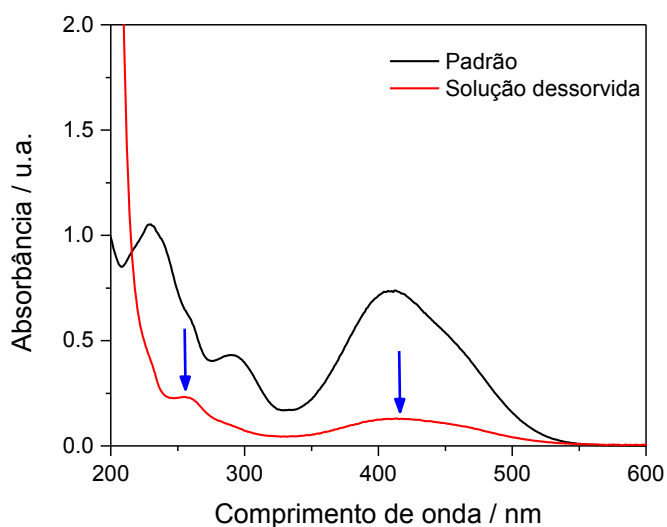


**Figura 23.** Degradação do corante RNL por NPsCo, monitoramento por Espectrofotometria de Absorção Molecular no UV-Vis. Condições experimentais:  $[RNL]_0 = 300,0 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $V = 100 \text{ mL}$ ;  $\text{pH} = 8,0$ ; massa de NPsCo =  $0,0800 \text{ g}$ ;  $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Nessas condições, houve também uma queda na cinética de remoção quando comparado às condições ácidas. Isto é devido ao meio estar alcalino, ou seja, os óxidos já presentes na superfície das NPsCo não são dissolvidos, devido à baixa concentração de  $\text{H}^+$  presente no meio. Além disso, o processo de corrosão do  $\text{Co}^0$  é menos favorecido. Logo, a transferência direta de elétrons das NPsCo para o corante é inibida. Além da inibição na transferência de elétrons, outro fator que pode contribuir para a

diminuição da cinética, é uma possível competição entre as moléculas do corante e os produtos formados pela degradação/adsorção via NPsCo.

Para verificar se realmente está acontecendo o processo de adsorção, um ensaio de dessorção usando uma solução extratora de NaOH ( $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ ) foi realizado com as NPsCo residuais após a reação (Figura 24).

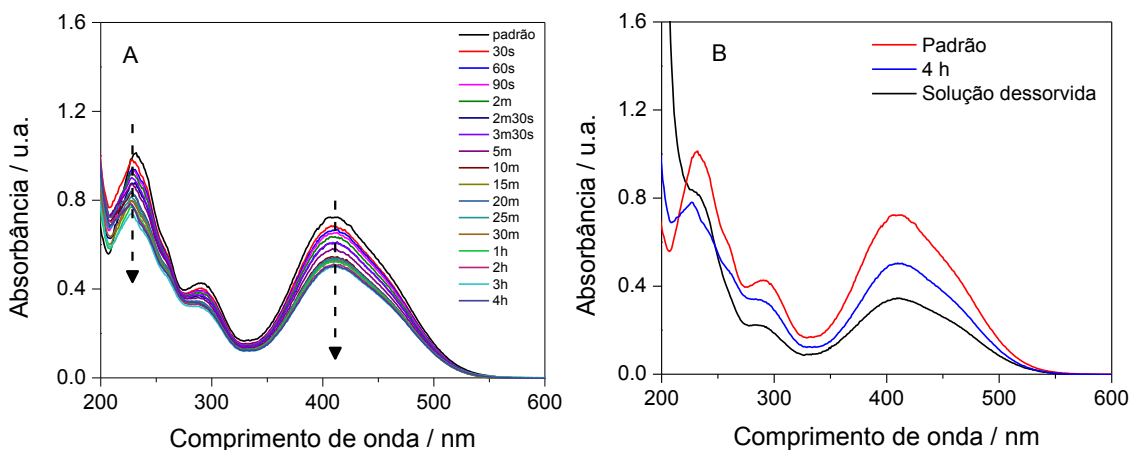


**Figura 24.** Espectros de absorção molecular UV/Vis da solução dessorvida das NPsCo após ensaios de degradação/adsorção do RNL por NPsCo. Condições experimentais:  $[\text{RNL}]_0 = 300,0 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $V = 100 \text{ mL}$ ;  $\text{pH} = 8,0$ ; massa de NPsCo =  $0,0800 \text{ g}$ ;  $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ .

No espectro da solução dessorvida, observa-se uma banda na região de 260 nm, também observada na solução degradada (Figura 23), que pode estar associada ao subproduto de degradação. Uma banda na região de 410 nm, referente ao grupo cromóforo (-N=N-) do corante padrão, também é observada. Possivelmente, a remoção do corante e dos seus produtos da solução aquosa via adsorção, pode estar associada aos óxidos de cobalto presentes na superfície das nanopartículas.

Diante disso, para verificar esta hipótese, as NPsCo foram previamente calcinadas por 3 horas em um forno do tipo mufla, com o intuito de converter o cobalto metálico em óxido (CoO). A temperatura escolhida

para a calcinação foi de 300 °C, de acordo com os resultados obtidos pela análise térmica das NPsCo (item 3.1.3), no qual todo o cobalto metálico foi oxidado a CoO. Portanto, ensaio de remoção do corante RNL com o nano-óxido de cobalto (NPs CoO) formado foi realizado (Figura 25).



**Figura 25.** (A) Remoção do RNL por NPs CoO monitorada por Espectrofotometria de Absorção Molecular UV/Vis e (B) Espectros da solução dessorvida das NPs CoO após ensaio de remoção. Condições experimentais:  $[RNL]_0 = 300,0 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $V = 100 \text{ mL}$ ;  $\text{pH} = 8,0$ ; massa de NPs CoO = 0,0800 g;  $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Primeiramente, vale ressaltar que a eficiência de remoção do RNL por NPs CoO (~35 %) é muito pequena comparada à remoção por NPsCo (~100 %). Além disso, nota-se na Figura 25A que ocorre apenas uma diminuição das absorbâncias ao longo do tempo e que não é observado nenhuma banda formada na região de 260 nm, indicando apenas uma adsorção do corante pelas NPs CoO.

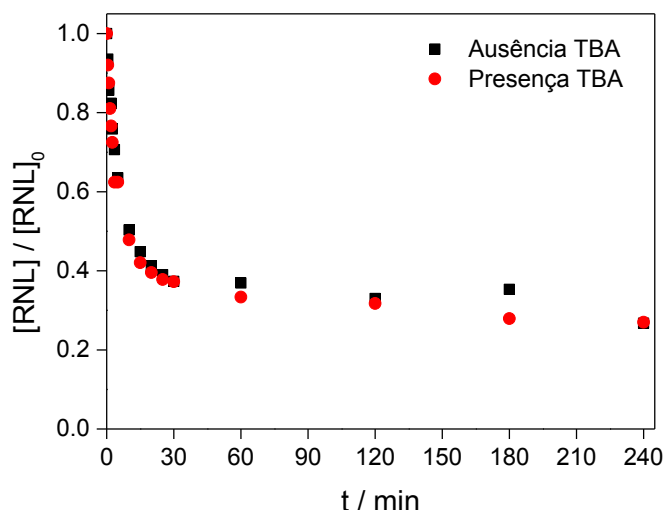
Ensaio de dessorção empregando uma solução extratora de NaOH ( $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ ) foi realizado com as NPs CoO residuais após a reação (Figura 25 B). O espectro obtido da solução dessorvida, apresentou o mesmo perfil que o espectro do padrão RNL. Sendo assim, sugere-se que as NPs CoO possuem uma capacidade adsortiva. Este resultado corrobora a hipótese

que os óxidos presentes na superfície das NPsCo podem remover os corantes/produtos de degradação via adsorção.

Chen et al. (2011)<sup>58</sup> reportaram a remoção do corante alaranjado de metila utilizando nanopartículas de Fe<sup>0</sup> suportadas em bentonita. Os autores observaram que camadas de maghemita/magnetita eram formadas gradualmente na superfície das nanopartículas, enquanto ocorria o processo de degradação do corante. Então, as moléculas do corante também eram adsorvidas por essa camada de óxido formado ao longo da reação.

#### **3.2.2.2.1. Identificação das espécies responsáveis pela degradação em meio básico**

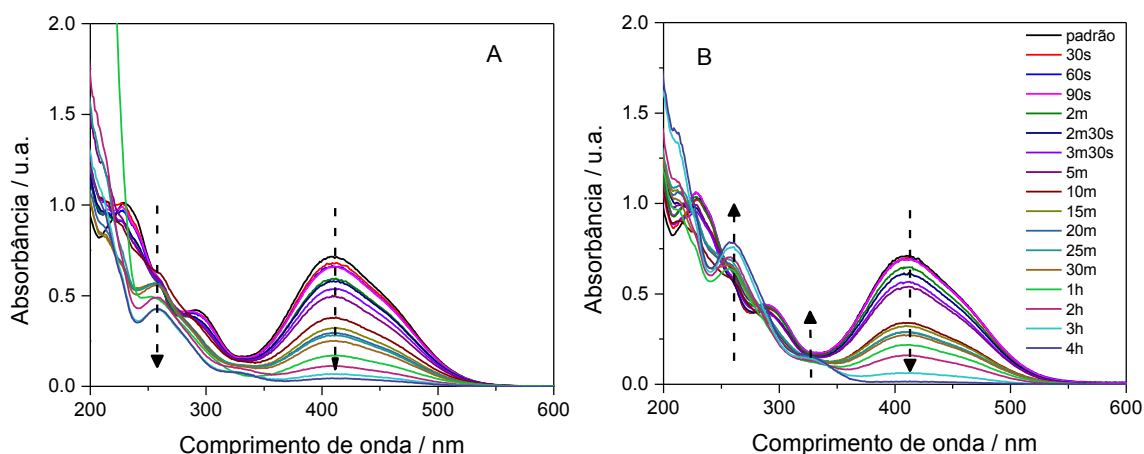
De semelhante modo ao realizado em condições ácidas, a presença de TBA na remoção do corante por NPsCo também foi estudada, a fim de verificar se o mecanismo de degradação é via radical hidroxila (Figura 26). De acordo com a figura, a presença do TBA não influenciou significativamente a degradação do corante RNL. Como já foi dito anteriormente, o TBA causaria um decréscimo na degradação caso o mecanismo envolvesse a participação dos radicais hidroxila, visto que o TBA é um capturador desses radicais.



**Figura 26.** Degradação do corante RNL por NPs Co em presença de TBA (10,0 mmol L<sup>-1</sup>). Condições experimentais: [RNL]<sub>0</sub> = 300,0 mg L<sup>-1</sup> ; V = 100 mL; pH = 8,0; massa de npCo = 0,0800 g; T = 25,0 °C.

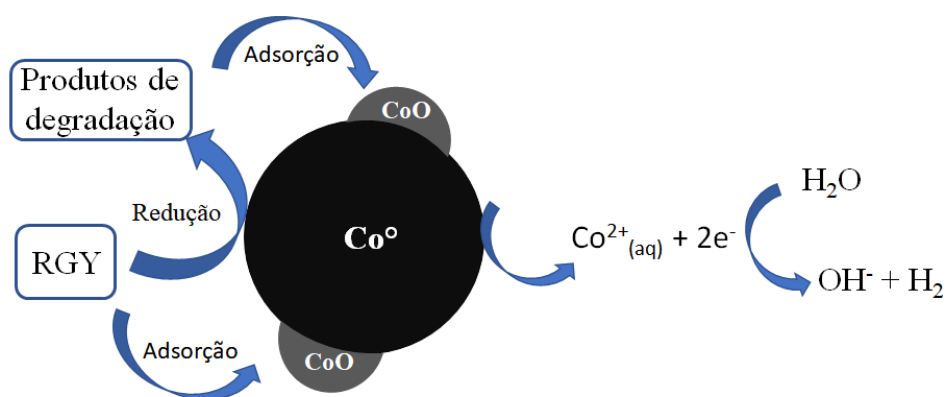
A influência do oxigênio na remoção do corante RNL em condições alcalinas também foi avaliada. Experimentos foram realizados em condições óxicas e anóxicas (saturação com nitrogênio) e os resultados são mostrados nas Figuras 27A e 27B. Observa-se que em condições anóxicas (Figura 27B), a degradação redutiva foi favorecida, comprovado pelo aparecimento mais pronunciado do pico em 325 nm, observado nos experimentos em pH 2,00. Observa-se também que os subprodutos formados não são consumidos com o tempo, devido ao aumento da absorvância na região de 260 nm. Entretanto, em condições óxicas, os subprodutos são consumidos com o tempo, indicando uma possível adsorção.

Como já foi discutido no item 3.2.2.1.4., a ausência de oxigênio dissolvido no meio, dificulta a formação de óxidos/hidróxidos que são responsáveis pela passivação superfície metálica das nanopartículas, deste modo, a degradação redutiva é predominante diante da adsorção.



**Figura 27.** Espectros de absorção molecular no UV/Vis da degradação do RNL por NPsCo em condições **(A)** óxicas e **(B)** anóxicas. Condições experimentais:  $[RNL]_0 = 300,0 \text{ mg L}^{-1}$ ; Volume da solução = 100 mL; pH = 8,0; massa de NPsCo = 0,0800 g; T = 25,0 °C.

Portanto, diante dos resultados obtidos, uma proposta de um modelo de remoção do corante RNL por NPsCo, em condições óxicas e alcalinas, é mostrado na Figura 28. Segundo a proposta, a remoção do corante acontece por dois processos simultâneos: (1) degradação redutiva, proveniente da transferência de elétrons do cobalto metálico, e (2) adsorção, no qual a camada de óxido presente na superfície do material pode estar adsorvendo o corante e os produtos formados após a degradação.



**Figura 28.** Proposta de mecanismo de remoção do corante RNL por NPsCo em condições alcalinas.

Resultados semelhantes relativos à degradação/adsorção de poluentes orgânicos foram reportados por Weng et al. (2017).<sup>56</sup> Os autores propuseram a remoção da amoxicilina por nanopartículas de ferro de valência zero suportadas em bentonita e adsorção via óxidos de ferro formados na superfície metálica durante a corrosão do Fe<sup>0</sup>. Segundo os autores, em condições ácidas, o Fe<sup>0</sup> sofre o processo de corrosão, degradando a amoxicilina via processo redutivo. Em condições alcalinas, o processo de degradação era limitado e a precipitação de óxidos de ferro eram formados na superfície das nanopartículas. No entanto, as moléculas de amoxicilinas eram adsorvidas nestas camadas de óxidos.

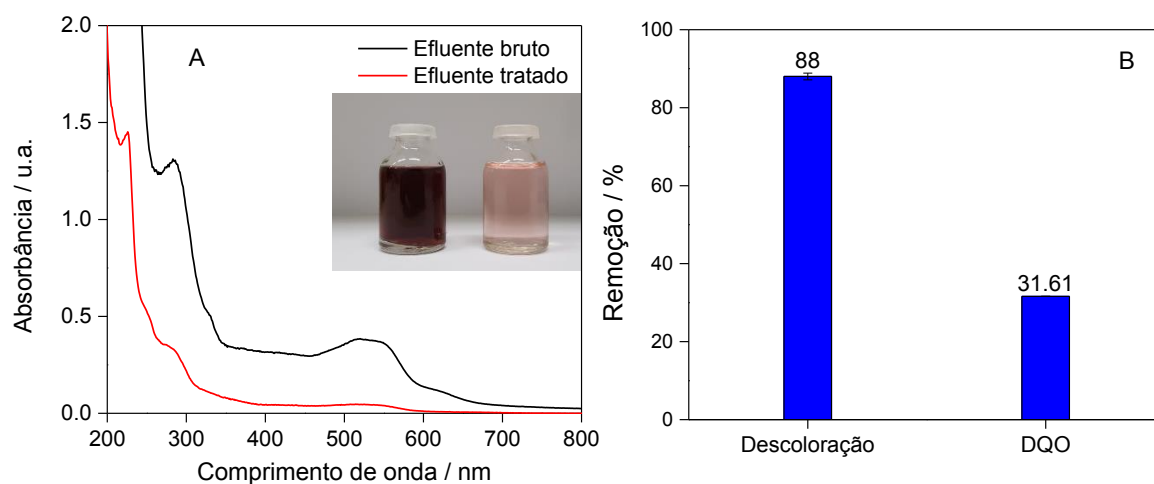
### 3.4. Aplicação em amostra de efluente têxtil bruto

Tendo em vista que as NPsCo foram aplicadas em um efluente sintético, contendo o corante têxtil RNL, obtendo-se excelentes resultados, ensaios envolvendo uma amostra de efluente bruto (amostra autêntica) proveniente de uma indústria têxtil também foi avaliada. Primeiramente, fez-se a leitura do pH inicial e analisou-se a DQO, como descrito no item 2.8. Os parâmetros avaliados são mostrados na Tabela 15.

**Tabela 15.** Parâmetros físico-químicos do efluente têxtil bruto.

Parâmetros	Corante Têxtil Bruto	Limites de despejo
DQO Solúvel (mg L <sup>-1</sup> )	994,2 ± 0	250,0
pH	12,3	6,0 – 9,0

Em seguida, realizou-se um ensaio de tratamento do efluente têxtil bruto por NPsCo e os resultados são mostrados na Figura 29. Pode-se observar uma eficiência na descoloração do efluente (88,0 ± 0,85 %).



**Figura 29. (A)** Espectros de absorção molecular no UV/Vis do efluente têxtil bruto e tratado. **(B)** Porcentagem da remoção da coloração e do DQO do efluente têxtil bruto após a aplicação das NPsCo. Condições experimentais: massa NPsCo = 0,1000 g; pH = 6,0; Volume da solução = 100 mL; T = 25,0 °C.

Entretanto, o valor de DQO após o tratamento foi de  $679,9 \text{ mg L}^{-1} \pm 0,4$ , representando uma porcentagem de remoção de 31,6 % da matéria orgânica. Este valor de DQO ainda está acima dos limites máximos determinados pela legislação para o lançamento em corpos receptores ( $250,0 \text{ mg L}^{-1}$ ).

#### 4. CONCLUSÃO

Foi possível sintetizar nanopartículas magnéticas de cobalto via redução química. O método é simples e possibilitou a formação de materiais em escala nanométrica e com alta capacidade de aglomeração. Foi possível caracterizar as nanopartículas através das técnicas: Espectrofotometria de Absorção atômica com chama, DRX, espectroscopia Raman, TG-EM, microscopia eletrônica de transmissão e adsorção / dessorção de N<sub>2</sub>. A partir das caracterizações, foi possível concluir que as NPs não eram majoritariamente de Co, sendo identificada a presença de CoO em sua composição.

O material foi aplicado na remoção do corante têxtil RNL, obtendo-se resultados satisfatórios. Avaliou-se a influência de diferentes parâmetros como o pH inicial, a massa de NPsCo, a concentração inicial do RNL, a temperatura do sistema reacional, a presença de TBA e oxigênio no meio. Nestas condições, os resultados obedeceram um modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Além disso, verificou-se que em condições ácidas o processo de remoção é via degradação redutiva. Enquanto que em condições alcalinas, o processo acontece via degradação e adsorção.

As NPsCo também foram aplicadas na remoção de uma amostra autêntica de efluente têxtil, obtendo-se resultados promissores de descoloração. Entretanto, a diminuição da DQO não foi tão significativa. Vale ressaltar que o caráter magnético dos materiais sintetizados possibilita uma aplicação bastante promissora, pois pode ser removido do sistema por magnetismo.

## 5. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como trabalhos futuros, pretende-se depositar as NPsCo em um suporte e realizar estudos de reutilização, com o objetivo de avaliar a capacidade de remoção após diferentes ciclos de uso.

Realizar estudos envolvendo Espectrometria de Massas para a investigação dos produtos de degradação formados no processo. Além disso, realizar testes de toxicidade aguda com a *Daphnia similis*, a fim de se fazer um comparativo da toxicidade antes e após o tratamento com as NPsCo.

Utilizar resíduos eletrônicos como matéria-prima para a produção das NPsCo. Com isso, o reaproveitamento dos metais presentes nos resíduos eletrônicos, seria um procedimento ambientalmente correto.

**6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. Toczyłowska-Mamińska, R. Limits and perspectives of pulp and paper industry wastewater treatment – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 78, p. 764–772, 2017.
2. Gerek, E. E., Yilmaz, S., Koparal, A. S. & Gerek, N. Combined energy and removal efficiency of electrochemical wastewater treatment for leather industry. **Journal of Water Process Engineering**, 2016. doi:10.1016/j.jwpe.2017.03.007
3. Bagastyo, A. Y., Anggrainy, A. D., Nindita, C. S. & Warmadewanthi. Electrodialytic removal of fluoride and calcium ions to recover phosphate from fertilizer industry wastewater. **Sustainable Environment Research**, v. 27, p. 230–237, 2017.
4. Ghimpusan, M., Nechifor, G., Nechifor, A. C., Dima, S. O. & Passeri, P. Case studies on the physical-chemical parameters' variation during three different purification approaches destined to treat wastewaters from food industry. **Journal of Environmental Management**, v. 203, p. 811–816, 2017.
5. Melo, E. D. de, Munteer, A. H., Leão, L. H. de S., Bahia, R. C. B. & Campos, I. M. F. Toxicity identification evaluation of cosmetics industry wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 244–245, p. 329–334, 2013.
6. Jallouli, N. *et al.* Heterogeneous photocatalytic degradation of ibuprofen in ultrapure water, municipal and pharmaceutical industry wastewaters using a TiO<sub>2</sub>/UV-LED system. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, p. 976–984, 2018.
7. Şahinkaya, S. COD and color removal from synthetic textile wastewater by ultrasound assisted electro-Fenton oxidation process. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, p. 601–605,

- 2013.
8. Kant, R. Textile dyeing industry an environmental hazard. **Natural Science**, v. 4, p. 22–26, 2012.
  9. Paz, A., Carballo, J., Pérez, M. J. & Domínguez, J. M. Biological treatment of model dyes and textile wastewaters. **Chemosphere**, v. 181, p. 168–177, 2017.
  10. Arcanjo, G. S. *et al.* Heterogeneous photocatalysis using TiO<sub>2</sub> modified with hydrotalcite and iron oxide under UV–visible irradiation for color and toxicity reduction in secondary textile mill effluent. **Journal of Environmental Management**, v. 211, p. 154–163, 2018.
  11. CONAMA. Resolução CONAMA 430/2011. *Diário Oficial da União* 9 (2011). doi:10.1073/pnas.0703993104
  12. Karn, B., Kuiken, T. & Otto, M. Nanotechnology and in situ remediation: A review of the benefits and potential risks. **Environmental Health Perspectives**, v. 117, p. 1823–1831, 2009.
  13. Santhosh, C. *et al.* Role of nanomaterials in water treatment applications: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 306, p. 1116–1137, 2016.
  14. Shaalan, N. M., Rashad, M., Moharram, A. H. & Abdel-Rahim, M. A. Promising methane gas sensor synthesized by microwave-assisted Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 46, p. 1–5, 2016.
  15. Kavitha, T., Haider, S., Kamal, T. & Ul-Islam, M. Thermal decomposition of metal complex precursor as route to the synthesis of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: Antibacterial activity and mechanism. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 704, p. 296–302, 2017.
  16. Meng, T. *et al.* Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanorods with Self-assembled Nanoparticles in

- Queue for Supercapacitor. **Electrochimica Acta**, v. 180, p. 104–111 2015.
17. Ravi Dhas, C. *et al.* Visible light driven photocatalytic degradation of Rhodamine B and Direct Red using cobalt oxide nanoparticles. **Ceramics International**, v. 41, p. 9301–9313, 2015.
18. Bibi, I. *et al.* Green and eco-friendly synthesis of cobalt-oxide nanoparticle: Characterization and photo-catalytic activity. **Advanced Powder Technology**, v. 28, p. 2035–2043, 2017.
19. Confederação Nacional da Indústria. O setor têxtil e de confecção e os desafios da sustentabilidade. **Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção**, 2017.
20. Banco Central do Brasil. Focus - Relatório de Mercado. p. 1–4, 2017.
21. Holkar, C. R., Jadhav, A. J., Pinjari, D. V., Mahamuni, N. M. & Pandit, A. B. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. **Journal of Environmental Management**, v. 182, p. 351–366, 2016.
22. Chandran, D. A review of the textile industries waste water treatment methodologies. **International Journal of Scientific & Engineering Research**, v. 7, p. 392–403, 2016.
23. Kallel, F. *et al.* Interactive effect of garlic straw on the sorption and desorption of Direct Red 80 from aqueous solution. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 102, p. 30–43, 2016.
24. Kono, H. Cationic flocculants derived from native cellulose: Preparation, biodegradability, and removal of dyes in aqueous solution. **Resource-Efficient Technologies**, v. 3, p. 55–63, 2017.
25. Raman, C. D. & Kanmani, S. Textile dye degradation using nano zero valent iron: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 177,

- p. 341–355, 2016.
26. Nabil, G. M., El-Mallah, N. M. & Mahmoud, M. E. Enhanced decolorization of reactive black 5 dye by active carbon sorbent-immobilized-cationic surfactant (AC-CS). **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, p. 994–1002, 2014.
  27. Guaratini, C. C. I. & Zanoni, V. B. CORANTES TÊXTEIS. **Quimica Nova**, v. 23, p. 71–78, 2000.
  28. Harichandran, G. & Prasad, S. SonoFenton degradation of an azo dye, Direct Red. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 29, p. 178–185, 2016.
  29. Santos, J. M. Dos, Felsner, M. L., Almeida, C. A. P. & Justi, K. C. Removal of Reactive Orange 107 Dye from Aqueous Solution by Activated Carbon from *Pinus elliottii* Sawdust : a Response Surface Methodology Study. **Water, Air, & Soil Pollution**, 2016.  
doi:10.1007/s11270-016-3003-z
  30. Arunagiri, A., Priya, K., Kalaichelvi, P. & Anantharaj, R. Extraction of Reactive Orange 107 dye from aqueous stream using Triton X-114 surfactant: Quantum chemical calculations and experiment. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, p. 2409–2420, 2014.
  31. Rasool, K., Woo, S. H. & Lee, D. S. Simultaneous removal of COD and Direct Red 80 in a mixed anaerobic sulfate-reducing bacteria culture. **Chemical Engineering Journal**, v. 223, p. 611–616, 2013.
  32. Gadaleta, D., Manganelli, S., Manganaro, A., Porta, N. & Benfenati, E. A knowledge-based expert rule system for predicting mutagenicity (Ames test) of aromatic amines and azo compounds. **Toxicology**, v. 370, p. 20–30, 2016.
  33. Bouaziz, F. *et al.* Efficiency of almond gum as a low-cost adsorbent for methylene blue dye removal from aqueous solutions. **Industrial Crops**

- and Products**, v. 74, p. 903–911, 2015.
34. 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.
35. Oubagha, N., Lemlikchi, W., Sharrock, P., Fiallo, M. & Mecherri, M. O. Hydroxyapatite precipitation with Hydron Blue dye. **Journal of Environmental Management**, v. 203, p. 807–810, 2017.
36. Kebria, M. R. S., Jahanshahi, M. & Rahimpour, A. SiO<sub>2</sub> modified polyethyleneimine-based nanofiltration membranes for dye removal from aqueous and organic solutions. **Desalination**, v. 367, p. 255–264, 2015.
37. Makhoukhi, B., Didi, M. A., Moulessehoul, H., Azzouz, A. & Villemin, D. Diphosphonium ion-exchanged montmorillonite for Telon dye removal from aqueous media. **Applied Clay Science**, v. 50, p. 354–361, 2010.
38. Przyśtas, W., Zabłocka-Godlewska, E. & Grabińska-Sota, E. Efficiency of decolorization of different dyes using fungal biomass immobilized on different solid supports. **Brazilian Journal of Microbiology**, p. 1–11, 2017. doi:10.1016/j.bjm.2017.06.010
39. Jaafarzadeh, N. et al. The performance study on ultrasonic/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for degradation of azo dye and real textile wastewater treatment. **Journal of Molecular Liquids**, v. 256, p. 162–470, 2018.
40. Byun, J. M., Choi, H. R., Kim, Y. Do, Sekino, T. & Kim, S. H. Photocatalytic activity under UV/Visible light range of Nb-doped titanate nanostructures synthesized with Nb oxide. **Applied Surface Science**, v. 415, p. 126–131, 2017.
41. Mir, A. A., Amooey, A. A. & Ghasemi, S. Adsorption of direct yellow 12 from aqueous solutions by an iron oxide-gelatin nanoadsorbent; kinetic,

- isotherm and mechanism analysis. **Journal of Cleaner Production**, v. 170, p. 570–580, 2018.
42. Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S. & Ang, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption : A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 172–184, 2014.
43. Ngulube, T., Ray, J., Masindi, V. & Maity, A. An update on synthetic dyes adsorption onto clay based minerals : A state-of-art review. **Journal of Environmental Management**, v. 191, p. 35–57, 2017.
44. Union, I., Pure, O. F. & Chemistry, A. International union of pure commission on colloid and surface chemistry including catalysis \* reporting physisorption data for gas / solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, p. 603–619, 1985.
45. Thommes, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, p. 1051–1069, 2015.
46. Juszczak, L., Fortuna, T. & Wodnicka, K. Characteristics of cereal starch granules surface using nitrogen adsorption. **Journal of Food Engineering**, v. 54, p. 103–110, 2002.
47. Afkhami, A. & Moosavi, R. Adsorptive removal of Congo red, a carcinogenic textile dye, from aqueous solutions by maghemite nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, p. 398–403, 2010.
48. MacHado, F. M. et al. Adsorption of Reactive Blue 4 dye from water solutions by carbon nanotubes: Experiment and theory. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, p. 11139–11153, 2012.

49. Lei, C., Zhu, X., Zhu, B., Yu, J. & Ho, W. Hierarchical NiO-SiO<sub>2</sub> composite hollow microspheres with enhanced adsorption affinity towards Congo red in water. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 466, p. 238–246, 2016.
50. Huang, Z. et al. Modified bentonite adsorption of organic pollutants of dye wastewater. **Materials Chemistry and Physics**, v. 202, p. 266–276, 2017.
51. Lei, C., Pi, M., Jiang, C., Cheng, B. & Yu, J. Synthesis of hierarchical porous zinc oxide (ZnO) microspheres with highly efficient adsorption of Congo red. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 490, p. 242–251, 2017.
52. Doulati Ardejani, F., Badii, K., Limaee, N. Y., Shafaei, S. Z. & Mirhabibi, A. R. Adsorption of Direct Red 80 dye from aqueous solution onto almond shells: Effect of pH, initial concentration and shell type. **Journal of Hazardous Materials**, v. 151, p. 730–737, 2008.
53. Nascimento, M. A., Lopes, R. P., Cruz, J. C., Silva, A. A. & Lima, C. F. Sulfentrazone dechlorination by iron-nickel bimetallic nanoparticles. **Environmental Pollution**, v. 211, p. 406–413, 2016.
54. Pereira, W. S. & Freire, R. S. Ferro zero: Uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. **Química Nova**, v. 28, p. 130–136, 2005.
55. Liu, W. J., Qian, T. T. & Jiang, H. Bimetallic Fe nanoparticles: Recent advances in synthesis and application in catalytic elimination of environmental pollutants. **Chemical Engineering Journal**, v. 236, p. 448–463, 2014.
56. Weng, X., Cai, W., Lin, S. & Chen, Z. Degradation mechanism of amoxicillin using clay supported nanoscale zero-valent iron. **Applied Clay Science**, v. 147, p. 137–142, 2017.

57. Jin, X., Chen, Z., Chen, Z. & Zhou, R. Synthesis of kaolin supported nanoscale zero-valent iron and its degradation mechanism of Direct Fast Black G in aqueous solution. **Materials Research Bulletin**, v. 61, p. 433–438, 2015.
58. Chen, Z. X., Jin, X. Y., Chen, Z., Megharaj, M. & Naidu, R. Removal of methyl orange from aqueous solution using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 363, p. 601–607, 2011.
59. Fan, J., Guo, Y., Wang, J. & Fan, M. Rapid decolorization of azo dye methyl orange in aqueous solution by nanoscale zerovalent iron particles. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 904–910, 2009.
60. Sha, Y. et al. Rapid degradation of azo dye methyl orange using hollow cobalt nanoparticles. **Chemosphere**, v. 144, p. 1530–1535, 2016.
61. Bokare, A. D., Chikate, R. C., Rode, C. V. & Paknikar, K. M. Iron-nickel bimetallic nanoparticles for reductive degradation of azo dye Orange G in aqueous solution. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 79, p. 270–278, 2008.
62. Dong, G., Ai, Z. & Zhang, L. Total aerobic destruction of azo contaminants with nanoscale zero-valent copper at neutral pH: Promotion effect of in-situ generated carbon center radicals. **Water Research**, v. 66, p. 22–30, 2014.
63. Fioreze, M., Santos, E. P. dos & Schmachtenberg, N. Processos Oxidativos Avançados: Fundamentos E Aplicação Ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 18, p. 79–91, 2014.
64. Khatri, J., Nidheesh, P. V., Anantha Singh, T. S. & Suresh Kumar, M. Advanced oxidation processes based on zero-valent aluminium for treating textile wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 348, p.

- 67–73, 2018.
65. Borges, S. S., Xavier, L. P. S., Silva, A. C. da & Aquino, S. F. de. Immobilized Titanium Dioxide (TiO<sub>2</sub>) in Different Support Materials To Use in Heterogeneous Photocatalysis. **Química Nova**, v. 32, p. 588–594, 2016.
66. Pang, Y. L., Lim, S., Ong, H. C. & Chong, W. T. A critical review on the recent progress of synthesizing techniques and fabrication of TiO<sub>2</sub>-based nanotubes photocatalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 481, p. 127–142, 2014.
67. Barkul, R. P., Patil, M. K., Patil, S. M., Shevale, V. B. & Delekar, S. D. Sunlight-assisted photocatalytic degradation of textile effluent and Rhodamine B by using iodine doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 349, p. 138–147, 2017.
68. Velanganni, S., Pravinraj, S., Immanuel, P. & Thiruneelakandan, R. Nanostructure CdS/ZnO heterojunction configuration for photocatalytic degradation of Methylene blue. **Physica B: Condensed Matter**, v. 534, p. 56–62, 2018.
69. Poongodi, G., Anandan, P., Kumar, R. M. & Jayavel, R. Studies on visible light photocatalytic and antibacterial activities of nanostructured cobalt doped ZnO thin films prepared by sol-gel spin coating method. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 148, p. 237–243, 2015.
70. Ghugal, S. G., Umare, S. S. & Sasikala, R. A stable, efficient and reusable CdS-SnO<sub>2</sub> heterostructured photocatalyst for the mineralization of Acid Violet 7 dye. **Applied Catalysis A: General**, v. 496, p. 25–31, 2015.
71. Deebasree, J. P., Maheskumar, V. & Vidhya, B. Investigation of the

- visible light photocatalytic activity of BiVO<sub>4</sub> prepared by sol gel method assisted by ultrasonication. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 45, p. 123–132, 2018.
72. Wolski, L. & Ziolk, M. Insight into pathways of methylene blue degradation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> over mono and bimetallic Nb, Zn oxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 224, p. 634–647, 2018.
73. National Nanotechnology Coordination Office. Nanotechnology: Big Things from a Tiny World. Available at: [www.nano.gov](http://www.nano.gov). (Accessed: 11th May 2018)
74. Liu, X., Chen, K., Shim, J. J. & Huang, J. Facile synthesis of porous Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorods and their photocatalytic properties. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 19, p. 479–484, 2015.
75. Nugroho, A. & Kim, J. Effect of KOH on the continuous synthesis of cobalt oxide and manganese oxide nanoparticles in supercritical water. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, p. 4443–4446, 2014.
76. Mehta, D., Mazumdar, S. & Singh, S. K. Magnetic adsorbents for the treatment of water/wastewater-A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 7, p. 244–265, 2015.
77. Ozkaya, T., Baykal, A., Toprak, M. S., Koseoğlu, Y. & Durmuş, Z. Reflux synthesis of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and its magnetic characterization. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 321, p. 2145–2149, 2009.
78. Doong, R. A., Chang, S. M. & Tsai, C. W. Enhanced photoactivity of Cu-deposited titanate nanotubes for removal of bisphenol A. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 129, p. 48–55, 2013.
79. da Silva, A. G. M. et al. MnO<sub>2</sub> nanowires decorated with Au ultrasmall

- nanoparticles for the green oxidation of silanes and hydrogen production under ultralow loadings. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 184, p. 35–43, 2016.
80. Arora, A. K., Sharma, M., Kumari, R., Jaswal, V. S. & Kumar, P. Synthesis, Characterization, and Magnetic Studies of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles. **Journal of Nanotechnology**, v. 2014, p. 77–83, 2014.
81. Ebrahimian Pirbazari, A., Saberikhah, E. & Habibzadeh Kozani, S. S. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-wheat straw: Preparation, characterization and its application for methylene blue adsorption. **Water Resources and Industry**, v. 7–8, p. 23–37, 2014.
82. Keyhanian, F., Shariati, S., Faraji, M. & Hesabi, M. Magnetite nanoparticles with surface modification for removal of methyl violet from aqueous solutions. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, p. 348–354, 2016.
83. Sajjadi, S. H. & Goharshadi, E. K. Highly monodispersed hematite cubes for removal of ionic dyes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 1096–1106, 2017.
84. da Silva, A. C. et al. Converting Fe-rich magnetic wastes into active photocatalysts for environmental remediation processes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 335, p. 259–267, 2017.
85. Iijima, S. © 1991 Nature Publishing Group. **Letters to Nature**, v. 353, p. 737–740, 1991.
86. Hoyer, P. Formation of a Titanium Dioxide Nanotube Array. **Langmuir**, v. 12, p. 1411–1413, 1996.
87. Kasuga, T., Hiramatsu, M., Hoson, A., Sekino, T. & Niihara, K. Formation of Titanium Oxide Nanotube. **Langmuir**, v. 14, p. 3160–

- 3163, 1998.
88. Zwilling, V., Aucouturier, M. & Darque-Ceretti, E. Anodic oxidation of titanium and Ta<sub>6</sub>V alloy in chromic media. An electrochemical approach. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 921–929, 1999.
89. Wong, C. L., Tan, Y. N. & Mohamed, A. R. A review on the formation of titania nanotube photocatalysts by hydrothermal treatment. **Journal of Environmental Management**, v. 92, p. 1669–1680, 2011.
90. Wang, T., Liu, W., Xu, N. & Ni, J. Adsorption and desorption of Cd(II) onto titanate nanotubes and efficient regeneration of tubular structures. **Journal of Hazardous Materials**, v. 250–251, p. 379–386, 2013.
91. Liu, W. et al. Adsorption of Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Cr<sup>3+</sup> onto titanate nanotubes: Competition and effect of inorganic ions. **Science of the Total Environment**, v. 456–457, p. 171–180, 2013.
92. Anwar, T. et al. Cathodic titania nanotube arrays as anode material for lithium-ion batteries. **Journal of Materials Science**, v. 52, p. 4323–4332, 2017.
93. Li, X., Teng, W., Zhao, Q. & Wang, L. Efficient visible light-induced photoelectrocatalytic degradation of rhodamine B by polyaniline-sensitized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 13, p. 6813–6820, 2011.
94. Li, H., Duan, X., Liu, G. & Li, L. Synthesis and characterization of copper ions surface-doped titanium dioxide nanotubes. **Materials Research Bulletin**, v. 43, p. 1971–1981, 2008.
95. Camposeco, R., Castillo, S., Mejia-Centeno, I., Navarrete, J. & Rodriguez-Gonzalez, V. Behavior of Lewis and Brønsted surface acidity featured by Ag, Au, Ce, La, Fe, Mn, Pd, Pt, V and W decorated on protonated titanate nanotubes. **Microporous and Mesoporous**

- Materials**, v. 236, p. 235–243, 2016.
96. Du, Y., Ma, W., Liu, P., Zou, B. & Ma, J. Magnetic  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles supported on titanate nanotubes ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TNTs}$ ) as a novel heterogeneous catalyst for peroxymonosulfate activation and degradation of organic pollutants. **Journal of Hazardous Materials**, v. 308, p. 58–66, 2016.
97. Zhao, X. et al. A new type of cobalt-deposited titanate nanotubes for enhanced photocatalytic degradation of phenanthrene. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 187, p. 134–143, 2016.
98. Hsieh, C. T., Fan, W. S., Chen, W. Y. & Lin, J. Y. Adsorption and visible-light-derived photocatalytic kinetics of organic dye on Co-doped titania nanotubes prepared by hydrothermal synthesis. **Separation and Purification Technology**, v. 67, p. 312–318, 2009.
99. Guo, C., Xu, J., He, Y., Zhang, Y. & Wang, Y. Photodegradation of rhodamine B and methyl orange over one-dimensional  $\text{TiO}_2$  catalysts under simulated solar irradiation. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 3798–3803, 2011.
100. Stefaniuk, M., Oleszczuk, P. & Ok, Y. S. Review on nano zerovalent iron (nZVI): From synthesis to environmental applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 287, p. 618–632, 2016.
101. Fu, D. et al. A novel solid digestate-derived biochar-Cu NP composite activating  $\text{H}_2\text{O}_2$  system for simultaneous adsorption and degradation of tetracycline. **Environmental Pollution**, v. 221, p. 301–310, 2017.
102. Liú, D. et al. Photocatalysis using zero-valent nano-copper for degrading methyl orange under visible light irradiation. **Optical Materials**, v. 53, p. 155–159, 2016.
103. Lin, K. Y. A., Lin, C. H. & Lin, J. Y. Efficient reductive elimination of

- bromate in water using zero-valent zinc prepared by acid-washing treatments. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 504, p. 397–403, 2017.
104. Yang, S., Zheng, D., Ren, T., Zhang, Y. & Xin, J. Zero-valent aluminum for reductive removal of aqueous pollutants over a wide pH range: Performance and mechanism especially at near-neutral pH. **Water Research**, v. 123, p. 704–714, 2017.
105. Veisi, H., Azizi, S. & Mohammadi, P. Green synthesis of the silver nanoparticles mediated by *Thymbra spicata* extract and its application as a heterogeneous and recyclable nanocatalyst for catalytic reduction of a variety of dyes in water. **Journal of Cleaner Production**, v. 170, p. 1536–1543, 2018.
106. Weng, X. et al. Enhancement of catalytic degradation of amoxicillin in aqueous solution using clay supported bimetallic Fe/Ni nanoparticles. **Chemosphere**, v. 103, p. 80–85, 2014.
107. Ha, D., Moreau, L. M., Honrao, S., Hennig, R. G. & Robinson, R. D. The Oxidation of Cobalt Nanoparticles into Kirkendall-Hollowed CoO and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: The Diffusion Mechanisms and Atomic Structural Transformations. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117 (27), p. 14303–14312, 2013.
108. Feygenson, M. et al. Implications of Room Temperature Oxidation on Crystal Structure and Exchange Bias Effect in Co/CoO Nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, p. 26219–26228, 2015.
109. Simeonidis, K. et al. Morphology influence on nanoscale magnetism of Co nanoparticles: Experimental and theoretical aspects of exchange bias. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 84, p. 1–10, 2011.
110. Doan, N., Kontturi, K. & Johans, C. Directing oxidation of cobalt

- nanoparticles with the capping ligand. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 350, p. 126–131, 2010.
111. Khan, M. N., Bashir, O., Khan, T. A., Al-Thabaiti, S. A. & Khan, Z. Catalytic Activity of Cobalt Nanoparticles for Dye and 4-Nitro Phenol Degradation: A Kinetic and Mechanistic Study. **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 49, p. 438–454, 2017.
112. Wu, H. X., Zhang, C. X., Jin, L., Yang, H. & Yang, S. P. Preparation and magnetic properties of cobalt nanoparticles with dendrimers as templates. **Materials Chemistry and Physics**, v. 121, p. 342–348, 2010.
113. Rivas-Murias, B. & Salgueiriño, V. Thermodynamic CoO-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> crossover using Raman spectroscopy in magnetic octahedron-shaped nanocrystals. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 48, p. 837–841, 2017.
114. Bai, L. et al. Charge transfer in spinel Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> at high pressures. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 24, p. 435401, 2012.
115. Ravindra, A. V., Behera, B. C. & Padhan, P. Laser Induced Structural Phase Transformation of Cobalt Oxides Nanostructures. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 14, p. 5591–5595, 2014.
116. Tang, C. W., Wang, C. Bin & Chien, S. H. Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS. **Thermochimica Acta**, v. 473, p. 68–73, 2008.
117. Chang, C., Lian, F. & Zhu, L. Simultaneous adsorption and degradation of  $\gamma$ -HCH by nZVI/Cu bimetallic nanoparticles with activated carbon support. **Environmental Pollution**, v. 159, p. 2507–2514, 2011.
118. Zola, A. S., Ribeiro, R. U., Bueno, J. M. C., Zanchet, D. & Arroyo, P. A. Cobalt nanoparticles prepared by three different methods. **Journal of**

- Experimental Nanoscience**, v. 9, p. 398–405, 2014.
119. Fazlzadeh, M. et al. A novel green synthesis of zero valent iron nanoparticles (NZVI) using three plant extracts and their efficient application for removal of Cr(VI) from aqueous solutions. **Advanced Powder Technology**, v. 28, p. 122–130, 2017.
120. Wen, G. et al. Oxidative degradation of organic pollutants in aqueous solution using zero valent copper under aerobic atmosphere condition. **Journal of Hazardous Materials**, v. 275, p. 193–199, 2014.
121. Li, P. et al. Enhanced decolorization of methyl orange using zero-valent copper nanoparticles under assistance of hydrodynamic cavitation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 22, p. 132–138, 2015.
122. Resende, C., Alves, G., Aparecida, M. & André, F. Degradation of the Reactive Blue 4 dye in aqueous solution using zero-valent copper nanoparticles. **Journal of Nanomaterials**, v. 2018, p. 1–24, 2017.
123. Pang, Y. & Lei, H. Degradation of p-nitrophenol through microwave-assisted heterogeneous activation of peroxymonosulfate by manganese ferrite. **Chemical Engineering Journal**, v. 287, p. 585–592, 2016.