



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE UnB- PLANALTINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

FABIANA NARCISO DA SILVA

**Investigação da Seletividade e da Termodinâmica de
Adsorção de Cr(VI) de Águas Residuárias por
Nanoadsorventes Magnéticos do Tipo $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$**

Orientador: Prof. Dr. Alex Fabiano Cortez Campos

PLANALTINA

2018



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE UnB- PLANALTINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

FABIANA NARCISO DA SILVA

**Investigação da Seletividade e da Termodinâmica de
Adsorção de Cr(VI) de Águas Residuárias por
Nanoadsorventes Magnéticos do Tipo $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Faculdade UnB Planaltina da Universidade de Brasília como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Ciência de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Alex Fabiano Cortez Campos

PLANALTINA

2018

Ficha catalográfica elaborada automaticamente,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

NF118i Narciso da Silva, Fabiana
Investigação da Seletividade e da Termodinâmica de Adsorção
de Cr(VI) de Águas Residuárias por Nanoadsorventes
Magnéticos do Tipo $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / Fabiana Narciso
da Silva; orientador Alex Fabiano Cortez Campos. --
Brasília, 2018.
94 p.

Dissertação (Mestrado - Mestrado em Ciência de Materiais)
-- Universidade de Brasília, 2018.


1. Nanoadsorventes Magnéticos . 2. Adsorção de Cr(VI). 3.
Íons competidores. 4. Parâmetros termodinâmicos. I. Fabiano
Cortez Campos, Alex , orient. II. Título.

Investigação da Seletividade e da Termodinâmica de Adsorção de Cr(VI) de Águas Residuárias por Nanoadsorventes Magnéticos do Tipo $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$


Dissertação apresentada à Faculdade UnB Planaltina da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciência de Materiais.

Aprovada em 28 de Fevereiro de 2018.

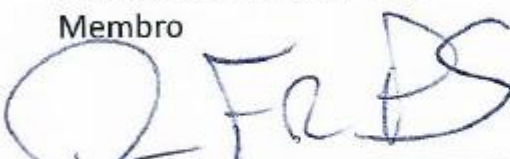
COMISSÃO EXAMINADORA



Prof. Dr. Alex Fabiano C. Campos
Faculdade UnB- Planaltina
Orientador



Profa. Dra. Sarah Silva Brum
Instituto de Química- UnB
Membro



Prof. Dr. Mauro Francisco Pinheiro da Silva
Faculdade UnB- Planaltina
Membro

PLANALTINA

2018

“É preciso ter caos e frenesi dentro de si para dar à luz uma estrela dançante”.

Friedrich Nietzsche

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pelo dom da vida, e por me permitir alcançar e concretizar mais essa etapa tão almejada.

Agradeço ao meu noivo, amigo e eterno companheiro Marcelo Rubens por todo o seu amor, incentivo, apoio e compreensão durante todos os momentos e etapas do mestrado, sempre acreditando no meu potencial, me motivando e auxiliando nos momentos mais difíceis. Te amo!

Ao meu orientador Alex Fabiano pela credibilidade e confiança, e por ter me auxiliado de maneira tão zelosa, sempre disposto a ajudar e contribuir com seu conhecimento. É um privilégio tê-lo como amigo e orientador. Muito obrigada!

Aos professores Mauro Pinheiro da Faculdade UnB Planaltina, Sarah Brum do Instituto de Química e Renata Aquino da Faculdade UnB Planaltina por terem aceitado participar da minha banca.

Aos meus queridos pais Simone e Antônio, pela educação e amor incondicional, e por sempre se orgulharem e acreditarem em mim.

Aos meus irmãos Tatiane, Sérgio, Gabriela e aos meus sobrinhos Arthur e Antônio por todo o carinho que proporcionaram durante toda a minha vida.

Aos meus sogros Alfredo e Fátima por todo o apoio, carinho e motivação.

À todos os professores do PPG-CIMA que contribuíram direta ou indiretamente na minha formação.

Aos colegas do Laboratório 3NANO, Paulo Henrique por todo o auxílio durante a síntese, e ao professor Franciscarlos pela gentileza em se dispor a sanar dúvidas.

Agradeço ao Prof. Alessio Mezzi e ao *Istituto di Struttura della Materia* (Roma/Itália), pelas análises de XPS e de magnetização.

À Helen, minha mais nova amiga, pelas boas conversas e pelas inúmeras xícaras de café.

Ao Aristides, funcionário da secretaria do PPG-CIMA pelo empenho e auxílio em resolver os problemas burocráticos.

E finalmente aos órgãos de fomento CAPES e FAP-DF por terem financiado minha pesquisa.

RESUMO

A atividade industrial tem gerado uma grande quantidade de metais pesados no meio ambiente. No caso do cromo hexavalente Cr(VI), utilizado principalmente em indústrias de curtumes químicos, a sua descarga não apropriada em efluentes líquidos representa sérias ameaças à saúde humana devido às suas propriedades cancerígenas e sua toxicidade. Para controlar o efeito negativo da presença de Cr(VI) em efluentes industriais, dos quais apresentam uma diversidade de íons que coexistem com o Cr(VI) e nem sempre estão sob temperatura ambiente, a separação química magneticamente assistida é uma ferramenta muito promissora devido à sua eficiência, custo e não geração de grandes quantidades de resíduos. Este trabalho enfoca a investigação da influência de íons competidores e da temperatura na adsorção de Cr(VI) por nanoadsorventes magnéticos com base em nanopartículas *core-shell* do tipo $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Os nanoadsorventes magnéticos foram sintetizados usando o método de coprecipitação hidrotérmica em meio alcalino seguido de um tratamento superficial com $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Controlando o pH do meio, foram produzidas amostras compostas por nanopartículas de dois tamanhos médios diferentes (7,5 nm e 14,6 nm). A influência da concentração inicial de cromo e a temperatura da adsorção foram avaliadas a partir de estudos em bateladas utilizando 0,7 g / L de nanoadsorvente. Após a adsorção química, os nanoadsorventes magnéticos foram separados por um ímã de Nd-Fe-B e a concentração final de cromo foi determinada por espectroscopia de absorção atômica de chama. Os resultados foram analisados pelas isotermas dos modelos de *Langmuir* e *Freundlich* e mostraram que os nanoadsorventes removeram mais de 95% de Cr (VI) em pH = 2,5 para um tempo de contato de 30 min. Os íons que coexistem com o Cr(VI) em efluentes industriais não apresentaram influência significativa no processo adsorptivo, revelando que os nanoadsorventes elaborados apresentam uma boa seletividade para a adsorção de Cr(VI). A termodinâmica do processo de adsorção foi investigada por meio do cálculo da variação da energia livre de Gibbs, de entalpia e de entropia. Os resultados mostraram que o processo de adsorção de Cr(VI) é espontâneo, endotérmico e apresenta aumento na aleatoriedade na interface sólido-solução.

PALAVRAS- CHAVE: Nanoadsorventes magnéticos; adsorção de Cr(VI); íons competidores; parâmetros termodinâmicos.

ABSTRACT

The industrial activity has been generated a large amount of heavy metals in the environment. In the case of hexavalent chromium Cr(VI), mostly used in chemical tannery industries, its unappropriated discharge in liquid effluents poses serious threats to the human health due to its carcinogenic properties and their toxicity. In order to control the negative effect of the presence of Cr (VI) in industrial effluents, of which present a diversity of ions that coexist with Cr (VI) and high temperature, the magnetically assisted chemical separation is a very promising tool due to its efficiency, cost and non-generation of large quantities of waste. This work focuses the investigation of the influence of competing ions and of the temperature of chromium (VI) adsorption on magnetic nanoadsorbents based on core-shell $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles. The magnetic nanoadsorbents were synthesized using the hydrothermal coprecipitation method in alkaline medium followed by a surface treatment with $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Controlling the pH of the medium, samples composed by nanoparticles of two different mean sizes were produced (7.5 nm and 14.6 nm). The influence of initial chromium concentration and temperature of adsorption were evaluated from batch studies using 0.7 g/L of the nanoadsorbents. After chemical adsorption, the magnetic nanoadsorbents were separated by an Nd-Fe-B magnet and the final concentration of chromium was determined by flame atomic absorption spectroscopy. The results were analyzed by the isotherms of the Langmuir and Freundlich models and showed that the nanoadsorbents removed more than 95% of Cr(VI) in pH = 2.5 for a contact time of 30 min. The ions that coexist with Cr(VI) in industrial effluents did not present significant influence in the adsorption process, revealing that the elaborated nanoadsorbents present a good selectivity for adsorption of Cr (VI). The thermodynamics of the adsorption process was investigated by means of calculation the Gibbs free energy change, enthalpy and entropy. The results showed that the Cr(VI) adsorption process is spontaneous, endothermic and shows an increase in randomness at the solid-solution interface.

KEYWORDS: Magnetic nanoadsorbents; Cr(VI) adsorption; competing ions; thermodynamics parameters.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação da estrutura da nanopartícula de acordo com o modelo <i>core-shell</i> : um núcleo de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) recoberto por uma superfície de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).....	24
Figura 2: Estrutura cristalina de uma ferrita do tipo espinélio. Retirado de: http://www.e-agps.info/angelus/cap18/espinelio.htm Acesso em: 12/12/2017.....	25
Figura 3: Diagrama de especiação do Cr(VI) em diferentes concentrações e pHs.	27
Figura 4: Fluxograma dos testes de adsorção de Cr(VI).....	36
Figura 5: Processo de síntese das nanopartículas. (a) com hidróxido de sódio (NaOH); (b) com metilamina (CH_3NH_2).....	41
Figura 6: Fotografias das etapas de síntese das nanopartículas. (a) soluções de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, FeCl_3 e HCl; (b) precipitado após a adição das soluções na base; (c) e (d) sistema com as nanopartículas sendo decantadas magneticamente; (e) banho das nanopartículas com HNO_3 ; (f) tratamento químico superficial com $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	41
Figura 7: Resultado da síntese. (a) ferrofluido; (b) ferrofluido após ser seco em estufa; (c) nanopartículas sob ação de um campo magnético.....	42
Figura 8: Caminhos dos raios difratados através dos planos cristalográficos de uma amostra.	43
Figura 9: Etapas da dosagem química das amostras. (a) amostras de ferrofluido MFH-m e MFH-n após a adição de HCl, (b) amostra MFH-m diluída em triplicata numa razão de 1:100.000.....	46
Figura 10: Esquema geral da titulação pelo Método Potenciométrico- Condutimétrico (MPC).	47
Figura 11: Etapas dos testes de adsorção. (a) adição das nanopartículas em soluções de Cr(VI), (b) erlenmeyers na Mesa Agitadora Orbital Shaker DSR-10B, (c) amostras sob separação magnética em ímãs de Nd-Fe-B.....	52
Figura 12: Espectrômetro de Absorção Atômica Thermo Scientific S Series.....	52
Figura 13: Testes da influência de íons competidores. (a) soluções de Cr(VI) contendo íons competidores; (b) sistema sendo decantado magneticamente; (c) sobrenadante sendo retirado com o auxílio de uma pipeta.	55

Figura 14: (a) conjunto de erlenmeyers contendo soluções de Cr(VI); (b) equipamento Banho Dubnoff com conjunto de erlenmeyers e termômetro.	56
Figura 15: Difrátogramas de raios X dos nanoadsorventes MFH-m (a) e MFH-n (b).....	58
Figura 16: Espectros de FT-IR típicos dos nanoadsorvente antes e após o processo de adsorção de Cr(VI) (amostra MFH-m).	59
Figura 17: Curvas de titulação das amostras MFH-m (a) e MFH-n (b) obtidas pelo Método Potenciométrico Condutimétrico (MPC).....	60
Figura 18: Curvas de magnetização dos nanoadsorventes MFH-m e MFH-n.....	62
Figura 19: Curvas de magnetização em função do campo magnético das amostras MFH-m (a) e MFH-n (b) ajustadas linearmente.....	64
Figura 20: Espectros de XPS da amostra MFH-m nos níveis Fe(2p) (a) e Co(2p) (b).....	65
Figura 21: Espectros de XPS da amostra MFH-n nos níveis Fe(2p) (a) e Co(2p) (b).....	66
Figura 22: Ajuste dos resultados de adsorção com os modelos de <i>Langmuir</i> e <i>Freundlich</i> , para se investigar a influência da concentração inicial na capacidade de adsorção dos nanoadsorventes MFH-m (a) e MFH- (b).....	68
Figura 23: Gráfico de q_e versus C_e dos nanoadsorventes MFH-m (a) e MFH-n (b) utilizados na determinação de $Q_{máx}$	71
Figura 24: Efeito de íons comuns na porcentagem de remoção de Cr(VI) pelos nanoadsorventes magnéticos MFH-m (a) e MFH-n (b). Cada teste de seletividade foi realizado com solução de Cr(VI) e do íon competidor ambos na concentração de 50 mg/L.	73
Figura 25: Gráficos de <i>van't Hoff</i> referente ao processo de adsorção de Cr(VI) pelos nanoadsorventes MFH-m (a) e MFH-n (b).	75
Figura 26: Curvas isostéricas em diferentes condições de quantidade de Cr(VI) adsorvido para as amostras MFH-m (a) e MFH-n (b).	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Fatores de correção das unidades de medida da constante de <i>Langmuir</i>	33
Tabela 2: Resultados da caracterização química das amostras investigadas.	59
Tabela 3: Valores das concentrações dos sítios superficiais (C_T), de saturação da densidade de carga superficial (σ_0^{sat}) e número de sítios ativos.	61
Tabela 4: Resultados de área superficial.	62
Tabela 5: Resultados da caracterização magnética dos nanoadsorventes elaborados.	62
Tabela 6: Energias de ligação e composição percentual das espécies químicas de interesse, obtidas a partir do ajuste dos espectros de XPS.	67
Tabela 7: Parâmetros obtidos pelas isotermas de <i>Langmuir</i> e <i>Freundlich</i>	69
Tabela 8: Comparação da capacidade máxima de adsorção de nanoadsorventes na adsorção de Cr(VI).	72
Tabela 9: Parâmetros termodinâmicos obtidos a partir dos dados da isoterma de <i>Freundlich</i> no processo de adsorção de Cr(VI).	76
Tabela 10: Resultados dos cálculos do calor isostérico de adsorção.	79

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A : moléculas de soluto livres na adsorção

AB : sítios superficiais ocupados

A_T : área total das nanopartículas

a : parâmetro da rede cristalina

B : sítios superficiais vagos no adsorvente

C : constante de integração

C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio

C_0 : concentração inicial de Cr(VI)

C_T : concentração total dos sítios superficiais

D : diâmetro médio das partículas

DRX: difração de raios X

d : distância interplanar

EDL: dupla camada elétrica

EP₁: primeiro ponto de equivalência

EP₂: segundo ponto de equivalência

EP₃: terceiro ponto de equivalência

EPAM: erro percentual absoluto médio

e : espessura da camada superficial

FT-IR: espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

F : constante de *Faraday*

H : módulo do campo magnético aplicado

hkl : índices de Miller

K : constante associada à forma geométrica da partícula

K_c : constante de equilíbrio termodinâmica

K_F : constante de *Freundlich*

K_L : constante de *Langmuir*

M : magnetização

M_s : magnetização de saturação

$M_{adsorvente}$: peso molecular do adsorvente

MFH-m: nanoadsorvente magnético sintetizado com metilamina

MFH-n: nanoadsorvente magnético sintetizado com hidróxido de sódio

MPC: método Potenciométrico- Condutimétrico

m : massa dos nanoadsorventes

N : número de medidas

Nd-Fe-B: neodímio, ferro e boro

n : número inteiro que representa a ordem de difração; fator de heterogeneidade

n_{core} ; n_{shell} : número de íons metálicos por malha do núcleo e da superfície

N_s : número de sítios ativos

PCN: ponto de carga nula

pK_1 ; pK_2 : constante termodinâmica

Q: quociente de equilíbrio

$Q_{máx}$: capacidade máxima de adsorção do nanoadsorvente

q_e : quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio

q_{cal} : capacidade de adsorção calculada no equilíbrio

q_{exp} : capacidade de adsorção experimental no equilíbrio

R : constante universal dos gases

R^2 : coeficiente de correlação

RT : energia térmica molar

r : raio da partícula

SQAM: separação química assistida magneticamente

S_{BET} : área superficial dos nanoadsorventes

T : temperatura

V : volume molar; volume da dispersão; volume da solução

XPS: espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

β : largura a meia altura do pico de difração mais intenso

ΔG : variação da energia livre de Gibbs

ΔG° : variação da energia livre de Gibbs padrão

ΔH° : variação da entalpia padrão

ΔH_x : calor isostérico de adsorção

ΔS° : variação da entropia padrão

θ : ângulo de difração

λ : comprimento de onda

ρ : densidade da água

σ_0 : densidade de carga superficial

σ_0^{sat} : valor de saturação da densidade superficial de carga

ϕ : fração volumétrica da partícula

ϕ_{core} ; ϕ_{shell} : fração volumétrica do núcleo e da superfície

χ : susceptibilidade magnética

Sumário

RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xii
INTRODUÇÃO	17
OBJETIVOS	22
CAPÍTULO 1- REVISÃO DA LITERATURA	23
1.1 Nanoadsorventes Magnéticos	23
1.2 Influência do pH do meio no processo de adsorção	26
1.3 Isotermas de Adsorção	28
1.3.1 Influência da Temperatura nos Processos de Adsorção	29
1.3.2 Constante de Equilíbrio Calculada a partir da Constante de <i>Langmuir</i>	32
1.3.3 Constante de Equilíbrio Calculada a partir da Constante de <i>Freundlich</i>	33
1.3.4 Calor Isostérico de Adsorção	34
1.4 Influência de Íons Comuns no Processo de Adsorção	35
CAPÍTULO 2- MATERIAIS E MÉTODOS	35
2.1 Reagentes e Soluções	37
2.2 Síntese das Nanopartículas	39
2.3 Caracterizações Físico-Químicas	42
2.3.1 Difração de Raios X	42
2.3.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)	44
2.3.3 Dosagem Química das Amostras	44
2.3.4 Determinação da Densidade de Carga Superficial	46
2.3.5 Determinação da Área Superficial pelo Método BET	48
2.3.6 Caracterização Magnética	49
2.3.7 Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	49
2.4 Bateria de Testes	51
2.4.1 Influência da Concentração Inicial de Cr(VI)	51
2.4.2 Determinação da Capacidade Máxima de Adsorção ($Q_{máx}$) e do Erro Percentual Absoluto Médio (EPAM)	53

2.4.3 Influência de Íons Competidores	54
2.4.4 Parâmetros Termodinâmicos	55
CAPÍTULO 3- RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
3.1 Resultados das Caracterizações Físico-Químicas	57
3.2 Resultados das Baterias de Testes.....	67
3.2.1 Íons Competidores	72
3.2.2 Parâmetros Termodinâmicos.....	74
CONCLUSÃO E FUTURAS PROPOSTAS	82
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84

INTRODUÇÃO

A Ciência dos Materiais estuda a relação entre a estrutura e as propriedades elétricas, mecânicas, ópticas, magnéticas e térmicas dos materiais, bem como seu comportamento a nível macroscópico. A estrutura está relacionada com o arranjo e a forma em que as moléculas, átomos ou íons de um dado material estão dispostos internamente. As propriedades dependem não somente do arranjo geométrico e da disposição mas também das interações existentes entre os átomos e moléculas dos materiais. Os avanços tecnológicos estão intimamente ligados, dependem da Ciência dos Materiais e estão presentes em diversos campos, como na medicina, em setores eletrônicos, indústrias farmacêuticas e mecânicas (SUTHERLAND, 2012). Os materiais estão presentes desde os primórdios das civilizações e foram de grande importância no desenvolvimento e evolução da melhoria da vida humana, e cada vez mais auxiliam em aplicações para o melhoramento da qualidade das inovações tecnológicas.

Os materiais nanoestruturados apresentam em sua estrutura composição atômica numa ordem de escala nanométrica (10^{-9} m). Eles se diferenciam dos demais materiais macroscópicos por possuírem propriedades físicas (relacionadas às características mecânica, elétrica, térmica, magnética e ótica) e químicas (como efeito de superfície, geometria e reatividade química) distintas e particulares (TJONG; CHEN, 2004) (CALLISTER; RETHWISCH, 2009) (RAY, 2010). Atualmente os materiais nanoestruturados tem ganhado uma enorme aplicabilidade em técnicas do controle da poluição da água, visando a prevenção e o melhoramento da qualidade ambiental (SUTHERLAND, 2012).

O uso intensivo e inapropriado dos recursos hídricos tanto pela atividade humana doméstica quanto pela atividade industrial tem se tornado um problema cada vez mais grave, principalmente pelo crescente aumento da poluição. As indústrias que lidam com galvanoplastia, curtimento de couro, produção de corantes e pigmentos, acabamento de metais (VASUDEVAN; LAKSHMI; SOZHAN, 2011) (WANG; LO, 2009) geram efluentes líquidos com composição química complexa (ALTURKMANI, 2013) contaminados por metais pesados, compostos orgânicos e inorgânicos. Os metais pesados geram impactos ambientais significativos pois não são compatíveis aos tratamentos biológicos de efluentes existentes e são substâncias consideradas não biodegradáveis (NAIYA; BHATTACHARYA; DAS, 2009). Entre

os metais que mais causam problemas para o ambiente e para a saúde humana se destacam cromo, cádmio, cobre, zinco, mercúrio e níquel por estarem associados à toxicidade e à poluição (BANERJEE; CHEN, 2007), e por se apresentarem em diferentes espécies no ambiente (HUANG et al., 2016).

O cromo é encontrado na natureza em dois estados de oxidação: trivalente (III) e hexavalente (VI). O Cr(III) por desempenhar um papel no metabolismo da glicose é essencial à saúde humana (JIANG et al., 2013a), porém em ambientes oxidantes mesmo a uma taxa lenta o Cr(III) pode ser convertido em Cr(VI) (CHOWDHURY; YANFUL, 2010). Já o Cr(VI) devido a sua alta solubilidade em água, é um elemento tóxico e cancerígeno capaz de permear membranas biológicas causando danos na estrutura do DNA (QUIEVRYN; MESSER; ZHITKOVICH, 2002) (LORENA et al., 2017). Devido ao seu alto impacto ambiental, o cromo é um dos metais mais investigados na literatura, e sua remoção dos efluentes residuais tem ganhado destaque na área de proteção ambiental (YU et al., 2013). No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) por meio da Resolução 430/2011, que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, e estabelece que as concentrações máximas permitidas de cromo em efluentes são de 1,0 mg/L de Cr(III) e 0,1 mg/L de Cr(VI), e que antes do lançamento em corpos receptores os efluentes deverão ser tratados (CONAMA, 2011).

Nos últimos anos inúmeras tecnologias foram desenvolvidas com o objetivo de remover Cr(VI) de efluentes residuais (LAZARIDIS; BAKOYANNAKIS; DELIYANNI, 2005), entre as quais se destacam métodos como precipitação química, redução eletroquímica, troca iônica, extração de solventes, osmose reversa e adsorção (LIU; CHEN; YONGMEI, 2013).

A adsorção é um dos métodos mais empregados pelas indústrias no tratamento de águas residuais visando à redução de níveis de compostos tóxicos nocivos ao meio ambiente (TAGHIZADEH; HASSANPOUR, 2017). Essa estratégia apresenta inúmeras vantagens ao ser comparada aos outros métodos, onde as principais são: o baixo custo do processo, a facilidade de operação e a alta eficiência energética (DAWOOD; SEN, 2012). O processo de adsorção consiste na interação do adsorvato (metal) com a superfície do adsorvente (material empregado na remoção do metal), em que ao final do processo o adsorvente ao se separar da solução é capaz de levar consigo o adsorvato.

O carvão ativado é um dos adsorventes mais utilizados no processo de adsorção, porém seu custo elevado tem instigado muitos pesquisadores a adotarem o uso de adsorventes alternativos que se enquadram em condições de custo-eficácia (BABEL, 2003). Nesse contexto, as nanotecnologias aplicadas à adsorção, como os nanoadsorventes magnéticos, vêm atraindo crescente interesse, por apresentarem propriedades peculiares (HUANG; CHEN, 2009), e por serem consideradas um dos avanços mais importantes na ciência, as quais se utilizam de técnicas objetivando a manipulação de materiais e sistemas numa escala nanométrica (AMIN; KHODABAKHSHI, 2010). Por estarem confinados à escala nanométrica e por permitirem a separação magnética, os nanoadsorventes magnéticos apresentam um excelente desempenho na remoção de metais pesados de efluentes industriais (HAO; MAN; HU, 2010).

Os nanoadsorventes magnéticos apresentam sítios ativos que possuem grande afinidade pelo adsorvato e, devido a suas elevadas área superficiais e magnetização de saturação (THINH et al., 2013) permitem contornar problemas associados à lenta separação dos adsorventes em grandes volumes de solução (HAO; MAN; HU, 2010) com o uso da técnica de Separação Química Assistida Magneticamente (SQAM). Essa técnica vem sendo combinada em processos de adsorção na remediação de águas residuais, pois permite uma separação rápida e sem geração de resíduos secundários (REDDY; LEE, 2013). Essa metodologia apresenta uma alta eficiência, pois permite que ao final do processo adsorvativo os nanoadsorventes juntamente com o metal poluente possam ser acumulados e separados por meio de um campo magnético externo, empregando-se um ímã permanente ou um eletroímã.

Nesse contexto, os nanoadsorventes magnéticos, principalmente os que são elaborados à base de magnetita, têm sido empregados em estudos de adsorção, por mostrarem ser tecnologias de baixo custo, de fácil separação e recuperação e que não geram impactos ambientais (JIANG et al., 2013a). Contudo, na presença de oxigênio, tanto aquoso quanto atmosférico, a magnetita sintética sofre oxidação formando maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ou até mesmo hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (REBODOS; VIKESLAND, 2010). Esse processo oxidativo implica uma redução significativa da magnetização de saturação do nanoadsorvente e, portanto da eficiência de remoção no processo de SQAM.

Uma alternativa inovadora para contornar esse problema é a utilização de nanoadsorventes magnéticos do tipo *core-shell*, em que o núcleo é composto por uma ferrita

com elevada magnetização de saturação ou elevada susceptibilidade magnética, recoberto por uma fina camada de maghemita, que é capaz não somente de proteger o nanoadsorvente contra dissolução em meio ácido, mas também de gerar carga elétrica ao nanoadsorvente aumentando sua afinidade pelos poluentes (BRITO, 2016) (OLIVEIRA, 2016).

A natureza e as características físico-químicas do adsorvente como porosidade, densidade, área superficial e grupos funcionais superficiais são fatores fundamentais que exercem influência direta na capacidade e na taxa de adsorção (REDDY; LEE, 2013). Porém outros fatores relacionados à natureza do adsorvato e o meio em que se encontra, tais como a temperatura e a presença de íons competidores que afetam o processo, têm ganhado destaque nos últimos anos, pois os mesmos podem gerar intervenções na remoção de metais pesados de águas residuais reais.

As características físico-químicas de um efluente industrial, como a composição, coloração, quantidade de matéria orgânica, pH e a temperatura variam de acordo com cada tipo de indústria que o gera. Além de compostos orgânicos e inorgânicos, os efluentes industriais têm em sua composição alguns outros materiais tais como íons de metais pesados que devem ser levados em consideração durante os estudos e aplicações de técnicas no processo de despoluição dos efluentes. A presença de íons que coexistem e que competem com o Cr(VI) podem não somente alterar a estrutura dos adsorventes como também inviabilizar o processo de adsorção.

A temperatura de um efluente é um parâmetro de grande importância que deve ser rigorosamente monitorado, pois além de interferir na taxa de reações químicas, também gera efeito na vida aquática, reduzindo os níveis de oxigênio presente. A Resolução 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) dispõe que a temperatura de lançamento do efluente, para qualquer fonte poluidora, deverá ser inferior à 40°C (CONAMA, 2011). Porém, muitas indústrias não se atentam à maneira correta de descarte dos efluentes, impactando os processos de tratamento de águas residuais industriais ao lançarem os efluentes em temperaturas elevadas, arbitrárias às exigidas pelos órgãos fiscalizadores que estabelecem uma temperatura específica de descarte em corpos receptores (QASAIMAH; ALSHARIE; MASOUD, 2015). O efeito da temperatura em processos de tratamento de águas residuais ainda é um tema pouco abordado na literatura (AHSAN et al., 2005), principalmente nos processos de adsorção que utilizam adsorventes de baixo custo.

Nesse contexto, o presente trabalho propõe um estudo detalhado dos parâmetros termodinâmicos envolvidos no processo de adsorção de Cr(VI), bem como o estudo da influência de íons competidores coexistentes e seus impactos na capacidade de adsorção simulando um efluente industrial real. Serão utilizados nanoadsorventes à base de nanopartículas magnéticas do tipo *core-shell* com núcleo de ferrita de cobalto e superfície de maghemita ($\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Para isso, esta dissertação está subdividida em quatro seções principais, como descrito a seguir.

No Capítulo 1 será discutido um breve histórico sobre a estrutura, composição e aplicação dos nanoadsorventes magnéticos, a questão dos efluentes industriais bem como a influência do pH, parâmetros termodinâmicos associados à temperatura do meio e a presença de íons comuns como agentes influenciadores no processo de adsorção de Cr(VI).

No capítulo 2 serão apresentados os materiais e métodos empregados na síntese e na caracterização físico-química dos nanoadsorventes, e toda a bateria de testes aplicada para investigar os parâmetros termodinâmicos e o estudo da influência dos íons competidores no processo de adsorção de Cr(VI) de efluentes reais simulados.

No Capítulo 3 serão apresentados os resultados dos estudos realizados e a discussão das metodologias envolvidas.

Por fim serão apresentadas as conclusões deste trabalho e futuras propostas.

OBJETIVOS

Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é realizar o estudo detalhado dos parâmetros termodinâmicos envolvidos no processo de adsorção de Cr(VI) de efluentes por nanoadsorventes magnéticos do tipo $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, bem como o estudo da influência de íons competidores coexistentes e seus impactos na capacidade de adsorção.

Objetivos específicos

- Sintetizar nanoadsorventes magnéticos core-shell do tipo $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ com tamanhos médios distintos pelo método de coprecipitação química em meio alcalino;
- Realizar a caracterização físico-química dos nanoadsorventes magnéticos elaborados e analisar sua estrutura com relação ao tamanho médio, área superficial; carga superficial e suas propriedades magnéticas;
- Avaliar a funcionalidade de remoção de Cr(VI) dos nanoadsorventes magnéticos por meio de análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier;
- Investigar a capacidade de adsorção dos nanomateriais elaborados aplicando-se os modelos de *Langmuir* e *Freundlich*;
- Investigar a influência de íons competidores durante o processo de adsorção de Cr(VI) simulando um efluente industrial;
- Determinar os parâmetros termodinâmicos como a variação da energia livre de Gibbs (ΔG°), variação de entropia (ΔS°) e a variação da entalpia (ΔH°) envolvidos no processo de adsorção;
- Determinar o calor isostérico característico envolvido no processo de adsorção de Cr(VI) pelos nanomateriais produzidos.

CAPÍTULO 1- REVISÃO DA LITERATURA

1.1 Nanoadsorventes Magnéticos

A contaminação dos corpos hídricos por metais pesados, tem como principal agente causador o descarte inadequado de efluentes residuais industriais. Os efluentes industriais são compostos por águas residuais provenientes de atividades industriais, e suas características e composição variam de acordo com cada tipo de processo. A disposição dos efluentes em corpos receptores sem tratamento prévio provoca alteração das moléculas biológicas, potencializando o aumento da poluição e da toxicidade (THINH et al., 2013).

No geral, as águas residuais são compostas por matéria orgânica (detergentes, óleos, graxas) e inorgânica (ácidos, hidróxidos, óxidos, sais e metais). A matéria orgânica ao ser biodegradada reduz os níveis de oxigênio, causando efeitos deletérios na vida aquática (MULEY; KARANJKAR; MASKE, 2007). A presença de matéria inorgânica e metais pesados como o Cr(VI) nos ambientes aquáticos inviabiliza os processos biológicos prejudicando a qualidade da água, reduzindo sua capacidade de autodepuração, o que torna os processos biológicos de tratamento inviáveis na descontaminação dos efluentes, devido sua alta solubilidade (BARAKAT, 2011).

Nos últimos anos, várias tecnologias tem sido desenvolvidas visando remover os poluentes dos efluentes industriais, garantindo condições e padrões adequados para a disposição final em corpos receptores (ASLAN, 2016). A adsorção é um dos processos físico-químicos mais utilizados na remediação dos efluentes. O processo envolve uma fase sólida (adsorvente) e uma fase líquida contendo a espécie a ser adsorvida (adsorvato) (LYUBCHIK et al., 2011), e é dependente das características tanto dos adsorventes, quanto da natureza do adsorvato e o meio em que ele se encontra.

O uso e a aplicação dos nanoadsorventes magnéticos em processos de adsorção para a remoção de Cr(VI) de efluentes industriais tem ganhado considerável destaque devido suas propriedades físicas e químicas únicas e promissoras (LUTHER et al., 2013).

A nanotecnologia é um ramo da tecnologia que faz uso de materiais com propriedades em escala nanométrica e vem ganhando cada vez mais destaque por suas inúmeras aplicações, beneficiando diversos setores, tais como, biotecnológico, médico-hospitalar e

agrícola (GYLES, 2012). Ciências nanotecnológicas também vêm ganhando espaço devido ao impacto significativo em aplicações para a melhoria da preservação do meio ambiente (KARN et al., 2003). Os nanomateriais são estruturas constituídas por partículas de tamanhos médios característicos com propriedades químicas e físicas distintas. Dentre a gama de nanomateriais, o uso de nanoadsorventes magnéticos na remoção de metais pesados como o Cr(VI) de efluentes residuais tem se tornado uma técnica vantajosa e promissora em processos de adsorção, por apresentarem propriedades mecânicas, ópticas, elétricas e magnéticas que auxiliam e maximizam a eficiência do processo (HAO; MAN; HU, 2010).

Os nanoadsorventes magnéticos do tipo *core-shell* ($\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) vêm sendo utilizados como uma estratégia inovadora na obtenção de nanomateriais magnéticos pois apresentam vantagens características que estão relacionadas ao seu tamanho, forma e composições variáveis permitindo a estabilidade dos nanoadsorventes (SONG; ZHANG, 2012). A estrutura das nanopartículas *core-shell* é composta por um núcleo (*core*) de ferrita de cobalto do tipo espinélio recoberto por uma superfície (*shell*) de maghemita (Figura 1). A fina camada superficial de maghemita das nanopartículas, além de gerar alta carga superficial, protege o nanomaterial contra ataques em meios fortemente ácidos ($\text{pH} < 2$), impedindo sua dissolução. Para a aplicação em processos de adsorção os nanoadsorventes do tipo *core-shell* são vantajosos em diversos aspectos, entre eles por apresentar um *core* de alta magnetização de saturação e/ou alta susceptibilidade magnética.

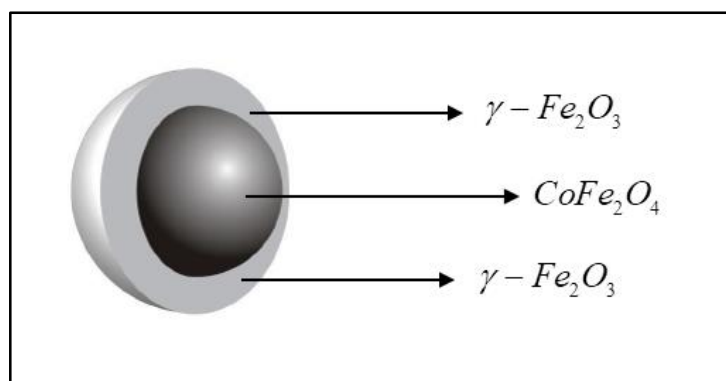


Figura 1: Representação da estrutura da nanopartícula de acordo com o modelo *core-shell*: um núcleo de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) recoberto por uma superfície de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

O uso de nanopartículas à base de ferrita com estrutura do tipo espinélio tem sido bastante investigado como adsorventes para a remoção de Cr(VI) de águas residuais (HU; LO; CHEN, 2007a), e suas propriedades são fundamentais na compreensão dos nanomateriais magnéticos. As ferritas do tipo espinélio possuem a fórmula química MFe_2O_4 (onde M é um metal de transição divalente: Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) e se cristalizam em estrutura cúbica (MOUNKACHI; HAMEDOUN; BENYOUSSEF, 2017). Suas células unitárias contêm 32 átomos de oxigênio, 16 cátions ocupando os locais octaédricos e 8 cátions ocupando os sítios tetraédricos (EL MOUSSAOUI et al., 2016) (Figura 2). A estrutura cúbica das ferritas de cobalto do tipo espinélio são originadas devido às interações de troca entre os íons metálicos magnéticos do Co^{2+} nos sítios tetraédricos e os íons magnéticos do Fe^{3+} nos locais octaédricos (LIU; LIU; WANG, 2015). Essa distribuição dos cátions nos locais octaédricos e tetraédricos geram uma diferença nos momentos magnéticos resultando em nanomateriais magneticamente rígidos com alta magnetização de saturação.

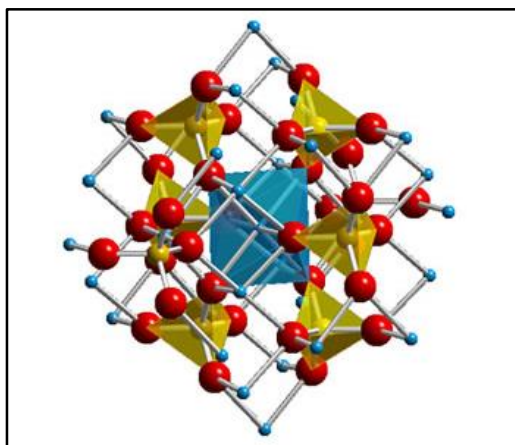


Figura 2: Estrutura cristalina de uma ferrita do tipo espinélio. Retirado de: <http://www.e-agps.info/angelus/cap18/espinelio.htm> Acesso em: 12/12/2017

A magnetita sintética pode facilmente ser oxidada devido à presença do ferro divalente na rede cristalina (Fe^{2+}) (REBODOS; VIKESLAND, 2010). Dessa forma ao entrar em contato com o oxigênio atmosférico, ou com o oxigênio dissolvido em água ou até mesmo com poluentes oxidantes, a magnetita se oxida em maghemita ($\gamma-Fe_2O_3$) e hematita ($\alpha-Fe_2O_3$). Esse processo oxidativo, resultando na conversão da magnetita em maghemita afeta a magnetização das partículas (REBODOS; VIKESLAND, 2010). Os óxidos de ferro da maghemita além de apresentarem grande afinidade pelo Cr(VI), possuem ordenamentos ferrimagnéticos

(TOMBÁ CZ et al., 2015) (TANG et al., 2003) que permitem sua magnetização espontânea mesmo sob temperatura ambiente. Suas nanoestruturas podem ser facilmente magnetizadas fornecendo uma excelente resposta aos campos magnéticos aplicados externamente (CORTÉS-LLANOS et al., 2017).

A magnetização está associada ao tamanho médio das nanopartículas, onde o momento magnético é proporcional ao volume das nanopartículas (FULMER; RAJA; MANTHIRAM, 2001). A técnica de Separação Química Assistida Magneticamente, que tem por objetivo a separação de nanopartículas magnéticas de soluções após o processo de adsorção por meio de um campo magnético externo aplicado, vem se tornando cada vez mais um método eficiente e promissor na separação de metais pesados de efluentes residuais, pois evita a geração de resíduos secundários e dispensa o uso de equipamentos complexos associados às desvantagens econômicas.

Por possuírem grande área superficial, ou seja, uma grande razão área superficial/volume e um grande número de sítios ativos (LIU; CHEN; YONGMEI, 2013), os nanoadsorventes magnéticos são considerados excelentes adsorventes, e são cada vez mais empregados em processos de adsorção pela alta eficiência em remover uma grande quantidade de poluentes em um curto período de tempo, devido ao equilíbrio de adsorção ser rapidamente atingido (NASSAR, 2010).

Outras características estão atribuídas ao processo de adsorção, como a natureza do adsorvato e o meio em que o mesmo se encontra. Essas características estão diretamente relacionadas à temperatura que por conseguinte envolve parâmetros termodinâmicos, ao pH do meio e o tipo e composição do efluente.

1.2 Influência do pH do meio no processo de adsorção

O pH é um dos principais fatores influenciadores na capacidade de adsorção de Cr(VI) de efluentes residuais, pois o mesmo exerce influência significativa na especiação do Cr(VI) (LI et al., 2009) podendo alterar algumas características do adsorvente. Nos nanoadsorventes magnéticos a variação do pH pode ocasionar a dissociação de grupos funcionais importantes presentes nos sítios ativos, prejudicando o processo de adsorção (MALL; SRIVASTAVA; AGARWAL, 2006), bem como alterar o seu grau de ionização (BABEL; KURNIAWAN, 2004). O pH também determina a carga superficial dos sítios ativos dos adsorventes tornando-as

carregadas positiva e negativamente, ou eletricamente nulas (PCN- ponto de carga nula) alterando suas interações eletrostáticas com o adsorvato.

Segundo (TOLEDO et al., 2005) o balanço entre as cargas tanto dos nanoadsorventes quanto do adsorvato devem ser opostas, para que não haja repulsão eletrostática entre as cargas durante o processo adsorptivo. Para valores de $\text{pH} < \text{PCN}$ a superfície se torna positivamente carregada, enquanto que valores de $\text{pH} > \text{PCN}$ a carga superficial é negativa. Cargas superficiais positivas favorecem a adsorção de ânions, enquanto que as cargas negativas beneficiam a adsorção de cátions (APPEL et al., 2003). Os valores de PCN para os nanoadsorventes magnéticos variam em torno de 7,0 (CAMPOS et. al., 2013) (CAMPOS et al., 2017). Outro fator importante quanto ao processo de adsorção está relacionado com as formas de especiação do Cr(VI) em função dos valores de pH e da concentração da solução.

De acordo com a Figura 3, em soluções de baixo pH somente as espécies de ácido crômico (H_2CrO_4) prevalecem. As espécies de dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) são encontradas em baixos valores de pH e em concentrações acima de 1 g/L, enquanto que o hidrogeno - cromato (HCrO_4^-) ocorre em pH baixo e em concentrações baixas, menores que 1 g/L. Em pH elevado a espécie cromato (CrO_4^{2-}) é predominante (BENHAMMOU et al., 2007)(KUSHWAHA; SREEDHAR; SUDHAKAR, 2012).

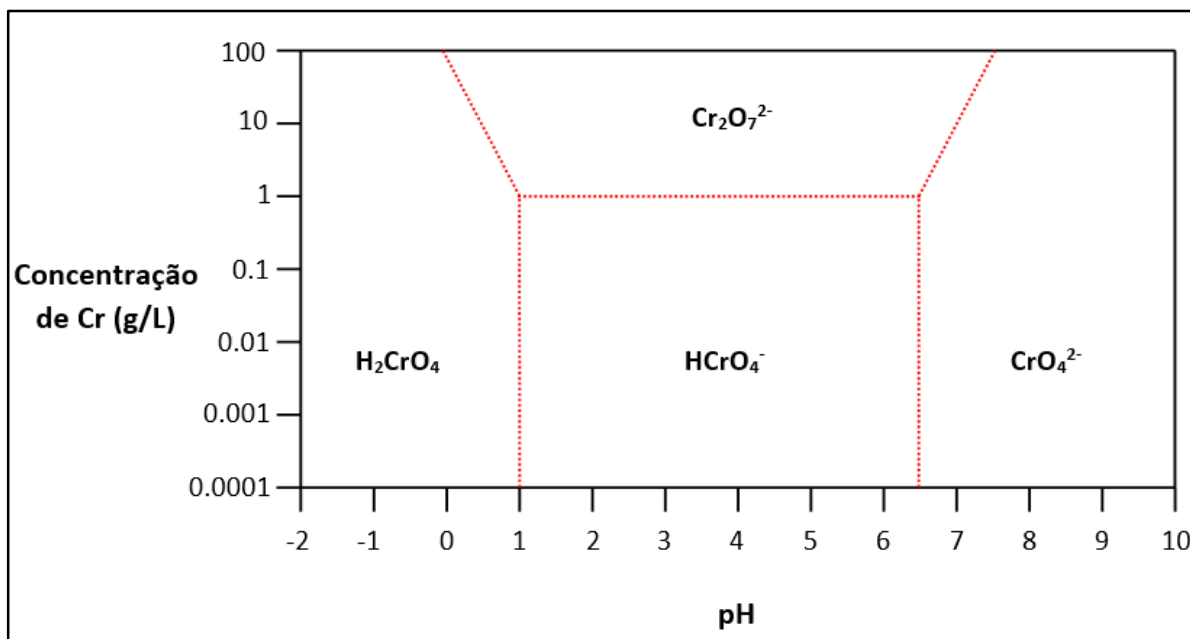


Figura 3: Diagrama de especiação do Cr(VI) em diferentes concentrações e pHs.

1.3 Isotermas de Adsorção

Quando o processo de adsorção atinge o equilíbrio, a concentração da fase fluida do soluto (C_e) se torna constante, e a capacidade adsortiva do adsorvente pode ser determinada. Essas relações de equilíbrio são descritas pelas isotermas de adsorção, e oferecem informações relevantes sobre o processo e o desempenho da adsorção (SAMARGHANDI et al., 2009). As isotermas mais comumente empregadas no ajuste dos dados são as de *Langmuir* e *Freundlich*.

A isoterma de *Langmuir* descreve a adsorção de uma superfície uniforme e homogênea, ou seja, à medida que as moléculas são adsorvidas ocorre a formação de uma monocamada recobrando a superfície do adsorvente. O modelo assume que a adsorção é constante e ocorre em sítios ativos específicos de mesma energia. Os mesmos são ocupados somente por uma única molécula do adsorvato, não havendo interação com as moléculas do soluto.

A equação 1 que descreve o modelo de *Langmuir* é dada por:

$$q_e = \frac{K_L Q_{m\acute{a}x} C_e}{1 + K_L C_e}, \quad \text{eq. 01}$$

em que q_e é a quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg/g), K_L é a constante de *Langmuir* (L/mg) e está relacionada a energia de ligação, $Q_{m\acute{a}x}$ é a capacidade máxima de adsorção (mg/g) e C_e a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L).

A isoterma de *Freundlich* é um modelo empírico que descreve dados e características de adsorção em que a superfície do adsorvente é heterogênea. Nesse modelo a adsorção ocorre em multicamadas e não há um limite de saturação (TRAN; YOU; CHAO, 2016) caracterizando uma adsorção física. Os sítios de adsorção não possuem a mesma energia de interação, e o adsorvato interage com o adsorvente eletrostaticamente por intermédio das forças de *van der Waals* (NASCIMENTO et al., 2014). A equação 2 expressa a isoterma de *Freundlich*:

$$q_e = K_F C_e^{1/n}, \quad \text{eq. 02}$$

onde K_F é a constante de *Freundlich* (mg/g) e n é um parâmetro empírico que representa o fator de heterogeneidade do adsorvente. Se $n < 1$ a adsorção é considerada fraca. Para $n = 1$ a adsorção é linear. A adsorção é favorável quando $1 < n < 10$ (SAMARGHANDI et al., 2009).

As formas linearizadas das isotermas, tanto de *Freundlich* quanto de *Langmuir*, são comumente aplicadas na determinação dos valores de K_L , $Q_{máx}$ e K_F , porém as transformações das equações não-lineares em modelos linearizados acarretam numa mudança significativa dos valores de erro (HO, 2004) e geram desvios sistemáticos das isotermas utilizadas (LINHARES et al., 2008). O fato pode ser evidenciado ao analisar e comparar os valores de erro e o coeficiente de correlação (R^2), indicando que o método não-linear é mais eficaz na determinação dos parâmetros das isotermas (HONG et al., 2009).

1.3.1 Influência da Temperatura nos Processos de Adsorção

A temperatura é um fator diretamente influenciador no processo de adsorção. Como a maioria dos efluentes residuais não são encontrados sob temperatura ambiente, logo deve-se levar em consideração as variações térmicas do sistema envolvidas e seus impactos nos processos adsorptivos. O aumento da temperatura do efluente líquido em que o adsorvato se encontra pode levar ao deslocamento do equilíbrio da adsorção, bem como ocasionar um aumento na difusão das espécies químicas na superfície ou no interior do adsorvente. De acordo com (LIU, 2009) *apud* (LANGMUIR, 1918), o processo de adsorção pode ser descrito de acordo com a equação 3:



em que A representa as moléculas de soluto livres na adsorção, B são os sítios superficiais vagos no adsorvente e AB são os sítios ocupados.

Uma vez que a temperatura envolve transformações químicas e físicas com significativas variações energéticas, quando o fenômeno de adsorção atinge o equilíbrio é possível estimar e determinar os parâmetros termodinâmicos envolvidos no processo e delinear sua viabilidade (TRAN; YOU; CHAO, 2016).

A variação de energia livre de uma transformação química pode ser calculada pela expressão:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q, \quad \text{eq. 04}$$

em que ΔG° é a variação da energia livre de Gibbs padrão, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura (em kelvin) e Q é o quociente de equilíbrio.

Quando o sistema atinge o equilíbrio, ou seja, quando $\Delta G = 0$; o valor do quociente de equilíbrio torna-se igual ao da constante termodinâmica de equilíbrio $Q = K_c$. Dessa forma e somente neste caso, a variação da energia livre de Gibbs (ΔG°) pode ser calculada (LIU, 2009) a partir da equação 5:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c. \quad \text{eq. 05}$$

A determinação dos parâmetros termodinâmicos em processos adsorptivos está relacionada diretamente à constante K_c que representa a constante de equilíbrio termodinâmica. Essa constante pode ser derivada por meio das constantes de isotermas de adsorção, tais como *Langmuir*, *Freundlich*, *Brunauer- Emmett Teller*, *Dubinin- Radushkevich*, *Redlich- Peterson* (ANASTOPOULOS; KYZAS, 2016) *Frumkin*, *Flory- Huggins* entre outras, sendo as isotermas de *Langmuir* e *Freundlich* as mais comumente utilizadas.

A constante de equilíbrio termodinâmica (K_c) pode ser descrita de acordo com a equação 6 (LIU, 2009):

$$K_c = \frac{(\textit{atividade dos sítios ocupados})}{(\textit{atividade dos sítios vagos})(\textit{atividade do soluto em solução})}. \quad \text{eq. 06}$$

Em condições de baixas concentrações de adsorventes, a atividade dos sítios ocupados, vagos e do adsorvato podem ser expressas por seus respectivos valores de concentração.

A estimativa e a interpretação dos parâmetros termodinâmicos tais como a variação da energia livre de Gibbs padrão (ΔG°), variação da entalpia padrão (ΔH°) e variação da

entropia padrão (ΔS°) podem fornecer informações relevantes sobre o processo adsorptivo na remoção de poluentes, tais como a espontaneidade do processo, heterogeneidade, contribuições da entalpia e entropia envolvidas, grau de afinidade entre adsorvato e adsorvente, capacidade máxima de adsorção dos adsorventes, natureza dos tipos de mecanismos envolvidos (fisissorção ou quimissorção) e a energia envolvida no processo (DO, 1998) (EDI; ISMADJI; AYUCITRA, 2015). Após atingir um estado final de equilíbrio, os parâmetros termodinâmicos da adsorção podem ser estimados por meio de dados de equilíbrio e de isotermas.

Porém, na literatura, diversos autores negligenciam a questão da dimensionalidade das constantes extraídas dos modelos de isotermas, resultando em uma assimilação incorreta do valor da constante de equilíbrio termodinâmica (ZHOU; ZHOU, 2014). Com isso, os fatores relacionados à dimensionalidade de K_c devem ser investigados e levados em consideração, pois tanto o sinal quanto a magnitude dos parâmetros termodinâmicos (ΔG° , ΔH° e ΔS°) poderão apresentar resultados arbitrários aos reais (TRAN; YOU; CHAO, 2016).

Diversas unidades de medidas têm sido utilizadas para expressar a quantidade de adsorvato em diferentes estados. Por exemplo, mol L⁻¹, mmol L⁻¹, g L⁻¹ e mg L⁻¹ expressam a concentração na fase líquida, enquanto mmol g⁻¹ e mg g⁻¹ são utilizadas para a fase sólida. As unidades de medida de concentração apresentam uma relação direta com os valores dos parâmetros termodinâmicos, pois é a partir delas que se exprimem os valores das constantes referentes aos diferentes modelos de adsorção, que são usadas no cálculo de K_c .

Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), a constante termodinâmica de equilíbrio deve ser adimensional, pois de acordo com a equação 3 a unidade para ΔG° é J mol⁻¹, e a unidade do termo RT também é J mol⁻¹, logo K_c não possui dimensões (MILONJIC, 2007). Além disso, um dos princípios matemáticos rege que parâmetros que possuem dimensões não podem ser computados logaritmicamente (ZHOU; ZHOU, 2014).

Zhou e Zhou (2014) apresenta em um de seus trabalhos, o estudo de diversos autores que investigaram o processo de adsorção de soluções. A grande maioria apresentaram abordagens metodológicas errôneas durante o cálculo dos parâmetros termodinâmicos, e negligenciaram a forma correta da dimensionalidade da constante da isoterma aplicada, resultando em valores e interpretações dos estudos analisados totalmente distantes dos reais.

Como exemplo, no estudo de Huang e colaboradores, a unidade de medida da constante de *Langmuir* empregada no cálculo de ΔG° foi expresso em L mmol^{-1} (HUANG et al., 2007). Já no trabalho de Wisniewska et. al, a mesma constante de *Langmuir* foi expressa em $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$ (WIŚNIEWSKA; CHIBOWSKI; URBAN, 2009). Em ambos os casos, ΔG° foi calculado empregando a equação 5. Ao comparar esses dois casos Zhou e Zhou (2014) encontrou uma diferença de 1000 vezes entre as unidades L mmol^{-1} e $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$. Logo o autor questiona se as unidades da constante da isoterma empregada são adequadas para o cálculo dos parâmetros termodinâmicos, enfatizando que os leitores devem evitar erros similares. Torna-se claro, portanto, que o cálculo de K_c deve ser feito considerando-se o modelo de isoterma de adsorção empregado para descrever o processo em apreço, como discutido a seguir.

1.3.2 Constante de Equilíbrio Calculada a partir da Constante de *Langmuir*

Dependendo de como a unidade de medida da constante da isoterma empregada é apresentada, alguns procedimentos poderão ser aplicados para tornar a unidade da constante K_c adimensional e assim calcular os parâmetros termodinâmicos de forma correta. Em estudos de adsorção que envolvem a constante da isoterma de *Langmuir* (K_L), as seguintes abordagens foram propostas para tornar a unidade da constante termodinâmica (K_c) adimensional, como mostrados na Tabela 1.

Considerando que o processo de adsorção ocorre em solução, o fator de correção $55,5 \text{ mol/L}$ é obtido através da divisão de 1000 g/L por 18 g/mol (peso molar da água). Já para outros casos, alguns autores recomendam que o peso molecular do adsorvente ($M_{\text{adsorvente}}$) seja considerado. A densidade da solução (10^6) utilizada como um fator de correção foi aplicada assumindo que a densidade da água pura equivale a $1,0 \text{ mg/L}$. Porém em todas essas abordagens o tipo de adsorvente utilizado bem como a carga (se adsorventes de carga fraca, neutros ou carregados) devem ser analisados, para que o cálculo de ΔG° e posteriormente a estimativa de ΔH° e ΔS° não apresentem erros. Liu (2009) questiona o fator de correção ($55,5 \text{ mol/L}$) proposto por Milonjic (2007), e afirma que o mesmo resulta de um mal entendimento sobre o conceito de atividade química. Segundo o autor para adsorventes que possuem carga fraca ou neutra, a constante da isoterma de *Langmuir* dada em L mol^{-1} é numericamente igual a constante de equilíbrio termodinâmica (K_c). Porém para adsorventes carregados seus coeficientes de atividade são governados por interações iônicas, e seus valores variam a

medida que a concentração do adsorvente aumenta, logo, para esse caso a unidade da constante de *Langmuir* deve ser considerada.

Isso mostra que há uma discordância entre as diversas metodologias empregadas por diversos autores, e que todos os fatores que afetam o processo devem ser minuciosamente analisados e considerados, e para cada caso a forma correta da unidade da constante de equilíbrio (K_c) irá depender do estado padrão da isoterma de *Langmuir* e dos fatores relacionados ao processo de adsorção.

Tabela 1: Fatores de correção das unidades de medida da constante de *Langmuir*.

Unidade de medida da constante de <i>Langmuir</i> (K_L)	Fator de Correção	Referência
$\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1}$	$K_L \times 55,5$ (n° mols por litro de solução)	Milonjic, 2009; Zhou e Zhou (2014)
$\text{dm}^3 \text{ g}^{-1}$	$K_L \times 1000$ (1 $\text{dm}^3 = 1000$ mL ou g)	Milonjic, 2009; Zhou e Zhou (2014)
L mmol^{-1}	$K_L \times 55,5 \times 10^3$	Milonjic, 2009; Zhou e Zhou (2014)
L g^{-1}	$K_L \times M_{\text{adsorvente}} \times 55,5$	Zhou e Zhou (2014); Anastopoulos e Kyzas (2016)
L mg^{-1}	$K_L \times M_{\text{adsorvente}} \times 55,5 \times 10^3$	Zhou e Zhou (2014); Anastopoulos e Kyzas (2016)
L mg^{-1}	$K_L \times 10^6$ (densidade da solução)	Tran et. al. (2016)

1.3.3 Constante de Equilíbrio Calculada a partir da Constante de *Freundlich*

Para os estudos de adsorção que envolvem o modelo de *Freundlich*, o cálculo de ΔG° a partir da equação 5, pode ser corretamente calculado considerando a unidade adimensional da constante de equilíbrio termodinâmica (K_c) de acordo com a equação 7, como sugere (TRAN; YOU; CHAO, 2016):

$$K_c = K_F \rho \left(\frac{10^6}{\rho} \right)^{(1-1/n)}, \quad \text{eq. 07}$$

em que K_F é a constante de *Freundlich* (mg/g), ρ é a densidade da água (1,0 g/mL) e n é o fator de heterogeneidade. A equação 7 é válida para sistemas que consideram as unidades de medida da concentração na fase líquida (C_e) sendo mg/L e na fase sólida (q_e) sendo mg/g em processos de adsorção a partir de soluções aquosas.

A partir dos valores corretos de ΔG° , para ambas as isotermas (*Langmuir* e *Freundlich*) a variação da entalpia padrão (ΔH°) e a variação da entropia padrão (ΔS°) do sistema no processo de adsorção poderão ser calculadas a partir inclinação e da interceptação da curva $\ln K_c \times 1/T$ plotados a partir da equação de *van't Hoff* (equação 8).

$$\ln K_c = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \times \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R}. \quad \text{eq. 08}$$

1.3.4 Calor Isostérico de Adsorção

Um outro importante parâmetro termodinâmico que fornece informações relevantes sobre as trocas de calor no processo de adsorção é o calor isostérico de adsorção (ΔH_x), definido com a variação de entalpia padrão de adsorção para uma quantidade constante de adsorvato adsorvido (GHOSAL; GUPTA, 2015). Esse parâmetro termodinâmico é um indicador da performance do processo de separação por adsorção e da heterogeneidade da superfície.

O calor isostérico de adsorção pode ser determinado a partir da equação de *Clausius-Clapeyron*:

$$\frac{d(\ln C_e)}{dT} = -\frac{\Delta H_x}{RT^2}. \quad \text{eq. 09}$$

Para pequenas varrições de temperatura, pode-se considerar que ΔH_x independe da temperatura, de modo que a forma integrada da equação anterior pode ser expressa por:

$$\ln C_e = \frac{\Delta H_x}{R} \cdot \left(\frac{1}{T}\right) + C, \quad \text{eq. 10}$$

em que C é a constante de integração. Dessa forma, ΔH_x pode ser calculado por meio da inclinação das curvas isostéricas $\ln C_e \times 1/T$ para diferentes valores de capacidades de adsorção

(q_e). As curvas isostéricas para diferentes valores de C_e e com uma quantidade fixa de adsorvente adsorvido são obtidas a partir dos resultados das isotermas de adsorção em diferentes temperaturas.

No caso dos processos adsorptivos modelizados pela isoterma de *Langmuir*, como o processo envolve uma superfície homogênea, o valor de ΔH_x é constante, ou seja, independente de q_e (SAHA et al., 2010). Já nos processos de adsorção que se ajustam ao modelo de isoterma de *Freundlich*, o calor isostérico de adsorção varia com a quantidade de adsorvato adsorvido (ANIRUDHAN; RADHAKRISHNAN, 2008; GHOSAL; GUPTA, 2015). Essa variação está relacionada às interações adsorvente-adsorvato que se tornam menos intensas com o aumento da quantidade de adsorvato adsorvido (SAHA et al., 2010).

1.4 Influência de Íons Comuns no Processo de Adsorção

A presença de íons nas águas residuais de efluentes pode influenciar a eficiência e a taxa de adsorção dos nanoadsorventes. Levando em consideração que os efluentes reais possuem composição complexa, alguns ânions como nitratos, fosfatos, sulfatos e sulfetos provenientes de substâncias químicas envolvidas nas atividades industriais podem apresentar competitividade com o Cr(VI) (PANG et al., 2011), devido a afinidade por locais ativos dos nanoadsorventes (HU; CHEN; LO, 2005).

Os íons Mg^{2+} , NO_3^- , SO_4^{2-} , Ni^{2+} , Na^+ , Fe^{3+} , Cu^{2+} e PO_4^{3-} são comumente coexistentes com o Cr(VI) em efluentes industriais reais (HU; CHEN; LO, 2005) (WANG; LO, 2009). Os nanoadsorventes magnéticos apresentam seletividade pelo Cr(VI), porém a presença de íons coexistentes podem reduzir a capacidade de adsorção de Cr(VI) expressivamente (AMIN et al., 2010).

CAPÍTULO 2- MATERIAIS E MÉTODOS

Os métodos e as etapas adotados neste trabalho serão apresentados de acordo com a sequência dos processos mostrados no fluxograma a seguir (Figura 4):

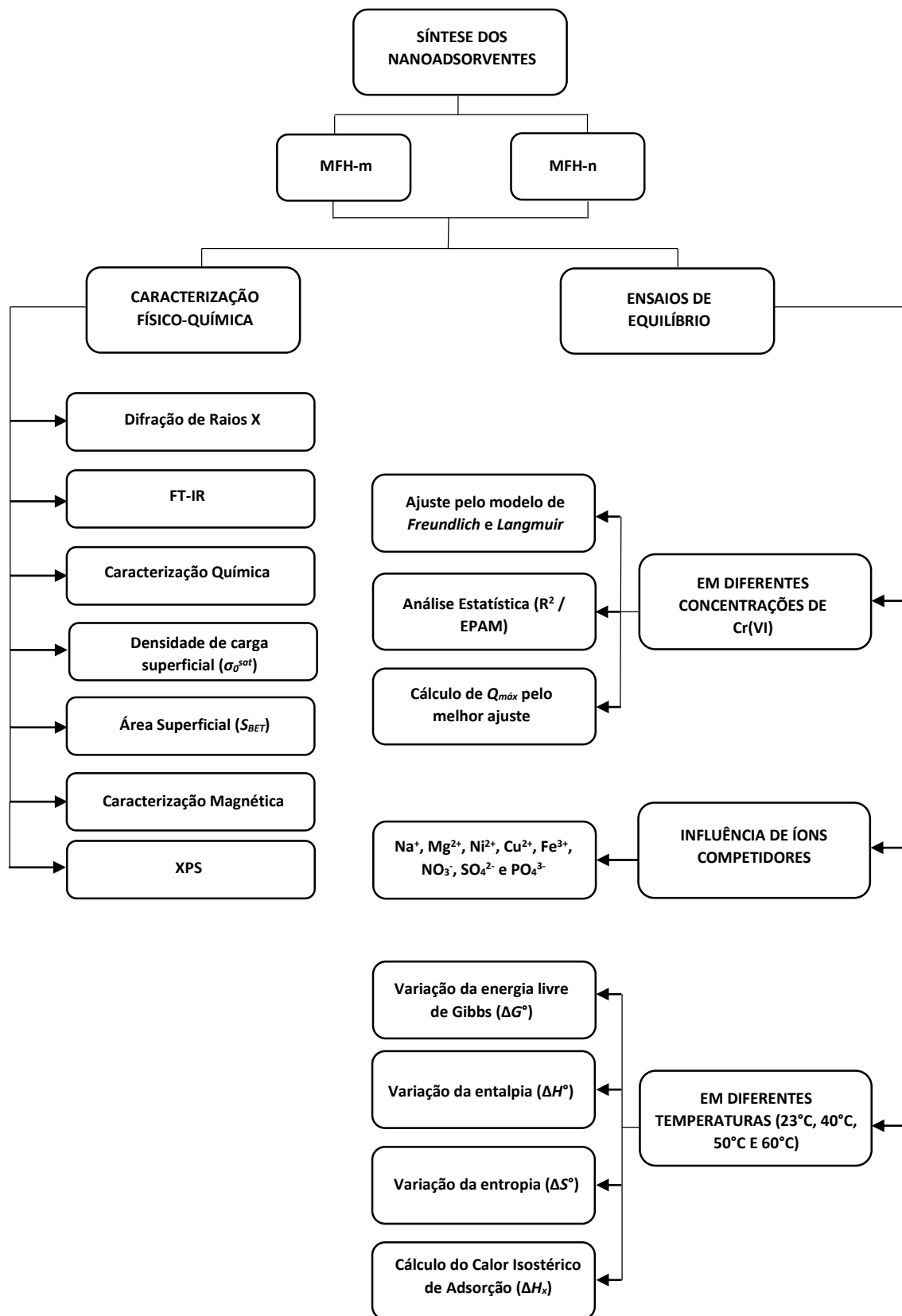


Figura 4: Fluxograma dos testes de adsorção de Cr(VI).

2.1 Reagentes e Soluções

Síntese

- Solução de hidróxido de sódio (NaOH) 2 mol/L
- Solução de cloreto de ferro (III) ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 0,5 mol/L
- Solução de nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 0,5 mol/L
- Solução de ácido clorídrico (HCl) 2 mol/L
- Solução de ácido nítrico (HNO_3) 2 mol/L
- Solução de nitrato de ferro (III) ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) 0,5 mol/L
- Metilamina a 40% (CH_3NH_2)
- Acetona P.A ($\text{CH}_3)_2\text{CO}$

As soluções foram feitas com água do Tipo 1 (obtida da purificadora Elga Modelo Option - 7BP)

FT-IR

- Brometo de Potássio (KBr)

Dosagens químicas

- Ácido clorídrico (HCl) 37% P.A.
- Solução de ácido nítrico HNO_3 2%

Titulação

- Solução de ácido nítrico (HNO_3) pH = 2
- Solução padrão de hidróxido de sódio (NaOH) 0,09955 M

Soluções feitas com água do Tipo 2 (obtida do Sistema de Osmose Reversa da marca Quimis)

Bateria de Testes

- Solução de Cromato de Potássio (K_2CrO_4) 1000 mg/L
- Solução de ácido nítrico HNO_3 0,1 mol/L pH = 2,5

Soluções feitas com água do Tipo 2 (obtida do Sistema de Osmose Reversa da marca Quimis)

Influência de íons competidores

- Solução de ácido nítrico HNO_3 0,1 mol/L pH = 2,5
- Cloreto de Magnésio ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
- Sulfato de Sódio anidro (Na_2SO_4)
- Fosfato de Sódio tribásico (Na_3PO_4)
- Sulfato de Cobre (II) ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

- Cloreto Férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
- Nitrato de Sódio (NaNO_3)
- Cloreto de Níquel (II) ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

Solução feita com água do Tipo 2 (obtida do Sistema de Osmose Reversa da marca Quimis)

2.2 Síntese das Nanopartículas

Duas amostras com tamanhos médios distintos foram sintetizadas empregando-se o método de co-precipitação hidrotermal em meio alcalino. A técnica envolve a dissolução de sais de um material solúvel que se precipita junto a uma substância de baixa solubilidade por meio de reações químicas. Esse método vem sendo bastante empregado nos últimos anos principalmente na obtenção de óxidos de ferro e ferritas de cobalto (ZHAO et al., 2007) por se tratar de uma técnica vantajosa, do qual permite a síntese de grandes quantidades de nanopartículas em baixas temperaturas, baixo custo de equipamentos bem como sua rapidez e simplicidade permitindo realizar o controle do tamanho das nanopartículas (TOURINHO; FRANCK; MASSART, 1990).

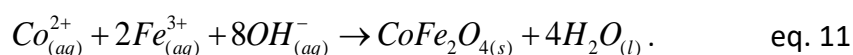
Para as sínteses das ferritas de cobalto do tipo core-shell, foram utilizadas duas bases distintas: hidróxido de sódio (NaOH) e a metilamina (CH_3NH_2). Tanto a natureza da base utilizada quanto sua concentração são parâmetros importantes que influenciam no tamanho das nanopartículas, sendo que bases mais fortes favorecem o crescimento cristalino, gerando partículas maiores; e bases mais fracas favorecem o processo de nucleação, resultando em partículas menores (AQUINO et al., 2002). Outro parâmetro importante durante a síntese está relacionado ao pH inicial da mistura de íons metálicos, o mesmo deve ser ácido para auxiliar a dissolver os metais bem como evitar a formação de hidróxidos de ferro.

No primeiro processo de síntese, para a formação da primeira amostra de nanoadsorventes, denominada MFH-n, foi adicionado em um béquer 2 L de uma solução de NaOH 2 mol/L. O béquer contendo a solução alcalina foi colocado numa placa aquecedora com agitador magnético da marca QUIMIS, onde a solução permaneceu até entrar em ebulição. Em seguida o sistema foi submetido a agitação mecânica, e a ele foi adicionado a uma taxa constante a seguinte mistura de soluções: 333 mL de $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 0,5 mol/L e 167 mL de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 0,5 mol/L numa proporção de 2:1, e 167 mL de HCl 2 mol/L (Figura 6 (a)) permanecendo sob agitação constante e ebulição por 30 minutos.

Na síntese da segunda amostra de nanoadsorventes, rotulada MFH-m, foram aquecidos até a ebulição: 1333 mL de água do Tipo 1, 167 mL de HCl 2 mol/L, 333 mL de $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 0,5 mol/L e 167 mL de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 0,5 mol/L na proporção de 2:1. Em seguida o sistema foi submetido à agitação mecânica, e a ele foi adicionado a uma taxa constante 240 mL de

solução de metilamina (CH₃NH₂) a 40%. A mistura permaneceu sob ebulição e agitação por 30 minutos (Figura 6 (b)).

A co-precipitação é a primeira etapa da síntese, e durante esse processo o Fe³⁺ por ser uma substância solúvel se precipita na forma de ferrita juntamente com o metal divalente Co²⁺ de baixa solubilidade formando pequenos sólidos estáveis. A equação 11 representa o processo de formação da ferrita durante a co-precipitação:



Durante a formação das nanopartículas a taxa de agitação mecânica pode influenciar diretamente no tamanho destas. Uma maior taxa de agitação favorece a nucleação, gerando partículas menores, já com uma menor taxa de agitação é favorecido o crescimento cristalino resultando em partículas de maiores dimensões. Após a co-precipitação, são geradas nanopartículas sólidas negativamente carregadas.

Em seguida, nos dois casos, as nanopartículas foram decantadas magneticamente até atingir temperatura ambiente (Figura 6 (c) e (d)). O sobrenadante foi retirado com o auxílio de uma bomba de vácuo. O passo seguinte foi realizar o banho com o ácido nítrico (HNO₃) 2 mol/L (Figura 6 (e)). A solução foi adicionada até cobrir as nanopartículas em repouso sobre o ímã, permanecendo por 12 horas. A função do ácido é consumir o excesso de reagentes que não reagiram e não formaram partículas, bem como neutralizar o excesso de base, consumindo partículas menores. O banho com o ácido também torna a carga superficial das partículas positivas, devido ao contrabalanceamento das partículas carregadas negativamente com os contra íons positivos.

Posteriormente um tratamento químico superficial foi realizado. As nanopartículas foram cobertas por uma solução de nitrato de ferro Fe(NO₃)₃ 0,5 mol/L (Figura 6 (f)), e a dispersão coloidal permaneceu sob fervura durante 30 minutos. Em seguida o sistema foi resfriado até a temperatura ambiente e o sobrenadante foi retirado. O papel do tratamento superficial é de enriquecer a superfície da partícula em Fe³⁺, proteger a mesma de ataques ácidos com sua camada superficial de maghemita, bem como evitar e minimizar a aglomeração das partículas impedindo a alteração de suas propriedades (MOURDIKOURDIS; LIZ-MARZÁN, 2013).

Feito o tratamento superficial, o sistema alcançou o equilíbrio de uma solução coloidal. Sucessivas lavagens com acetona foram realizadas, sempre retirando o sobrenadante após o sistema decantar magneticamente, caracterizando a etapa final do processo de síntese, a peptização, responsável pela formação do ferrofluido. Por ter propriedade hidrofóbica, a acetona retira a água das partículas e remove o excesso de contra-íons dos reagentes, garantindo a redução da força iônica (CAMPOS et al., 2013). As Figuras 5 e 6 ilustram o processo e as etapas de síntese das nanopartículas.

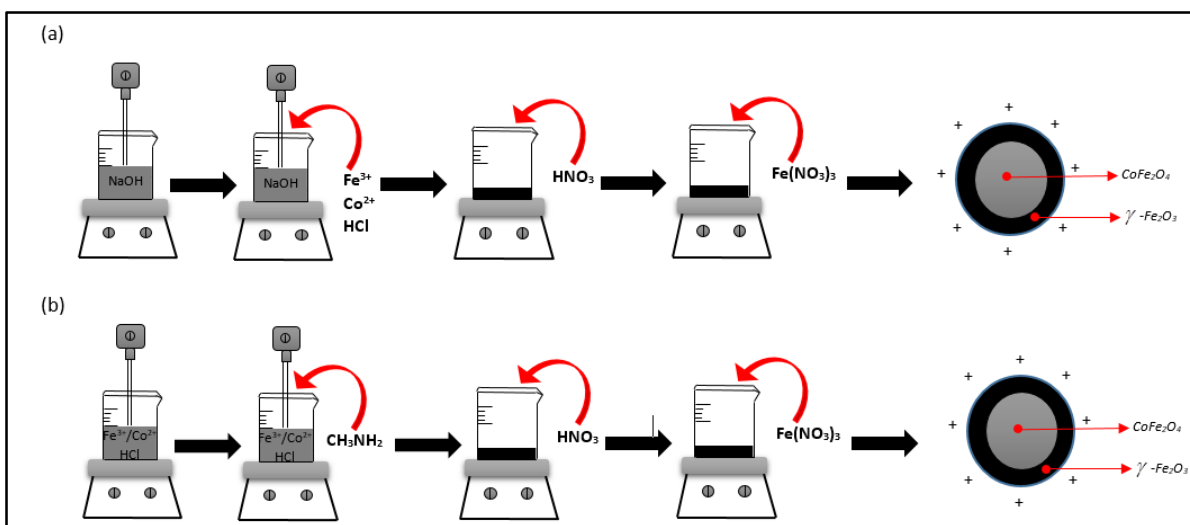


Figura 5: Processo de síntese das nanopartículas. (a) com hidróxido de sódio (NaOH); (b) com metilamina (CH₃NH₂).

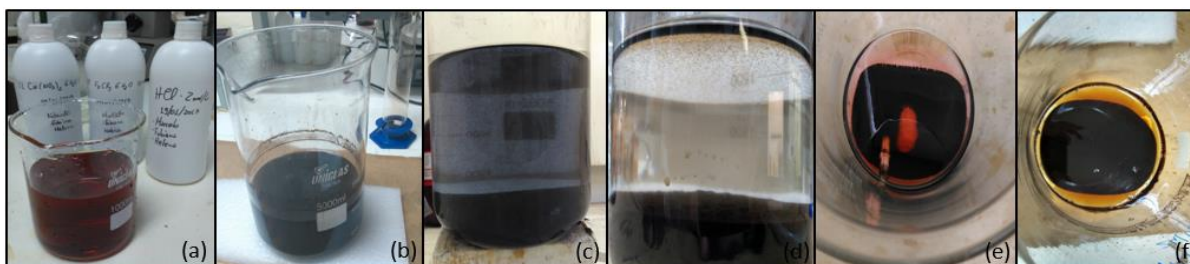


Figura 6: Fotografias das etapas de síntese das nanopartículas. (a) soluções de Co(NO₃)₂, FeCl₃ e HCl; (b) precipitado após a adição das soluções na base; (c) e (d) sistema com as nanopartículas sendo decantadas magneticamente; (e) banho das nanopartículas com HNO₃; (f) tratamento químico superficial com Fe(NO₃)₃.

Por fim, toda a acetona foi retirada do ferrofluido ao acrescentar pequenas quantidades de água ao sistema, levando ao aquecimento e agitação moderados. Um secador foi utilizado para eliminar quaisquer resquícios de acetona. Parte do ferrofluido (Figura 7 (a)) foi seco em estufa (Figura 7 (b)) e macerado por pistilo e almofariz (Figura 7 (c)). A Figura 7 mostra o resultado da síntese das nanopartículas.

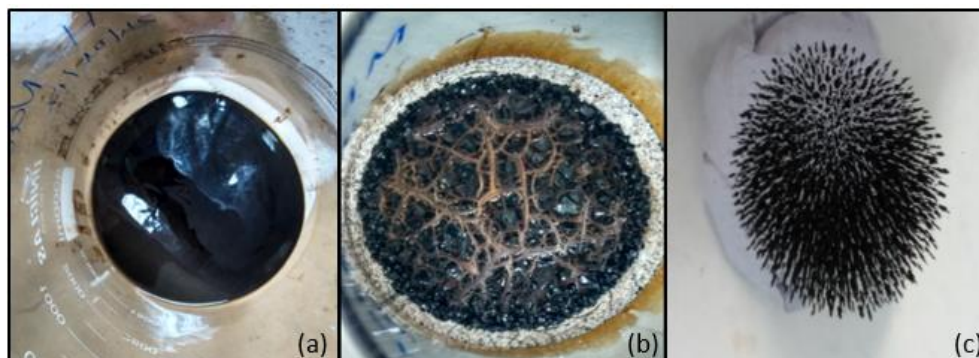


Figura 7: Resultado da síntese. (a) ferrofluido; (b) ferrofluido após ser seco em estufa; (c) nanopartículas sob ação de um campo magnético.

2.3 Caracterizações Físico-Químicas

2.3.1 Difração de Raios X

Na caracterização microestrutural das amostras dos nanoadsorventes MFH-m e MFH-n foi utilizada a técnica de difração de raios X (DRX), que fornece dados importantes quanto a estrutura e fase cristalina dos materiais, assim como o tamanho médio da partícula. A técnica foi realizada em um difratômetro D8 Focus- Bruker de radiação Cu-K α ($\lambda = 0,1541$ nm) e monocromador de Ge 111 manipulado a 40 kV/30mA. A pratica é possível pois a estrutura das partículas interage com a radiação eletromagnética, fornecendo os padrões de difração característicos de cada estrutura (CALLISTER; RETHWISCH, 2009).

Ao incidir feixes de raios X na amostra, os mesmos interagem com as camadas da rede cristalina do sólido e em seguida são desviados em várias direções (Figura 8), permitindo a identificação da estrutura cristalina através do padrão de difração gerado em cada amostra.

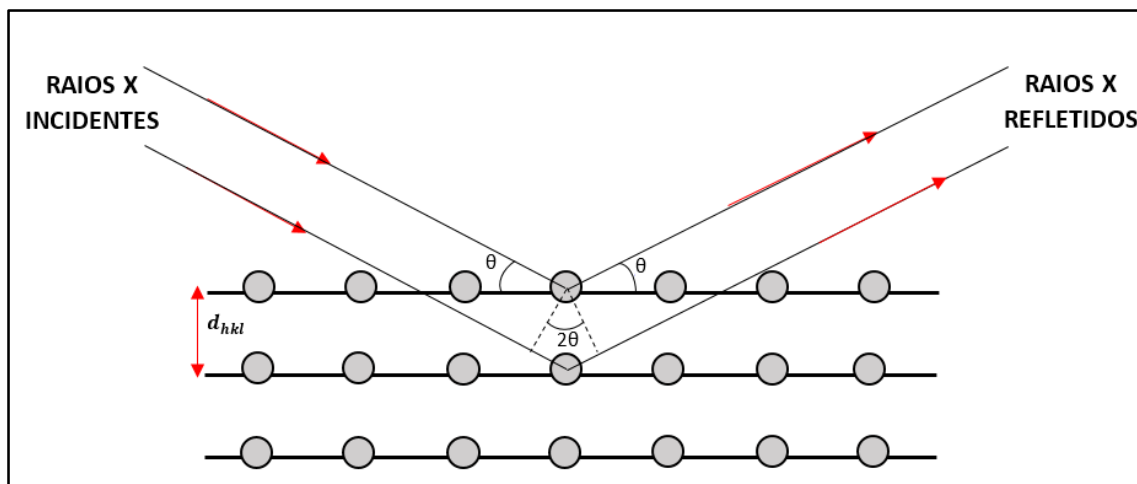


Figura 8: Caminhos dos raios difratados através dos planos cristalográficos de uma amostra.

A lei de Bragg (equação 12) estabelece a relação entre o ângulo de difração θ com a distância entre os planos d (característica para cada fase cristalina), e o comprimento de onda λ , onde n é um número inteiro que representa a ordem de difração.

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta . \quad \text{eq. 12}$$

Um feixe de raios X difratado poderá ser observado na forma de picos quando a diferença entre os caminhos óticos forem da mesma grandeza ao do comprimento de onda incidente, ocorrendo interferências construtivas e destrutivas entre as ondas eletromagnéticas. Os picos de alta intensidade que representam superposição construtiva dos planos cristalográficos permitem indexação dos índices de Miller (hkl), onde os mesmos estão relacionados com a distância interplanar d em casos de simetrias cúbicas através da equação 13:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} , \quad \text{eq. 13}$$

em que a é o parâmetro da rede cristalina oriundo do comprimento da aresta da célula unitária. Por fim, para o cálculo do diâmetro médio das nanopartículas a equação de Scherrer (equação 14) foi aplicada:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} , \quad \text{eq. 14}$$

em que: D é o diâmetro médio das partículas; K é a constante associada à forma geométrica da partícula (aproximadamente esférica = 0,94); λ o comprimento de onda da radiação eletromagnética incidente; $\beta(2\theta)$ a largura a meia altura do pico de difração mais intenso e θ é ângulo de difração.

2.3.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Análises por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foram realizadas utilizando um espectrômetro FT-IR PerkinElmer modelo Frontier, a fim de verificar a funcionalidade de remoção de Cr(VI) pelos nanoadsorventes. O método utilizado consiste na elaboração de pastilhas a base de brometo de potássio (KBr), juntamente com os nanoadsorventes antes e depois de passarem pelo processo de adsorção de Cr(VI). A partir dessa técnica é possível a identificação de grupos funcionais atuantes como sítios de adsorção, bem como detecção da presença de compostos orgânicos e inorgânicos. A técnica se baseia nas mudanças rotacionais e vibracionais de energia dos átomos e moléculas (EDI; ISMADJI; AYUCITRA, 2015). E a região do infravermelho situada entre 4000- 400 cm^{-1} é a mais utilizada para a caracterização de adsorventes (NASCIMENTO et al., 2014).

2.3.3 Dosagem Química das Amostras

Para a determinação da densidade superficial de carga foi necessária a definição da concentração do fluido magnético de dupla camada elétrica; que pode ser expressa pela fração volumétrica (ϕ) do qual correlaciona o volume das partículas com o volume dos coloides. Durante o processo de síntese das nanopartículas, uma camada de maghemita rígida foi formada após o tratamento químico superficial com ácido, dando origem a nanopartículas com núcleo de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) e superfície de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), configurando o modelo *core-shell* (núcleo-superfície), previamente descrito por (GOMES et al., 2008).

A fração volumétrica da partícula no nanocoloide foi determinada a partir do somatório das frações volumétricas do núcleo e da superfície (equação 15).

$$\phi_{particula} = \phi_{core} + \phi_{shell} \cdot \text{eq. 15}$$

A fração volumétrica tanto do núcleo quanto da superfície são definidos como o produto entre a concentração do material com seu respectivo volume molar (V) tabelado (equações 16 e 17), e são proporcionais ao teor do metal divalente $[Co^{2+}]$ no caso do núcleo e o teor de ferro $[Fe^{3+}]$ na superfície da nanopartícula.

$$\phi_{core} = [Co^{2+}] \cdot V_{CoFe_2O_4}, \quad \text{eq. 16}$$

$$\phi_{shell} = \left(\frac{[Fe^{3+}] - 2[Co^{2+}]}{2} \cdot V_{\gamma Fe_2O_3} \right). \quad \text{eq. 17}$$

Foi possível ainda calcular a espessura da camada superficial (e) das nanopartículas através da equação 18:

$$e = r \left\{ 1 - \left[\left(\frac{1}{\phi_{core} / \phi_{partícula}} - 1 \right) \frac{n_{core}}{n_{shell}} + 1 \right]^{1/3} \right\}, \quad \text{eq.18}$$

em que r é o raio da partícula, n_{core} é o número de íons metálicos por malha do núcleo ($n_{core} = 24$) e n_{shell} é o número de íons metálicos por malha da superfície ($n_{shell} = 21,3$).

Dosagens químicas foram realizadas objetivando a determinação das concentrações de ferro e cobalto. Primeiramente foi pipetado 0,1 mL do ferrofluido em um béquer e acrescentado 10 mL de ácido clorídrico (HCl) concentrado (Figura 9 (a)). O ácido foi utilizado com a finalidade de abertura da amostra, bem como dissolver o ferrofluido. O sistema foi submetido à fervura, e em seguida resfriado. As amostras foram transferidas para um balão volumétrico de 100 mL e seu volume foi completado com solução HNO_3 2%. Em seguida as amostras foram diluídas em triplicata numa razão total de 1:100.000, pipetando-se 0,5 mL da amostra e completando com HNO_3 2% em um balão volumétrico de 50mL (Figura 9 (b)).

As amostras foram analisadas pelo método de espectroscopia de absorção atômica (AAS), por meio do equipamento espectrômetro modelo *Thermo Scientific S Series* com chama de ar/acetileno e fluxo mantido em 1 L/min. Comprimentos de ondas característicos e altura do queimador foram selecionados para a determinação das concentrações de ferro e cobalto,

sendo 372 nm e 6,2 mm para o ferro e 240,7 nm e 7,8 mm para o cobalto. As curvas de calibração foram obtidas por meio de diluições de soluções padrões comerciais Merck® de 1000 mg/L.

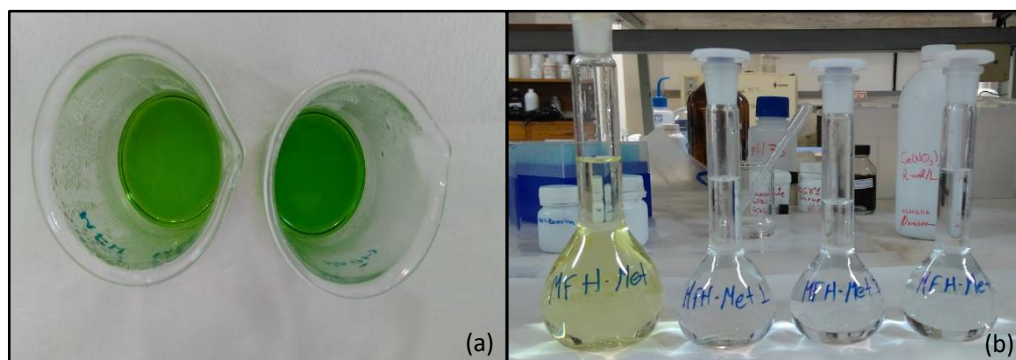
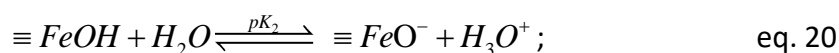


Figura 9: Etapas da dosagem química das amostras. (a) amostras de ferrofluido MFH-m e MFH-n após a adição de HCl, (b) amostra MFH-m diluída em triplicata numa razão de 1:100.000.

2.3.4 Determinação da Densidade de Carga Superficial

Durante o processo de síntese dos nanoadsorventes, especificadamente na fase de peptização, as interações das cargas líquidas na superfície das partículas influenciam a distribuição de íons do sistema, expandindo a concentração de contra-íons, gerando uma dupla camada elétrica (EDL) nas nanopartículas. Após a formação da EDL, uma densidade de carga na superfície é formada através de um mecanismo de transferência de prótons entre o seio da dispersão coloidal e os sítios da superfície das nanopartículas, por meio de reações de protonação/desprotonação oriundas do comportamento anfotérico superficial das nanopartículas. As equações 19 e 20 descrevem os equilíbrios químicos envolvidos durante o processo:



onde $\equiv FeOH_2^+$, $\equiv FeOH$ e $\equiv FeO^-$ são os sítios superficiais formados; pK_1 e pK_2 são constantes termodinâmicas (CAMPOS et al., 2001).

A densidade de carga superficial é fundamental para a estabilidade coloidal, que por sua vez depende diretamente do tamanho médio das nanopartículas (CAMPOS et al., 2017). A técnica utilizada para a determinação da densidade de carga superficial foi o Método Potenciométrico-Conduítmétrico (MPC) que utiliza titulações potenciométricas e conduítmétricas simultâneas e tratamentos matemáticos bem como o modelo de 2 pK descritos pelos equilíbrios químicos (CAMPOS et al., 2001). A densidade superficial de carga das nanopartículas foi determinada a partir de dados obtidos por titulação.

As titulações foram realizadas em 40 mL de dispersões aquosas das amostras com $\phi = 2\%$ para a amostra MFH-m e $\phi = 1,6\%$ para a MFH-n, sob a agitação magnética constante e temperatura ambiente. A solução padrão de hidróxido de sódio (NaOH) 0,09955 mol/L foi adicionada ao sistema com o auxílio de uma bureta eletrônica da marca Hirschmann modelo Solarus. As leituras foram realizadas utilizando sensores de condutividade (Conduítmetro de bancada modelo LSDDS-W- Logen Scientific) e de pH (pHmetro modelo Q400AS Quimis). A Figura 10 mostra o esquema geral da titulação.



Figura 10: Esquema geral da titulação pelo Método Potenciométrico- Conduítmétrico (MPC).

A densidade superficial de carga (σ_0) em função do pH pode ser calculada empregando a equação 21 que relaciona o modelo de 2 pK:

$$\sigma_0 = \frac{FV}{A_T} \times \left(\frac{10^{-2pH} - 10^{-(pK_1+pK_2)}}{10^{-2pH} + 10^{-(pH+pK_1)} + 10^{-(pK_1+pK_2)}} \right) C_T, \quad \text{eq. 21}$$

em que F é a constante de *Faraday*; V é o volume da amostra fluida; A_T é a área total da superfície das nanopartículas (considerando seu formato aproximadamente esférico) e C_T é a concentração total dos sítios superficiais. Em sistemas em que os valores de pH são próximos ao PCN, a densidade de carga tende a zero, o que facilita os efeitos de aglomeração. Porém nos sistemas em que os pHs ≤ 3 e/ou pHs ≥ 11 , como é o caso do presente estudo (pH= 2,5), o valor de saturação da densidade superficial de carga (σ_0^{sat}) das nanopartículas é alcançado indicando sua estabilidade, e pode ser calculado a partir da equação 22:

$$\sigma_0^{sat} = \frac{FV}{A_T} C_T. \quad \text{eq. 22}$$

2.3.5 Determinação da Área Superficial pelo Método BET

A área superficial é uma propriedade de superfície fundamental na caracterização de materiais porosos (WALTON; SNURR, 2007). O método BET (desenvolvido por Braunauer, Emmet e Teller) é uma das técnicas mais difundidas na determinação de materiais porosos artificiais e naturais (MEL'GUNOV; AYUPOV, 2017). O método foi utilizado na determinação da área superficial dos nanoadsorventes. A técnica se baseia em fenômenos de adsorção física de gases de um material poroso em suas superfícies internas e externas. Esta análise assume que a adsorção ocorre em camadas múltiplas, e que o número de camadas adsorvidas é infinito à pressão de saturação, ou seja, é levado em consideração que a adsorção ocorre em uma superfície livre (WALTON; SNURR, 2007).

O analisador utilizado (modelo Autosorb-1, Quantachrome) emprega técnicas referentes à adsorção de nitrogênio líquido nas superfícies dos sólidos. As áreas superficiais específicas (S_{BET}) foram estabelecidas pela aplicação da equação BET.

2.3.6 Caracterização Magnética

A caracterização das propriedades magnéticas dos nanoadsorventes são fundamentais, pois podem fornecer informações relevantes do processo de adsorção de Cr(VI). Desta forma, com o intuito de investigar as propriedades magnéticas dos materiais investigados neste trabalho como por exemplo, magnetizações de saturação, magnetização remanente e susceptibilidade magnética medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado (M(H)) foram realizadas em temperatura ambiente utilizando um magnetômetro do tipo *SQUID (Superconductor Quantum Interference Device- Quantum Design)* com um campo máximo aplicado de 5kOe. Essas medidas foram realizadas no *Istituto di Struttura della Materia* localizado na Area della Ricerca di Roma 1 na Itália.

A magnetização de saturação (M_s) revela a máxima magnetização de um material, quando a ele é aplicado um campo magnético externo. Em técnicas de separação química assistida magneticamente a susceptibilidade magnética (χ) é o parâmetro de maior importância a ser considerado, pois o mesmo mostra a capacidade dos nanoadsorventes em se magnetizarem na presença de um campo magnético externo em temperatura ambiente. No nosso caso, a susceptibilidade magnética inicial foi obtida a partir de medidas de M (H) em baixo campo até 250 Oe, pois até esse intervalo a magnetização é linearmente dependente do campo magnético aplicado. A susceptibilidade magnética pode ser calculada a partir de dados obtidos do ajuste linear de M (H) por meio da equação 23:

$$\chi = \frac{M}{H}, \quad \text{eq. 23}$$

onde M corresponde à magnetização e H é o módulo do campo magnético externo aplicado.

2.3.7 Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS - *X-ray Photoelectron Spectroscopy*), também chamada de espectroscopia eletrônica para análises químicas (ESCA - *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) é uma poderosa técnica de análise de camadas superficiais muito finas de materiais diversos como metais, sólidos inorgânicos, semicondutores e outros. A XPS permite se obter parâmetros fundamentais como composição

elementar, estado químico e eletrônico das espécies presentes na superfície das amostras sem a necessidade de tratá-las previamente. Portanto é uma ferramenta valiosa para estudos de processos de adsorção. Nessa técnica, uma fonte de radiação eletromagnética é usada para ejetar os elétrons da amostra. Os tipos de fonte convencionais de fótons empregadas são os raios X moles das linhas $K\alpha$ do magnésio e do alumínio. Os fotoelétrons têm uma distribuição de energia cinética formada por picos discretos associados aos níveis eletrônicos do átomo fotoionizado. Como a energia dos fótons incidentes é conhecida, pode-se obter a energia de ligação de um elétron diretamente pela medida da sua energia cinética. Essa energia de ligação permite a identificação dos elementos/espécies químicas presentes na superfície. A análise semi-quantitativa da superfície é feita integrando-se a área sob o pico fotoelétrico, que é proporcional à quantidade dos átomos no volume detectado (WATTS; WOLSTENHOLME, 2003).

Os experimentos de XPS em nossas amostras foram realizados no *Istituto di Struttura della Materia* localizado na *Area della Ricerca di Roma 1* em Roma, Itália. As medidas de XPS foram realizadas empregando-se um espectrômetro ESCALAB MkII (VG Scientific – UK), equipado com uma fonte de excitação padrão de Al Ka ($h\nu = 1486.6$ eV) e um sistema de detecção de 5 canais. Os pós das amostras foram montados em discos adesivos condutores de carbono. Os experimentos foram operados sob pressão de cerca de 1×10^{-10} mbar. A escala de energia de ligação foi calibrada posicionando-se o pico C1s do carbono em 285 eV. Todos os espectros foram coletados com passo de 20 eV e acurácia de ± 0.1 eV. Os dados espectroscópicos foram registrados e processados pelo *software* Advantage v.5. Após subtração do ruído de fundo (método de Shirley), foi empregada uma rotina de ajuste não-linear por mínimos quadrados associada a função Gaussiana/Lorentziana para análise dos espectros.

2.4 Bateria de Testes

2.4.1 Influência da Concentração Inicial de Cr(VI)

Testes foram realizados com a finalidade de verificar a influência da concentração inicial de Cr(VI) na capacidade de adsorção dos nanoadsorventes. Com isso foram utilizadas soluções padrões de K_2CrO_4 nas seguintes concentrações: 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180 e 200 mg/L com volume final de 15 mL em erlenmeyers de 25 mL cada. As soluções foram preparadas a partir de uma solução mãe de K_2CrO_4 1000 mg/L e ajustadas às concentrações desejadas com uma solução de HNO_3 0,1 mol/L a pH = 2,5. A faixa de pH é um parâmetro fundamental nos estudos de adsorção, pois o mesmo influencia nos mecanismos de adsorção, alterando a superfície dos adsorventes e as formas de especiação do cromo na solução aquosa. A escolha do pH teve como base estudos prévios de adsorção de Cr(VI) descritos por (OLIVEIRA, 2016) onde a porcentagem máxima de adsorção alcançada pelos nanoadsorventes magnéticos do tipo *core-shell* se deu em pH= 2,5. Em seguida foram adicionados às soluções uma massa de 0,01 g dos nanoadsorventes MFH-m e MFH-n (Figura 11 (a)). Posteriormente os erlenmeyers foram vedados com parafilm e levados para a Mesa Agitadora Orbital Shaker Modelo DSR- 10B – Global Trade Technology (Figura 11 (b)) onde permaneceram com agitação orbital a uma taxa de 400 RPM por 30 minutos. Ainda segundo Oliveira (2016) quanto maior a taxa de agitação, maior será a porcentagem de remoção do adsorvato, sendo a taxa de 400 RPM a mais eficiente para a adsorção de Cr(VI) por diversos tipos de ferrita (HU; LO; CHEN, 2007b). Logo após os erlenmeyers foram colocados em repouso sobre um ímã (Nd-Fe-B) (Figura 11 (c)) por um período de 15 minutos para que todo o nanoadsorvente juntamente com o poluente químico fosse separado magneticamente. A Figura 11 mostra as etapas dos testes de adsorção.

Após as partículas serem sedimentadas todo o sobrenadante foi retirado com o auxílio de uma pipeta. O sobrenadante foi analisado através da técnica de espectroscopia de absorção atômica de chama, com o objetivo de verificar a concentração remanescente de cromo. As análises foram realizadas no espectrômetro *Thermo Scientific S Series* (Figura 12) com chama de ar/acetileno e fluxo mantido em 1,6 L/min, altura do queimador em 12,6 mm e comprimento de onda de 357,9 nm localizado no Laboratório de Fluidos Complexos, localizado do Instituto de Física da Universidade de Brasília.

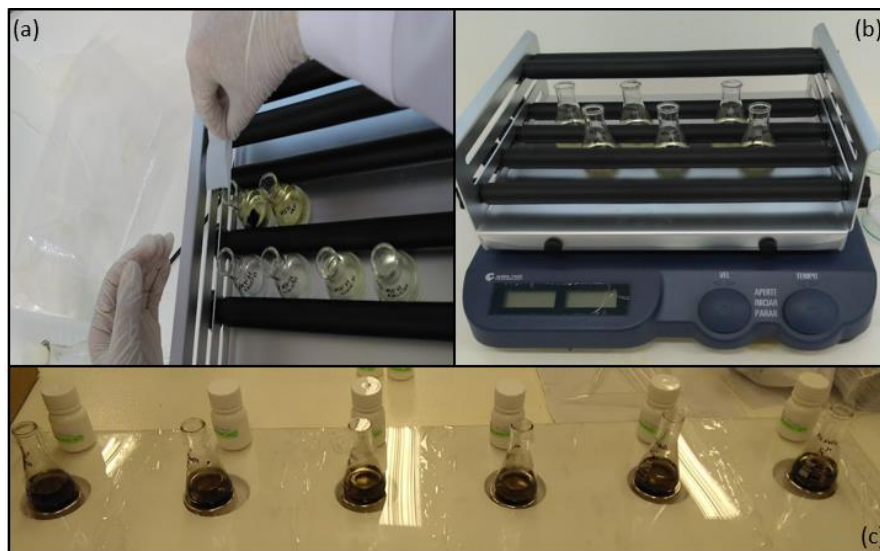


Figura 11: Etapas dos testes de adsorção. (a) adição das nanopartículas em soluções de Cr(VI), (b) erlenmeyers na Mesa Agitadora Orbital Shaker DSR-10B, (c) amostras sob separação magnética em ímãs de Nd-Fe-B.



Figura 12: Espectrômetro de Absorção Atômica *Thermo Scientific S Series*.

Empregando a equação 24 a concentração de Cr(VI) adsorvido pelos nanoadsorventes no equilíbrio (q_e) em mg/g foi calculada:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} V, \quad \text{eq. 24}$$

onde C_0 é a concentração inicial de Cr(VI) em mg/L, C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio em mg/L, V o volume da solução em L e m é a massa dos nanoadsorventes em g.

A concentração de Cr(VI) adsorvida pelos nanoadsorventes (mg/L) foi obtida subtraindo a concentração inicial de Cr(VI) pela concentração de Cr(VI) remanescente no sobrenadante aferida após o processo de adsorção.

2.4.2 Determinação da Capacidade Máxima de Adsorção ($Q_{máx}$) e do Erro Percentual Absoluto Médio (EPAM)

Na maioria dos trabalhos encontrados na literatura, o cálculo da capacidade máxima de adsorção ($Q_{máx}$), ou seja, o número disponível de sítios ligantes no sólido é calculado somente através da isoterma de *Langmuir*. Porém (DANG SON et al., 2016) e (SHAHRYARI; GOHARRIZI; AZADI, 2010) *apud* (HALSEY, 1952) propõem uma metodologia que permite o cálculo de $Q_{máx}$ através da isoterma de *Freundlich*, variando as massas do adsorvente e mantendo concentração inicial (C_0) constante. A partir da equação de *Freundlich* (equação 2) quando $C_e \rightarrow C_0$; $q_e = Q_{máx}$

$$Q_{máx} = \lim_{C_e \rightarrow C_0} K_F C_e^{1/n}, \quad \text{eq. 25}$$

logo $Q_{máx}$ pode ser calculado a partir da equação 26:

$$Q_{máx} = K_F C_0^{1/n}. \quad \text{eq. 26}$$

Dessa forma, a capacidade máxima de adsorção dos nanoadsorventes MFH-m e MFH-n foram calculadas pela isoterma de *Freundlich*. Os testes foram realizados a uma concentração inicial de Cr(VI) constante, $C_0 = 100$ mg/L, com volume final de 15 mL, variando a massa das nanopartículas. As massas utilizadas foram as seguintes: 5, 10, 15 e 25 mg. O sistema foi submetido a agitação orbital com taxa de agitação de 400 RPM durante 30 minutos, e em seguida colocado em repouso sobre ímã por 15 minutos para separação magnética das fases. O sobrenadante foi retirado e analisado por espectroscopia de absorção atômica.

O Erro Percentual Absoluto Médio (EPAM) foi calculado com a finalidade de comparação dos ajustes dos dois modelos de isotermas utilizados. Para descrever a melhor isoterma em cada sistema de adsorção é necessário analisar as funções de estimação de erro tanto por R^2 , quanto por EPAM (NCIBI et al., 2008). O EPAM foi estimado pela equação 27:

$$EPAM = 100\% \sum_{i=1}^N \left| \frac{(q_{cal} - q_{exp})}{q_{exp}} \right| \cdot \frac{1}{N}, \quad \text{eq. 27}$$

onde q_{cal} (mg/g) é a capacidade de adsorção calculada no equilíbrio, q_{exp} (mg/g) é capacidade de adsorção experimental no equilíbrio e N é o número de medidas.

2.4.3 Influência de Íons Competidores

A influência de íons competidores durante o processo de adsorção de Cr(VI) foi estudada. Para o estudo, foram preparadas soluções de Cr(VI) em pH= 2,5 com concentração constante de 50 mg/L e volume final de 15 mL. Em cada solução foram adicionadas massas determinadas dos íons Mg^{2+} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Cu^+ , Fe^{3+} , Na^+ , NO_3^- e Ni^{2+} correspondentes à concentração de 50 mg/L (Figura 13 (a)). Em seguida adicionou-se 0,01 g das nanopartículas MFH-m e MFH-n, o sistema foi vedado e levado para agitação orbital a uma taxa de 400 RPM por 30 minutos. Logo após o sistema foi levado para separação magnética (Figura 13 (b)) por um período de 15 minutos. O sobrenadante foi retirado (Figura 13 (c)) e analisado por espectroscopia de absorção atômica, a porcentagem de remoção de Cr(VI) pelas nanopartículas sob influência de íons competidores foi calculada a partir da equação 28:

$$\% \text{remoção} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100, \quad \text{eq. 28}$$

em que C_0 é a concentração inicial de Cr(VI) em mg/L e C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio em mg/L. A Figura 13 mostra as etapas dos testes para a análise da influência de íons competidores no processo de adsorção.

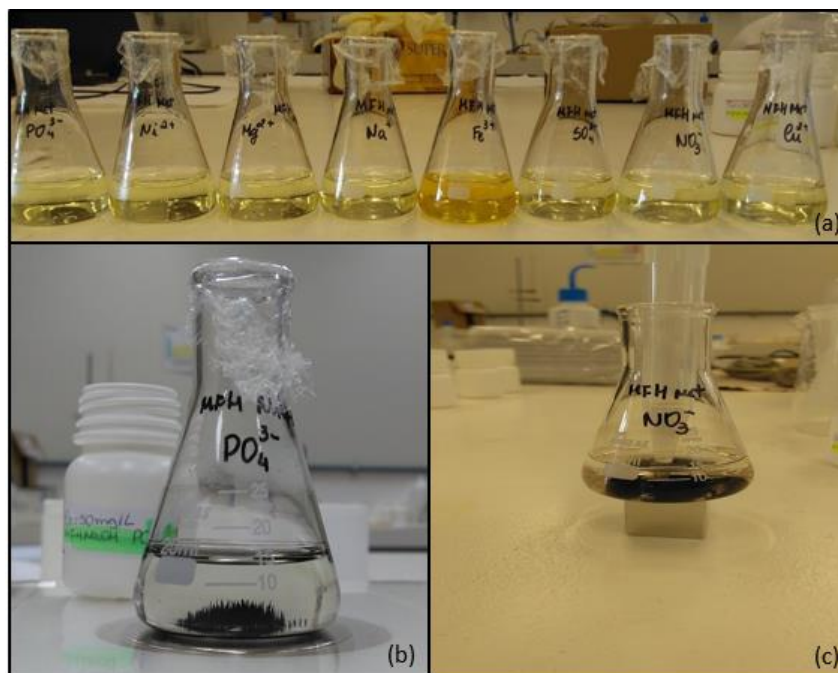


Figura 13: Testes da influência de íons competidores. (a) soluções de Cr(VI) contendo íons competidores; (b) sistema sendo decantado magneticamente; (c) sobrenadante sendo retirado com o auxílio de uma pipeta.

2.4.4 Parâmetros Termodinâmicos

A adsorção é um fenômeno que depende diretamente da temperatura do sistema. Com isso, a avaliação dos parâmetros termodinâmicos envolvidos são de extrema importância, pois delineiam a viabilidade do processo (GHOSAL; GUPTA, 2015). Os parâmetros termodinâmicos estimados neste estudo foram a variação da energia livre de Gibbs padrão (ΔG°) que está relacionada à espontaneidade do processo de adsorção, a variação da entropia padrão (ΔS°) e a variação da entalpia padrão (ΔH°).

Para o cálculo dos parâmetros termodinâmicos, quatro temperaturas distintas foram utilizadas: 23°C (temperatura ambiente); 40°C; 50°C e 60°C. Soluções contendo Cr(VI) e em pH= 2,5 foram preparadas a partir de uma solução mãe de K_2CrO_4 1000 mg/L nas seguintes concentrações: 20, 40, 60, 80, 100, 120, 150 e 200 mg/L, com volume final de 15 mL em erlenmeyers de 25 mL cada (Figura 14 (a)). Ao sistema foram adicionadas uma massa de 0,01 g das nanoadsorventes MFH-m e MFH-n. Em seguida o conjunto foi vedado e levado para o equipamento Banho Dubnoff da marca Quimis modelo Q226M (espécie de banho-Maria) (Figura 14 (b)), onde permaneceu por 30 minutos sob agitação linear horizontal, a uma taxa

de agitação equivalente a 175 ± 5 ciclos por minuto. Logo após, o sistema foi submetido a separação magnética por um período de 15 minutos. Após todas as nanopartículas juntamente com o Cr(VI) adsorvido serem decantados por ação magnética, o sobrenadante foi retirado e analisado pela técnica de espectroscopia de absorção atômica de chama.

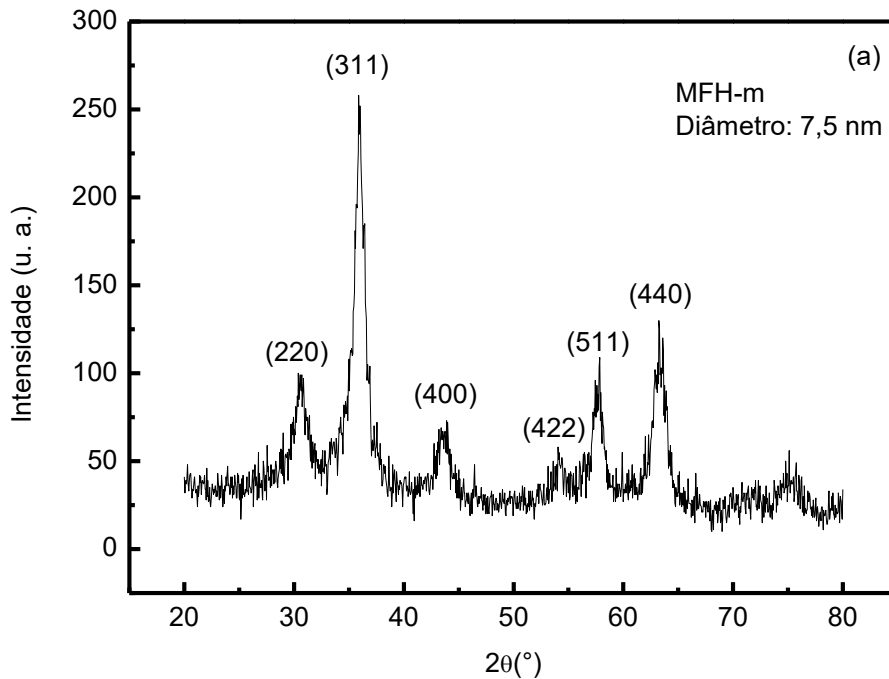


Figura 14: (a) conjunto de erlenmeyers contendo soluções de Cr(VI); (b) equipamento Banho Dubnoff com conjunto de erlenmeyers e termômetro.

CAPÍTULO 3- RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Resultados das Caracterizações Físico-Químicas

Os resultados da análise de difração de raios X das amostras elaboradas são exibidos na Figura 15. Os padrões dos difratogramas foram obtidos no intervalo de $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ com passo de $0,05^\circ$ e uma taxa de varredura de $0,1^\circ \text{ min}^{-1}$. Os resultados mostram que os picos de alta intensidade representam as interferências construtivas nos planos cristalográficos e os seus índices de Miller correspondentes ((220), (311), (400), (422), (511), e (440)). Os valores dos parâmetros de difração confirmam a estrutura espinélio das ferritas MFH-m e MFH-n, uma vez que o valor médio da aresta das amostras corresponde a 0,828 nm e 0,830 nm respectivamente, resultados que estão de bom acordo com a *American Society for Testing and Materials* (ASTM), cujo valor corresponde a 0,833 nm.



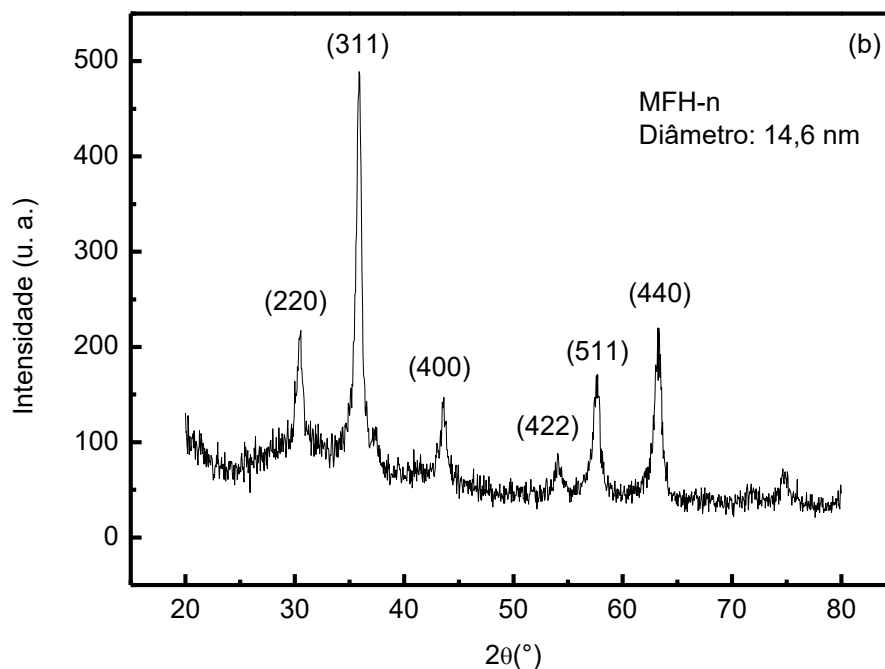


Figura 15: Difratogramas de raios X dos nanoadsorventes MFH-m (a) e MFH-n (b).

Os tamanhos médios dos nanoadsorventes elaborados foram obtidos a partir da equação de *Scherrer*, por meio da análise da largura a meia altura do pico de maior intensidade (311). Os valores de diâmetro obtidos para os nanoadsorventes foram de 7,5 nm para a amostra MFH-m e 14,6 nm para a MFH-n.

Os espectros de FT-IR do nanoadsorvente MFH-m antes e após os testes de adsorção são apresentados na Figura 16.

Para a análise da adsorção de Cr(VI) pelos nanomateriais elaborados, foi considerada a região do infravermelho médio de números de onda de 400 à 1000 cm^{-1} , que exibe bandas específicas tanto da estrutura do nanoadsorvente quanto de sua interação com o Cr(VI). O pico localizado em 585 cm^{-1} é característico do estiramento Fe-O dos sítios tetraédricos das ferritas espinélio (PALANISAMY; DEVABHARATHI; SUNDARAM, 2013). Após os testes de adsorção de Cr(VI) pelo nanoadsorvente, foi possível observar o surgimento do pico situado em 948 cm^{-1} característico do HCrO_4^- (WANG; LO, 2009) (HU; LO; CHEN, 2007a) que confirma, com alto grau de confiança, a capacidade de adsorção de Cr(VI) pelo nanoadsorvente elaborado.

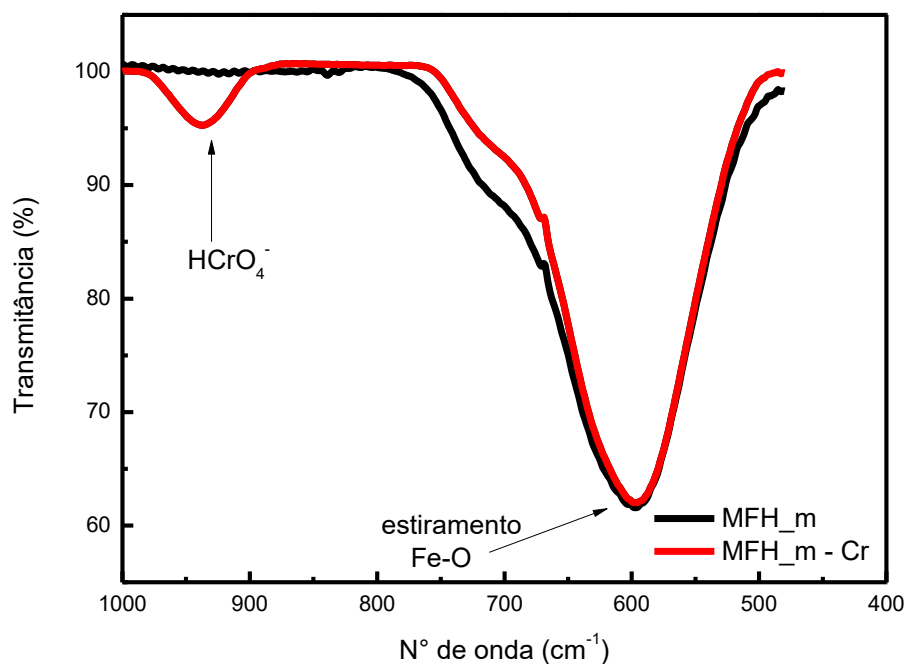


Figura 16: Espectros de FT-IR típicos dos nanoadsorvente antes e após o processo de adsorção de Cr(VI) (amostra MFH-m).

Os resultados da caracterização da composição das dispersões aquosas dos nanoadsorventes bem como a determinação da espessura da camada superficial de maghemita são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Resultados da caracterização química das amostras investigadas.

Amostra	[Fe ³⁺] (mg/L)	[Co ²⁺] (mg/L)	ϕ (%)	ϕ_{core} (%)	ϕ_{shell} (%)	e (nm)	ϕ_{shell}/ϕ
MFH-m	3,469	0,925	11,7	6,83	4,83	0,67	0,412
MFH-n	3,892	1,202	13,4	8,88	4,54	1,03	0,338

Os resultados da Tabela 2 mostram a concentração de ferro e de cobalto dos nanoadsorventes elaborados, sendo o teor do metal divalente Co²⁺ no núcleo das amostras MFH-m e MFH-n de 0,925 e 1,202 mg/L respectivamente. Já o teor de Fe³⁺ na superfície das nanopartículas foi de 3,469 mg/L para a amostra MFH-m e de 3,892 mg/L para a MFH-n.

Como mostrado na Tabela 2, a fração ϕ_{shell}/ϕ foi maior para a amostra de menor tamanho médio (MFH-m). Isso pode ser explicado com base no comportamento em

nanoescala, uma vez que a relação superfície/volume é maior para partículas menores (GOMES et al., 2008), o que acarreta um enriquecimento em $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mais elevado para essas partículas. Para a mostra MFH-m a espessura da camada de maghemita equivale a 0,67 nm e para a amostra MFH-n 1,03 nm, o que corresponde aproximadamente a uma malha elementar.

A Figura 17 apresenta as curvas de titulação típicas das amostras MFH-m e MFH-n utilizando o método de titulação Potenciométrico- Condutimétrico (MPC).

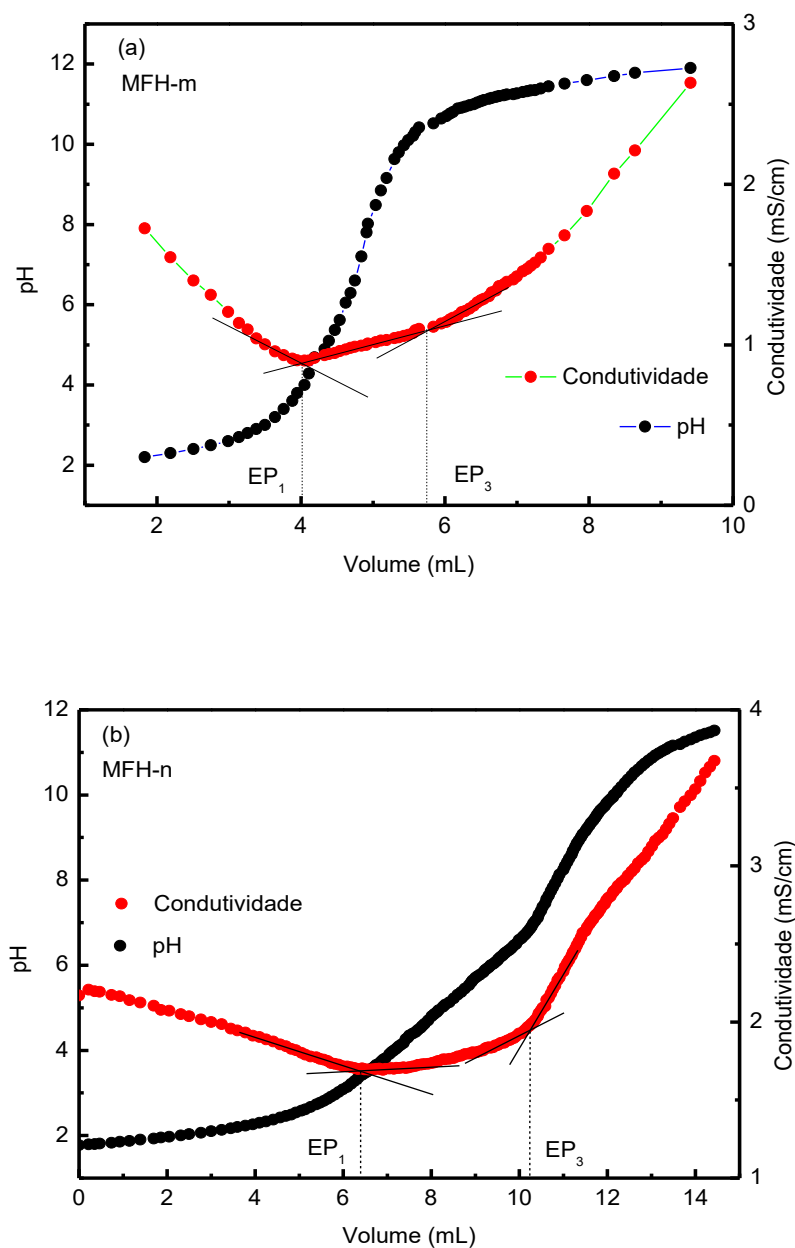


Figura 17: Curvas de titulação das amostras MFH-m (a) e MFH-n (b) obtidas pelo Método Potenciométrico Condutimétrico (MPC).

Os pontos de equivalência EP₁ e EP₃ que delimitam três regiões no gráfico, foram determinados pela técnica de extrapolação das porções lineares (CAMPOS et al., 2017). A região EP₁ corresponde à neutralização dos prótons livres da solução, ou seja, os íons H₃O⁺ originados da etapa de peptização das nanopartículas. O ponto de equivalência EP₂, localizado entre EP₁ e EP₃ foi calculado a partir da semi-soma de EP₁ e EP₃, considerando que o volume do titulante deve ser igual para neutralizar cada próton da superfície das nanopartículas (CAMPOS et al., 2017). A região situada entre EP₁ e EP₃ representa a neutralização dos sítios ≡FeOH₂⁺ e ≡FeOH ativos da superfície dos nanoadsorventes. É possível notar ainda um pequeno aumento na condutividade da região EP₂ que pode ser explicado pelo aumento da quantidade de Na⁺ no seio da dispersão. A terceira região, localizada após EP₃, representa o excesso de reagente alcalino. A partir dos pontos de equivalência, a concentração dos sítios superficiais (C_T) foi calculada, o que possibilitou estimar o valor de saturação da densidade de carga superficial (σ_o^{sat}). Os resultados estão apresentados na Tabela 3 a seguir.

Tabela 3: Valores das concentrações dos sítios superficiais (C_T), de saturação da densidade de carga superficial (σ_o^{sat}) e número de sítios ativos.

Amostra	C _T (mol L ⁻¹)	σ _o ^{sat} (C m ⁻²)	N _s (m ⁻²)
MFH-m	4,25 x 10 ⁻²	0,23	1,43 x 10 ¹⁸
MFH-n	1,81 x 10 ⁻²	0,31	1,93 x 10 ¹⁸

O valor de saturação médio da densidade de carga superficial encontrado para as nanopartículas MFH-m foi de 0,23 C m⁻², que corresponde a uma média de 1,43 x 10¹⁸ sítios ativos por metro quadrado. Já para as nanopartículas MFH-n o valor de σ_o^{sat} foi de 0,31 C m⁻², o que corresponde a aproximadamente 1,93 x 10¹⁸ sítios ativos por metro quadrado. De acordo com os dados listados na Tabela 3, foi possível observar que o nanoadsorvente de menor tamanho médio apresentou um menor valor médio da densidade de carga superficial. A densidade de carga superficial depende do tamanho médio das nanopartículas, ou seja, a medida que o tamanho das nanopartículas diminui o valor de saturação da densidade de carga superficial também sofre decaimento. Campos et. al. (2017) explica que esse comportamento está relacionado ao confinamento espacial em nanoescala dos sítios superficiais.

A Tabela 4 lista os valores de área superficial obtidos pelo método BET. Como esperado, a amostra baseada nas nanopartículas de menor tamanho médio apresentou a

maior área superficial.

Tabela 4: Resultados de área superficial.

Amostra	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)
MFH-m	152,6
MFH-n	34,4

Conforme dito anteriormente na seção 2.3.6 a magnetização de saturação (M_s) é definida como o valor máximo de magnetização alcançado quando um campo magnético suficientemente alto é aplicado (LU; ZHENG; JIANG, 2007). A Figura 18 apresenta as curvas de magnetização em temperatura ambiente para as amostras MFH-m e MFH-n. A Tabela 5 mostra os resultados de magnetização dos nanoadsorventes.

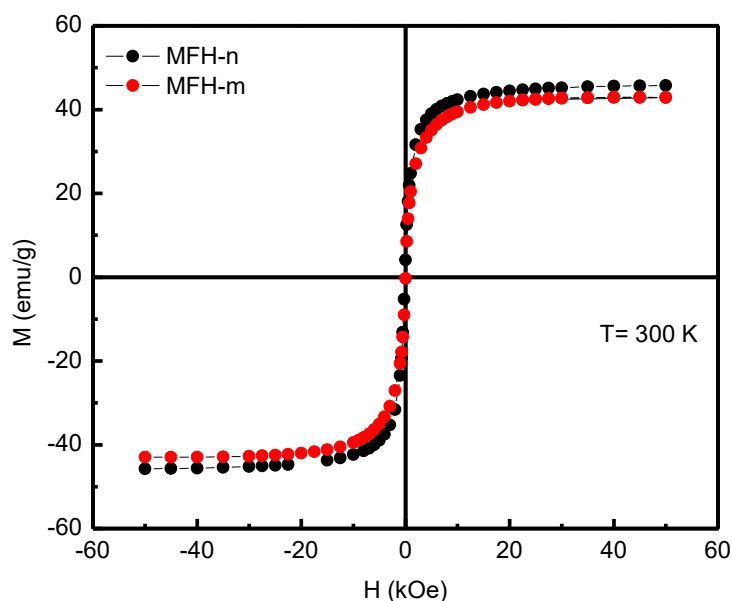


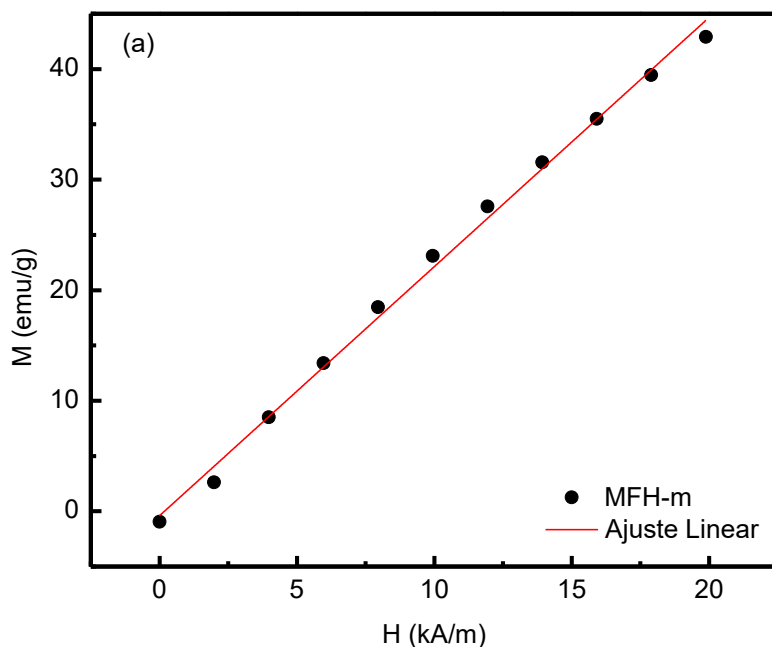
Figura 18: Curvas de magnetização dos nanoadsorventes MFH-m e MFH-n.

Tabela 5: Resultados da caracterização magnética dos nanoadsorventes elaborados.

Amostra	M_s ($emu g^{-1}$)	χ
MFH-m	42,8	2,2
MFH-n	45,7	2,0

Como se pode observar, as amostras investigadas não apresentam histerese magnética. As magnetizações remanentes e os campos coercivos possuem valores nulos, indicando um comportamento superparamagnético. A partir de uma simples análise foi possível identificar a magnetização de saturação para ambas as amostras. Para amostra a MFH-n esse valor foi de $45,7 \text{ emu g}^{-1}$ e para a amostra MFH-m de $42,8 \text{ emu g}^{-1}$. Essa pequena diferença nos valores de magnetização de saturação pode estar relacionada com a distribuição e diferença de tamanho entre os nanoadsorventes, como descrito por (PRABHAKARAN et al., 2017). Além disso, espera-se um valor maior para partículas de tamanho maior como é o caso da amostra MFH-n. Esses resultados estão descritos em detalhe na Tabela 5. Em geral, as nanopartículas à base de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) apresentam uma curva de magnetização de saturação relativamente maior comparada as outras ferritas de estrutura espinélio (RAJENDRAN et al., 2001).

As curvas de magnetização em função do campo magnético ajustadas linearmente estão apresentadas na Figura 19.



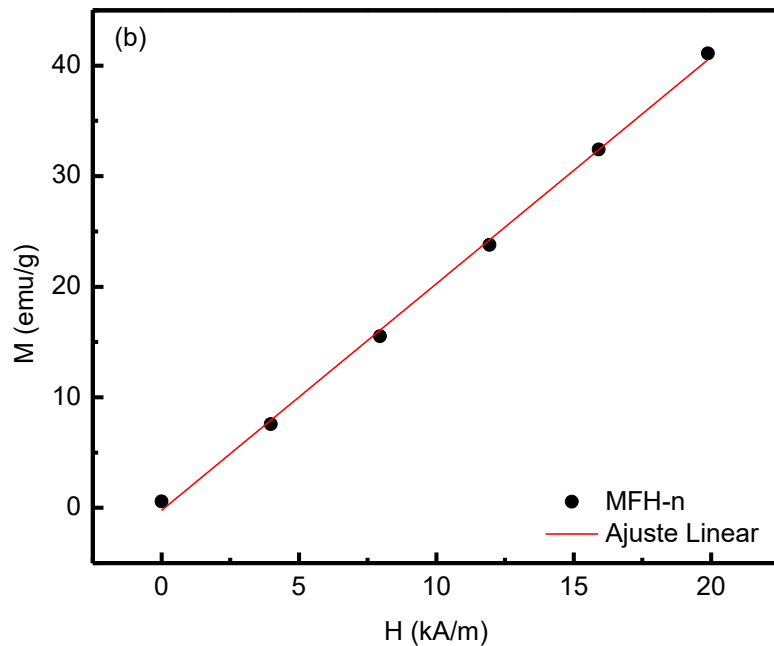


Figura 19: Curvas de magnetização em função do campo magnético das amostras MFH-m (a) e MFH-n (b) ajustadas linearmente.

A partir dos dados do ajuste linear e da equação 23, a susceptibilidade magnética dos nanoadsorventes MFH-m e MFH-n foi determinada. Os resultados conforme apresentados na Tabela 5 mostram que ambos os nanoadsorventes são fortemente magnéticos, ou seja, são sensíveis ao campo magnético e portanto, são capazes de separar as fases líquida e sólida com facilidade após o processo de adsorção (HU; LO; CHEN, 2007b).

As Figuras 20 e 21 mostram os espectros de XPS dos níveis Fe(2p) e Co(2p) das amostras de nanoadsorventes elaborados. A Tabela 6 lista as energias de ligação e a composição percentual das espécies químicas de interesse, obtidas a partir do ajuste dos espectros.

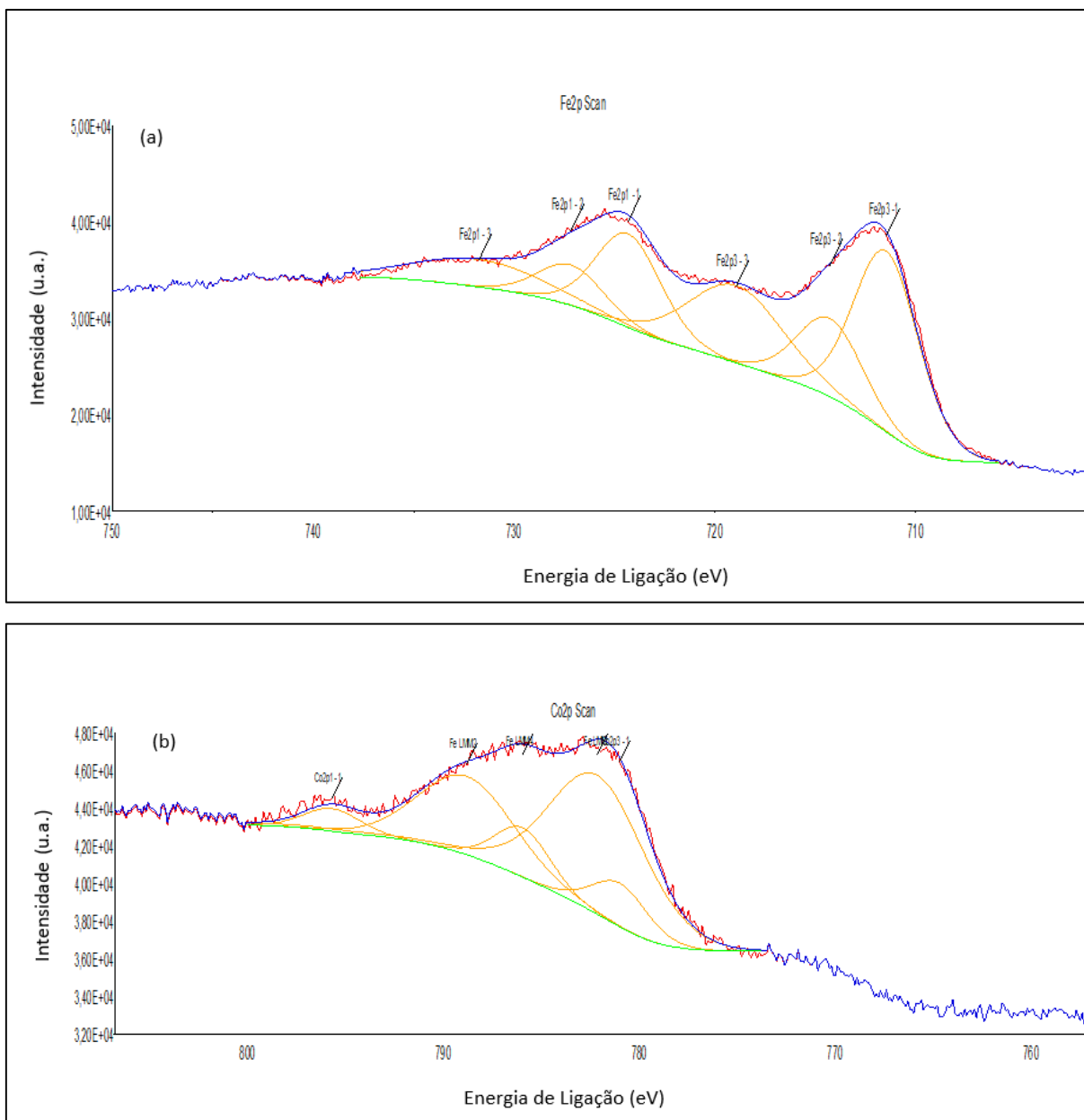


Figura 20: Espectros de XPS da amostra MFH-m nos níveis Fe(2p) (a) e Co(2p) (b).

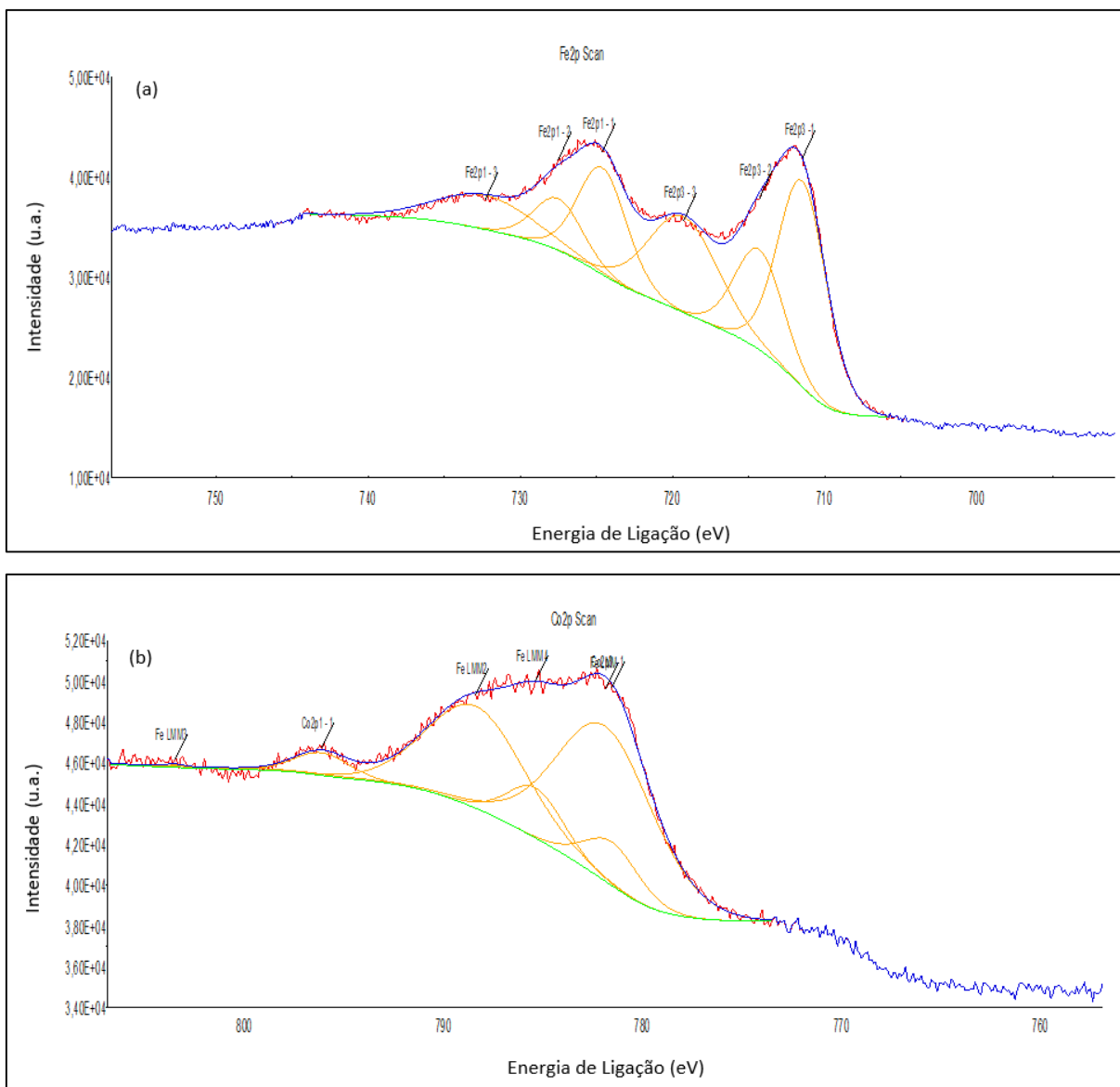


Figura 21: Espectros de XPS da amostra MFH-n nos níveis Fe(2p) (a) e Co(2p) (b).

Por ser uma técnica essencialmente de superfície, a espectroscopia XPS fornece informações valiosas para se investigar a característica *core-shell* dos nanoadsorventes. A partir dos resultados mostrados na Tabela 6, verifica-se que a razão da quantidade de átomos de ferro e oxigênio em ambas amostras é 0,65, valor muito próximo ao da estequiometria da fórmula mínima Fe_2O_3 . Outro fator importante a ser considerado é a baixa quantidade de íons Co^{2+} detectado nos experimentos. Como o feixe de fotoelétrons tem penetração limitada, o sinal fraco de XPS oriundo do nível Co(2p) é compatível com o fato de os íons Co^{2+} não estarem na superfície, mas sim localizados no *core* da nanopartícula.

Tabela 6: Energias de ligação e composição percentual das espécies químicas de interesse, obtidas a partir do ajuste dos espectros de XPS.

Amostra	Nível	Pico (eV)	% Atômica
MFH-n	Co2p _{3/2}	781,6	1,0
	Fe2p _{3/2} -1	711,5	
	Fe2p _{3/2} - 2	714,3	28,8
	Fe2p _{3/2} - 3	719,3	
	O1s - 1	530,8	44,1
	O1s - 2	533,2	8,7
MFH-m	Co2p _{3/2}	781,7	1,2
	Fe2p _{3/2} - 1	711,5	
	Fe2p _{3/2} - 2	714,3	28,9
	Fe2p _{3/2} - 3	719,0	
	O1s - 1	530,6	42,1
	O1s - 2	533,1	11,3

Se, por um lado, a análise semi-quantitativa da composição da superfície fornece forte indício da presença de maghemita, por outro lado, a análise das energias de ligação definitivamente comprova esse resultado. Com efeito, a presença do pico satélite em 719 eV é característico da maghemita (GOTA et al., 1999) (JIANG et al., 2013b) (PENG; JIANG; BAI, 2011). Ainda, a análise multiplete do pico Fe(2p_{3/2}) indica novamente a presença de maghemita na superfície dos nanoadsorventes (GROSVENOR et al., 2004).

3.2 Resultados das Baterias de Testes

A Figura 22 mostra os resultados da capacidade de adsorção ajustados com os modelos de *Langmuir* e *Freundlich*. A Tabela 7 apresenta os parâmetros obtidos a partir de cada modelo.

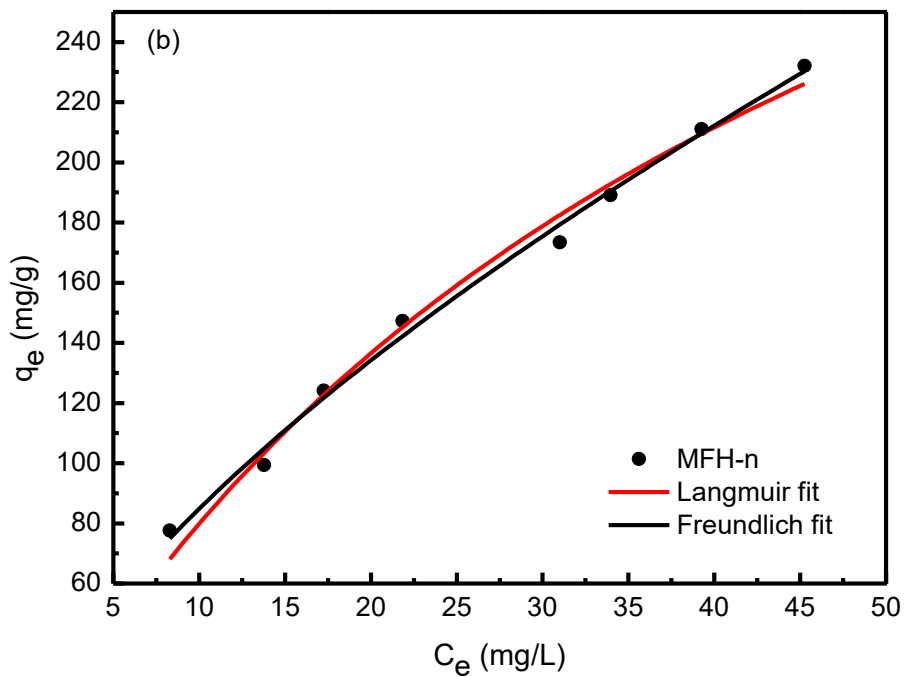
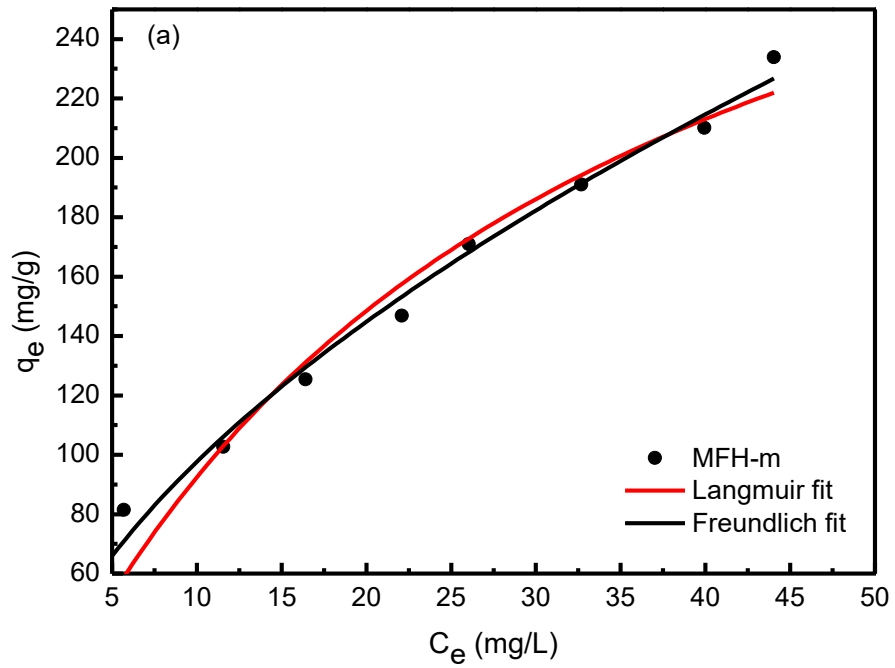


Figura 22: Ajuste dos resultados de adsorção com os modelos de *Langmuir* e *Freundlich*, para se investigar a influência da concentração inicial na capacidade de adsorção dos nanoadsorventes MFH-m (a) e MFH- (b).

Tabela 7: Parâmetros obtidos pelas isotermas de *Langmuir* e *Freundlich*.

Isoterma	Parâmetro	MFH-m	MFH-n
<i>Langmuir</i>	K_L (L/mg)	0,03	0,02
	$Q_{máx}$ (mg/g)	377,2	470,2
	R ²	0,97	0,98
	EPAM (%)	7,65	4,99
<i>Freundlich</i>	K_F (mg ^{1-1/n} g ⁻¹ L ^{1/n})	26,41	18,50
	n	1,76	1,51
	$Q_{máx}$ (mg/g)	554,7	533,4
	R ²	0,99	0,99
	EPAM (%)	6,77	3,42

É possível inferir dos dados da Tabela 7, que o modelo de isoterma de *Freundlich* apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais para ambos os nanoadsorventes, por apresentar altos coeficientes de correlação (R²) e mais baixos valores de EPAM. Esses resultados revelam que o processo de adsorção de Cr(VI) pelos nanomateriais propostos ocorre em multicamadas, em uma superfície com distribuição heterogênea de energia.

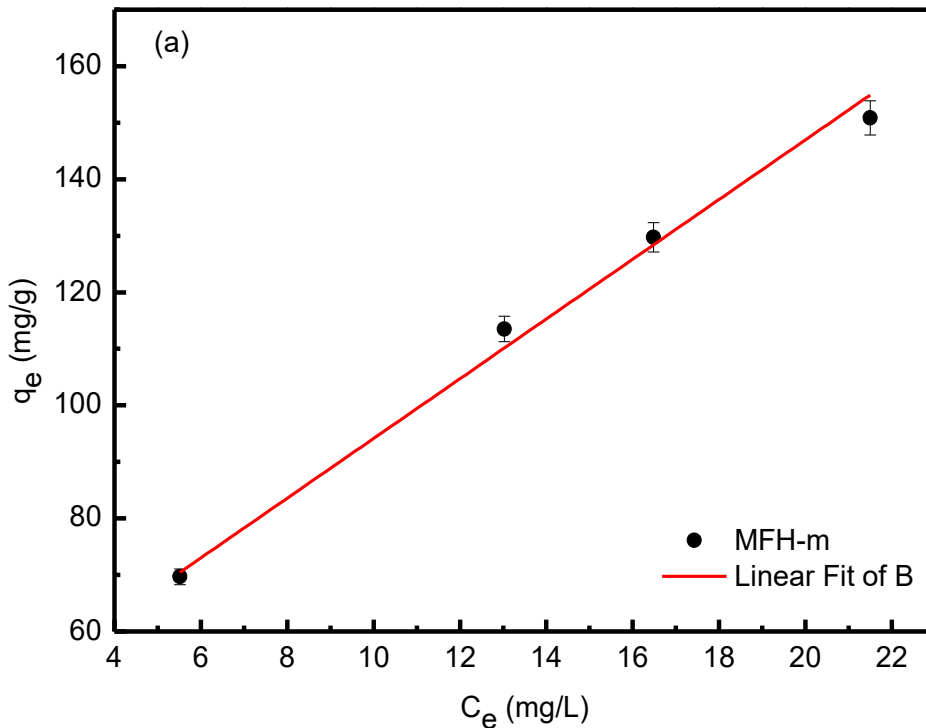
O modelo de *Freundlich* tem sido empregado com sucesso para caracterizar a adsorção de Cr(VI) por diversos tipos de adsorventes (LAZARIDIS; BAKOYANNAKIS; DELIYANNI, 2005) (VEGLIO'; BEOLCHINI, 1997) e permite se obter informações importantes acerca do processo de adsorção. Neste contexto, os resultados de adsorção podem ser explicados a partir de um modelo que leva em consideração as propriedades da dupla camada elétrica da superfície dos nanoadsorventes.

Em pH = 2,5, devido ao elevado valor de saturação da densidade de carga, um forte campo eletrostático é formado em torno da superfície das nanopartículas. Isso ocasiona uma condensação de espécies aniônicas do Cr(VI) em multicamadas. O número de íons de Cr(VI) diminui à medida que a distância da superfície das nanopartículas aumenta, devido à diminuição da intensidade do campo eletrostático. Após determinado ponto, provavelmente próximo ao plano de cisalhamento, a energia térmica se torna maior do que a energia de interação eletrostática, o que faz a adsorção cessar.

Com relação à capacidade de adsorção, o tamanho médio do nanoadsorvente revelou-

se ser um parâmetro de grande importância. A amostra MFH-m apresentou maior valor de K_F , o que significa que o nanoadsorvente de menor tamanho médio possui maior capacidade de adsorção. Esse resultado está fortemente relacionado à sua maior área superficial, que fornece maior número de sítios ativos por massa de nanoadsorvente. Os valores de n , que representam o fator de heterogeneidade do sistema, foram encontrados da ordem de 1,5, o que indica que a adsorção é favorável para os dois nanoadsorventes (KUSHWAHA; SREEDHAR; SUDHAKAR, 2012). Nesse caso, como a amostra MFH-m apresentou maior valor de n , pode-se inferir que as espécies de Cr(VI) apresentam maior afinidade pelos nanoadsorventes dessa amostra.

A Figura 23 exibe os gráficos de $q_e \times C_e$, em que a concentração inicial (C_0) de Cr(VI) foi mantida constante e a massa dos nanoadsorventes foi variada, objetivando-se determinar a capacidade máxima de adsorção ($Q_{máx}$).



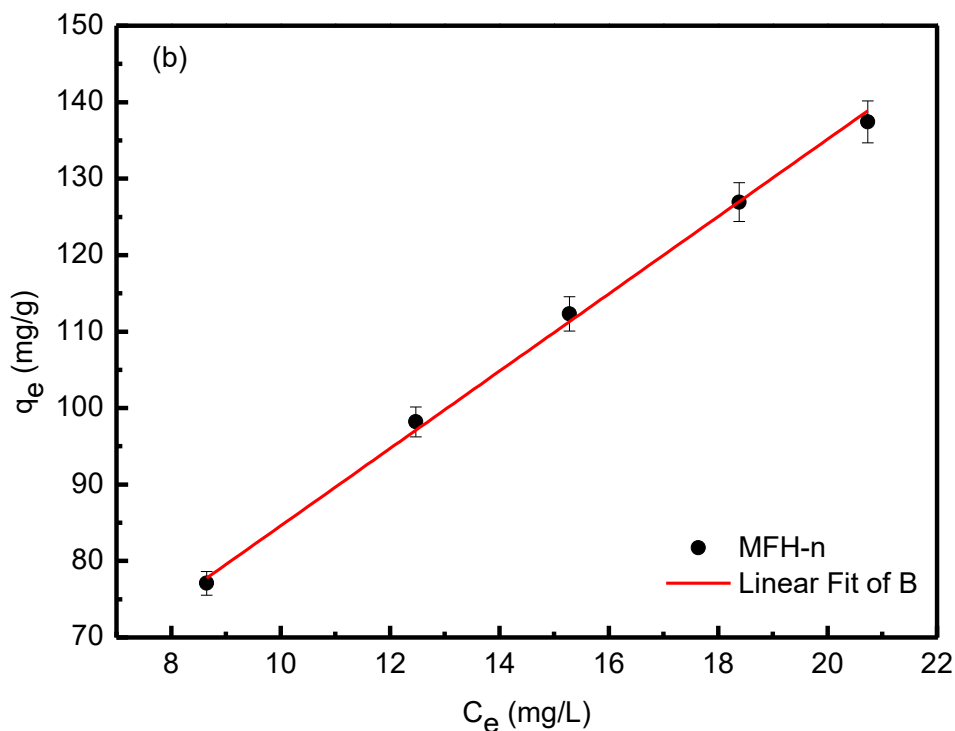


Figura 23: Gráfico de q_e versus C_e dos nanoadsorventes MFH-m (a) e MFH-n (b) utilizados na determinação de $Q_{máx}$.

A partir do ajuste por regressão linear e utilizando a equação 26, os resultados de $Q_{máx}$ são apresentados na Tabela 7. Como esperado, o nanoadsorvente MFH-m apresentou uma maior capacidade máxima de adsorção por grama, igual a 554,7 mg/g, enquanto que para o nanoadsorvente MFH-n o $Q_{máx}$ encontrado foi de 533,4 mg/g. Esse resultado está fortemente correlacionado à área superficial, como descrito na Tabela 4. Por outro lado, a capacidade máxima de adsorção por área foi maior para a amostra MFH-n (15,6 mg/m²), comparado à amostra MFH-m (3,6 mg/m²). Isso pode ser explicado pelo menor valor de saturação de densidade de carga superficial da amostra MFH-n, resultado de efeitos de interface e de tamanho finito que se tornam mais importantes à medida que o diâmetro médio da partícula é reduzido (CAMPOS et al., 2013). De toda forma, para a comparação de performance visando aplicações tecnológicas, deve ser considerada a capacidade de adsorção por massa de nanomaterial, o que reforça a maior eficiência da amostra MFH-m.

A Tabela 8 compara os valores de $Q_{máx}$ (capacidade máxima de adsorção por *Freundlich*) encontrados neste trabalho com o $Q_{máx}$ de outros adsorventes aplicados na

adsorção de Cr(VI).

Tabela 8: Comparação da capacidade máxima de adsorção de nanoadsorventes na adsorção de Cr(VI).

Nanoadsorvente- Isoterma ajustada	$Q_{máx}$ (mg g ⁻¹)	Referência
MFH-m- <i>Freundlich</i>	554,7	Este trabalho
MFH-n- <i>Freundlich</i>	533,4	Este trabalho
Nanopartículas magnéticas de maghemita- <i>Langmuir</i>	1,62	(JIANG et al., 2013b)
Nanopartículas magnéticas de quitosana- <i>Langmuir</i>	55,80	(THINH et al., 2013)
Nanopartículas magnéticas de magnetita- <i>Langmuir</i>	20,16	(RAJPUT; PITTMAN; MOHAN, 2016)
Nanopartículas magnetita-maghemita- <i>Langmuir</i>	6,0	(CHOWDHURY; YANFUL; PRATT, 2012)
Compósitos magnéticos de óxidos de grafeno- <i>Langmuir</i>	293,3	(WANG et al., 2015a)
Nanopartículas magnéticas do tipo <i>core-shell</i> (Fe ₃ O ₄ @poli-fenilenodiamina) - <i>Langmuir</i>	246,09	(WANG et al., 2015b)

Apesar de os valores de $Q_{máx}$ terem sido estimados a partir da isoterma de melhor ajuste (*Freundlich*); valores dos quais apresentam a mesma ordem de grandeza aos valores estimados por *Langmuir* (Tabela 7), os resultados da Tabela 8 mostram que os nanoadsorventes magnéticos elaborados neste trabalho apresentam altos valores de $Q_{máx}$, podendo ser comparados aos encontrados em literaturas que também fizeram o uso de nanoadsorventes magnéticos na adsorção de Cr(VI).

3.2.1 Íons Competidores

Em efluentes industriais reais, a presença de outros íons pode gerar competição pelos sítios ativos dos nanoadsorventes, e assim influenciar diretamente na sua capacidade de adsorção. A porcentagem de remoção alcançada pelos nanoadsorventes MFH-m e MFH-n na presença de íons competidores no processo de adsorção de Cr(VI) é apresentada na Figura 24.

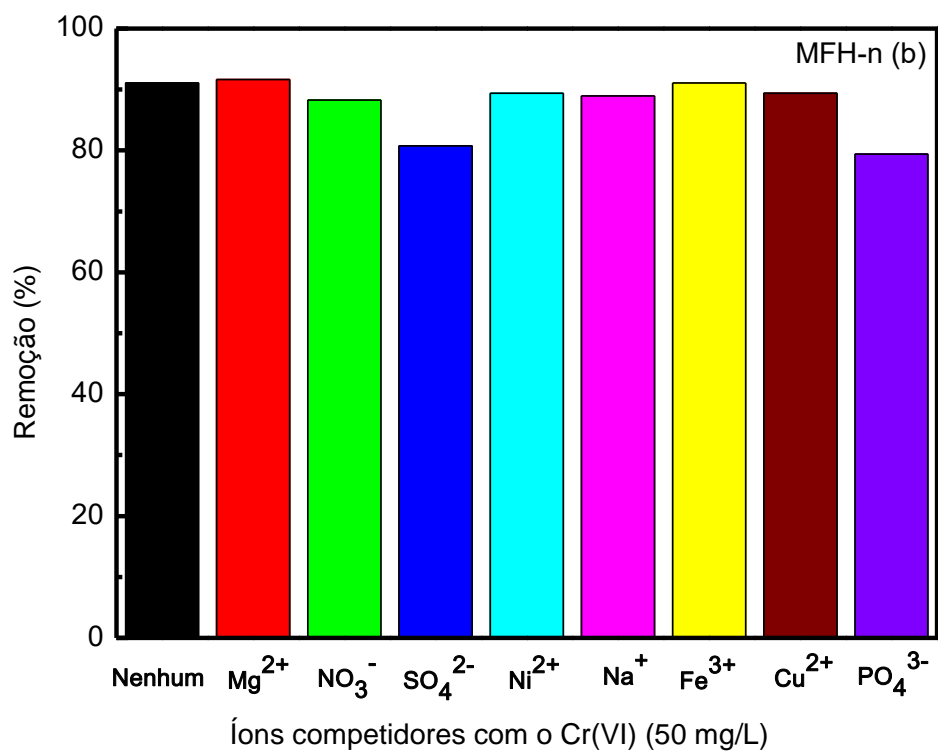
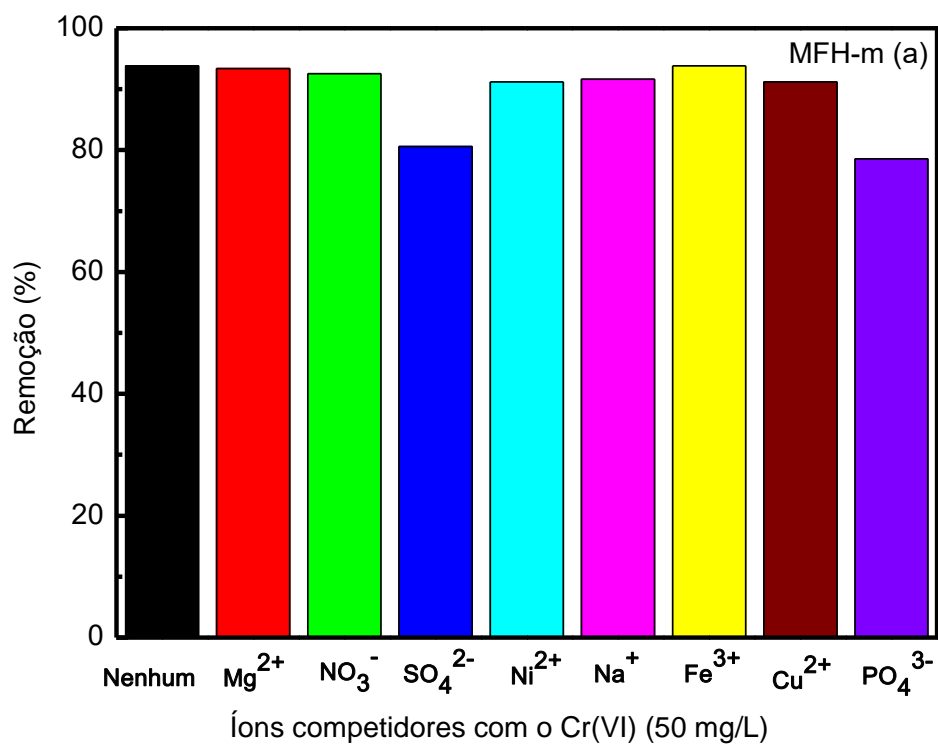


Figura 24: Efeito de íons comuns na porcentagem de remoção de Cr(VI) pelos nanoadsorventes magnéticos MFH-m (a) e MFH-n (b). Cada teste de seletividade foi realizado com solução de Cr(VI) e do íon competidor ambos na concentração de 50 mg/L.

A Figura 24 mostra que os cátions Na^+ , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Fe^{3+} não apresentaram interferência na remoção de Cr(VI) a $\text{pH} = 2,5$, pois os mesmos não possuem afinidade pelos sítios superficiais $\equiv\text{FeOH}_2^+$ disponíveis das nanopartículas. Por outro lado, os ânions SO_4^{2-} e PO_4^{3-} reduziram a capacidade de adsorção de Cr(VI) em 11%. Já o ânion NO_3^- , por ser um ligante fraco não afetou o processo adsorptivo, logo sua competitividade com o Cr(VI) pode ser ignorada (HU; CHEN; LO, 2005). De acordo com os resultados apresentados os nanoadsorventes MFH-m e MFH-n apresentaram uma boa seletividade para a adsorção de Cr(VI) .

3.2.2 Parâmetros Termodinâmicos

Como discutido na seção 1.3, a determinação dos parâmetros termodinâmicos em processos adsorptivos é um tema de muita controvérsia na literatura, em que muitos erros podem ser identificados, principalmente no cálculo da variação da energia livre de Gibbs (ΔG°) do processo de adsorção. No cerne desta questão está a determinação da constante termodinâmica referente ao equilíbrio de adsorção envolvido, principalmente no que se refere às unidades de medida. A percepção equivocada do valor da constante termodinâmica acarreta problemas não somente no valor absoluto dos parâmetros termodinâmicos calculados, mas também na interpretação dos fenômenos físico-químicos atinentes ao processo de adsorção.

Neste trabalho, o processo de adsorção de Cr(VI) pelos nanomateriais elaborados seguiu o modelo de isoterma de *Freundlich*, de modo que a constante de equilíbrio termodinâmica (K_c) foi estimada por meio da equação 5. Os valores da variação de entalpia padrão (ΔH°) e da variação de entropia padrão (ΔS°) do processo foram respectivamente determinadas a partir da inclinação e da interceptação da curva de $\ln K_c \times 1/T$ plotados a partir da equação de *van't Hoff* (Figura 25). Finalmente, a variação de energia livre de Gibbs padrão foi calculada pela relação $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$.

Os parâmetros termodinâmicos obtidos dos testes de adsorção estão listados na Tabela 9.

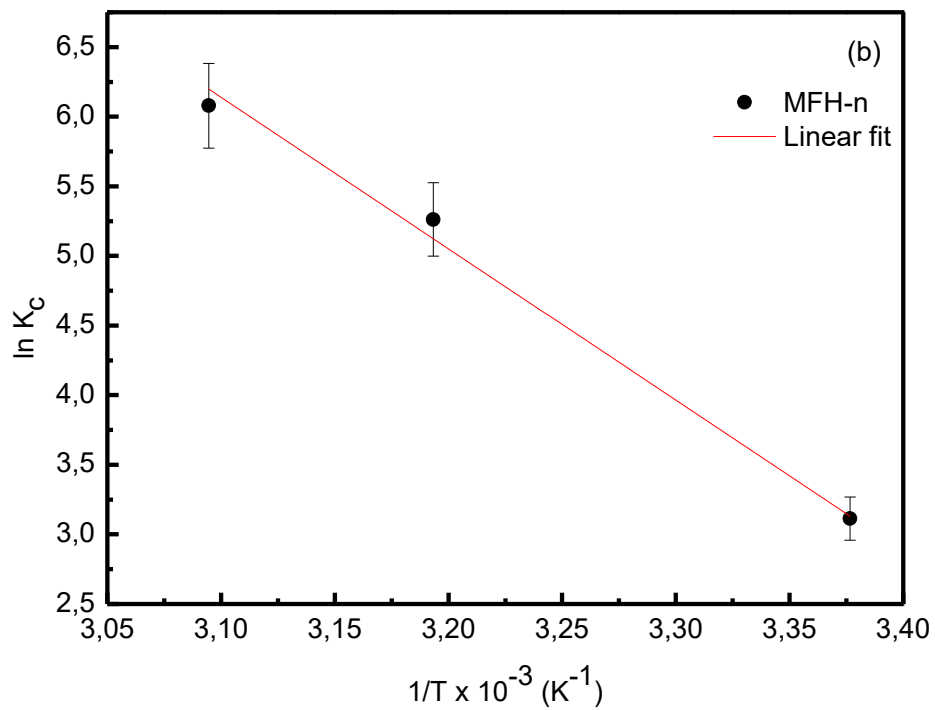
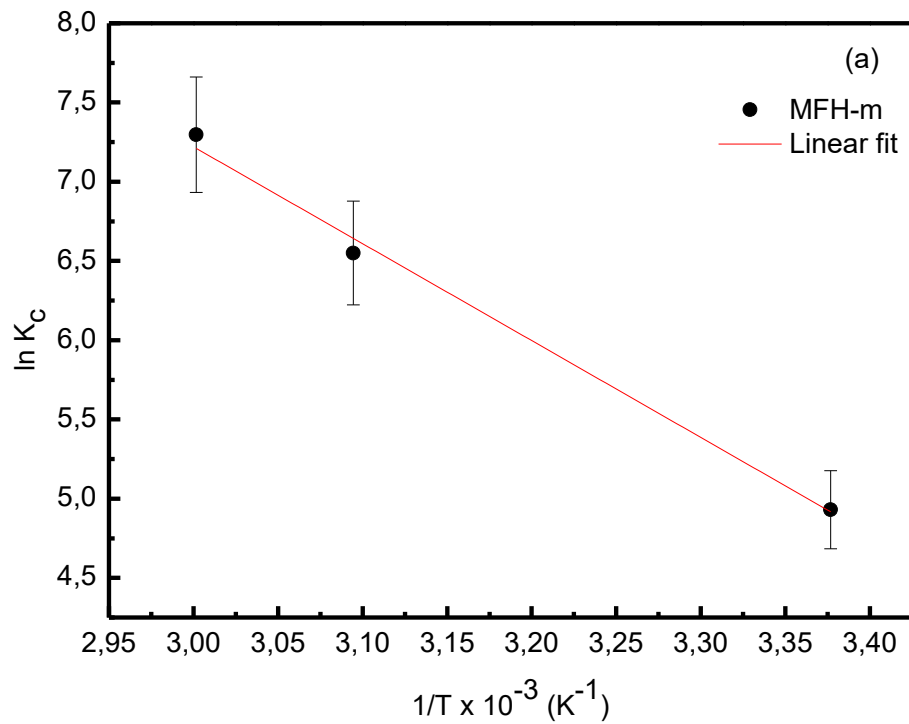


Figura 25: Gráficos de *van't Hoff* referente ao processo de adsorção de Cr(VI) pelos nanoadsorventes MFH-m (a) e MFH-n (b).

Tabela 9: Parâmetros termodinâmicos obtidos a partir dos dados da isoterma de *Freundlich* no processo de adsorção de Cr(VI).

Amostra	T (K)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
MFH-m	296,15	-12,1	50,8	212,5
	323,15	-17,6		
	333,15	-20,2		
MFH-n	296,15	-7,7	90,4	331,3
	313,15	-13,7		
	323,15	-16,3		

De acordo com a Tabela 9 os valores negativos de ΔG° indicam que o processo de adsorção de Cr(VI) pelos nanoadsorventes é de natureza espontânea. A medida que a temperatura foi aumentada, a variação de energia livre do sistema tornou-se mais negativa, o que significa que a capacidade de adsorção é favorecida em temperaturas mais elevadas. Esse fato pode estar relacionado à ativação de mais sítios na superfície dos nanoadsorventes com o aumento da temperatura (AWWAD; FARHAN, 2012), provocando uma grande mobilidade das espécies iônicas de Cr(VI) presentes na solução aos sítios ativos disponíveis das nanopartículas. O fato também pode ser explicado levando em consideração que quando a temperatura do sistema no processo de adsorção é aumentada, a energia cinética dos íons CrO_4^{2-} também se torna mais elevada. Esse aumento na energia cinética resulta no maior contato entre as espécies químicas do Cr(VI) e os sítios ativos dos nanoadsorventes, provocando um aumento na eficiência do processo de adsorção (CORREA; GÓMEZ, 2010).

Os valores positivos relacionados à variação de entalpia padrão (ΔH°) revelaram que a interação entre os sítios ativos das nanopartículas magnéticas estudadas e as espécies de Cr(VI) é de natureza endotérmica. Essa característica endotérmica pode ser explicada ao considerar que os íons CrO_4^{2-} e HCrO_4^- perdem parte da sua camada de hidratação quando são adsorvidos. Esse processo consome energia, que excede a energia liberada quando os íons se ligam aos sítios da superfície (ANASTOPOULOS; KYZAS, 2016) (YANG et al., 2010).

Os valores positivos de ΔS° mostram que houve um aumento na aleatoriedade na interface sólido- solução no processo de adsorção de Cr(VI). Esse aumento na desordem pode ser atribuído à entropia translacional extra adquirida pelas moléculas de água, que estavam

previamente adsorvidas ou localizadas nas multicamadas ao redor da superfície, após seu deslocamento pelos íons Cr(VI) (ANASTOPOULOS; KYZAS, 2016).

Os resultados da termodinâmica de adsorção de Cr(VI) por nossos nanomateriais estão em excelente acordo com a literatura. Arivoli e colaboradores (ARIVOLI; KARUPPAIAH; SARAVANAN, 2008) investigaram a termodinâmica de adsorção de Cr(VI) usando como adsorvente carbono ativado preparado por tratamento ácido. Os valores da variação da energia livre de Gibbs obtidos foram negativos, indicando uma adsorção altamente favorável e espontânea. Os resultados referentes à variação de entalpia e variação de entropia foram positivos, indicando a natureza endotérmica do processo e o aumento da aleatoriedade na interface sólido-solução.

Na mesma direção Li et. al. (2009) analisou o mecanismo de adsorção de Cr(VI) por hidróxido de alumínio e magnésio (AMH), que se mostrou espontâneo, endotérmico e com aumento de entropia. Os autores justificaram a variação positiva de ΔS° pela liberação de moléculas de água e ânions de cloreto presentes na superfície dos AMH após o processo de adsorção.

Correa e Gómez exploraram as propriedades de adsorção de Cr(VI) por fosfato de ferro em solução assim como os parâmetros termodinâmicos envolvidos (CORREA; GÓMEZ, 2010). Os resultados deste estudo revelaram novamente que a adsorção seguiu um processo espontâneo, devido aos valores negativos de ΔG° . O autor relatou que o valor positivo de ΔS° gerou um aumento na aleatoriedade sólido-solução pela fixação de íons Cr(VI) no fosfato de ferro. Já a variação de entalpia positiva ($45,9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) mostrou que o processo é de natureza endotérmica.

Estudos de remoção de íons Cr(VI) de soluções aquosas por microesferas de divinilbenzeno-1-vinil-imidazole, (KARA; DEMIRBEL, 2012) e por liga Al-Zn-In (VASUDEVAN; LAKSHMI; SOZHAN, 2011) confirmaram novamente o caráter endotérmico e o aumento da aleatoriedade do processo de adsorção. A adsorção foi termodinamicamente favorável e espontânea, devido a variação da energia livre de Gibbs apresentar resultados negativos.

Wang e colaboradores (WANG et al., 2015a) empregaram nanopartículas de óxido de grafeno na remoção de Cr(VI) e investigaram os parâmetros termodinâmicos envolvidos no processo. Novamente a adsorção seguiu uma tendência espontânea, e mostrou-se de caráter endotérmico. O estudo ainda revela que o aumento da aleatoriedade (ΔS° positivo) ocorre na

estrutura interna do adsorvente durante a adsorção.

Em todos os trabalhos discutidos anteriormente, as interpretações quanto aos valores de ΔG° , ΔH° e ΔS° apresentados seguiram a mesma linha de raciocínio do presente estudo, ou seja, em todos os casos o processo de adsorção de Cr(VI) foi espontâneo, de natureza endotérmica e houve aumento da aleatoriedade na interface sólido-solução. Porém o que deve ser destacado em todos os casos, é a metodologia empregada no cálculo desses parâmetros. Considerando a variedade de adsorventes aplicados, para cada estudo a constante de equilíbrio termodinâmica foi calculada de acordo com a isoterma de adsorção de melhor ajuste, e em nenhum desses estudos a dimensionalidade da constante foi considerada, diferentemente do presente trabalho.

A magnitude dos valores de ΔH° e ΔG° fornece informações importantes sobre o mecanismo de adsorção envolvido na remoção de Cr(VI). Em geral, o calor envolvido em processos de adsorção física é inferior a 20 kJ/mol, enquanto que nos processos de adsorção química situa-se no intervalo de 80 a 200 kJ/mol (ANASTOPOULOS; KYZAS, 2016). No caso da variação de energia livre, em processos de adsorção física os valores situam-se entre 2 e 20 kJ/mol e em processos de adsorção química entre 80 e 400 kJ/mol (BABARINDE et al., 2013). Portanto, os resultados termodinâmicos obtidos neste trabalho sugerem que o processo de adsorção de Cr(VI), na condição ótima de pH, ocorre por meio de fisissorção e quimissorção ao mesmo tempo. Esse comportamento é consistente com a formação de uma camada interna de íons HCrO_4^- quimissorvidos, que podem estar eletrostaticamente ligados a sítios $\equiv\text{FeOH}_2^+$, rodeada por camadas subseqüentes em que os íons HCrO_4^- hidratados estão fisissorvidos devido ao campo eletrostático local. Outros estudos sobre remoção de poluentes de águas residuais também reportaram processos de adsorção reversíveis com fisissorção e quimissorção paralelamente (LEE; CHEON; KAM, 2003) (AL-ANBER; AL-ANBER, 2008).

A determinação do calor isostérico do processo de adsorção de Cr(VI) foi feita a partir da declividade das curvas de $\ln C_e \times 1/T$, como discutido na seção 1.3.3 (Figura 26). A Tabela 10 lista os valores de ΔH_x obtidos para iguais quantidades de Cr(VI) adsorvido (20, 40, 50 e 100 mg/g) para as duas amostras investigadas.

Os valores positivos de ΔH_x confirmam o caráter endotérmico do processo de adsorção. É importante destacar também que os valores do calor isostérico de adsorção variam com a quantidade de Cr(VI) adsorvido, o que corrobora a heterogeneidade do processo de adsorção

(ANIRUDHAN; RADHAKRISHNAN, 2008) (GHOSAL; GUPTA, 2015) (HEIDARI et al., 2014). De acordo com a literatura (SAHA et al., 2010), os valores de ΔH_x são mais elevados para menor quantidade de adsorvato adsorvido e diminui de forma constante com o aumento de q_e , como observado em nossos experimentos.

Esse comportamento pode ser entendido com base no modelo proposto para explicar a adsorção em multicamadas, discutido anteriormente. Com efeito, para menores valores de q_e , ocorrem inicialmente as interações nanoadsorvente- Cr(VI), na camada interna de adsorção, em que os íons HCrO_4^- e/ou CrO_4^{2-} ligam-se a sítios superficiais ativos ($\equiv\text{FeOH}_2^+$). Por se tratar de uma adsorção química, a energia envolvida é de maior intensidade. Com o aumento da quantidade de Cr(VI) adsorvido, ou seja, para maiores valores de q_e , vão se formando as camadas de adsorção subsequentes em que ocorrem as interações adsorvente-adsorvato de natureza física, que são menos energéticas.

Tabela 10: Resultados dos cálculos do calor isostérico de adsorção.

Amostra	q_e (mg/g)	ΔH_x (kJ/mol)
MFH-m	20	9,5
	40	6,4
	50	5,6
	100	3,6
MFH-n	20	11,9
	40	10,8
	50	9,3
	100	5,7

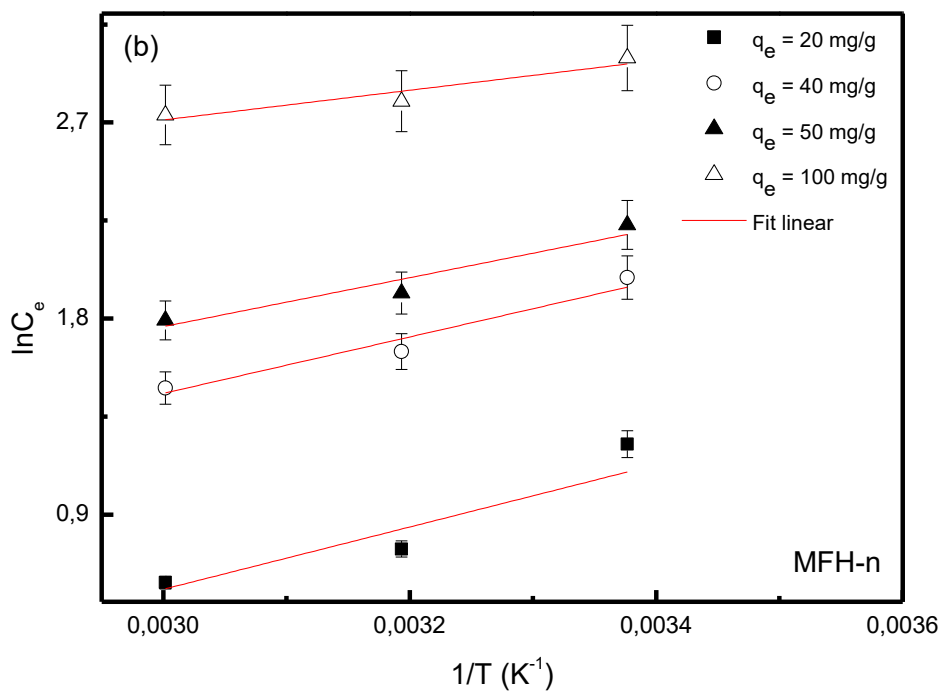
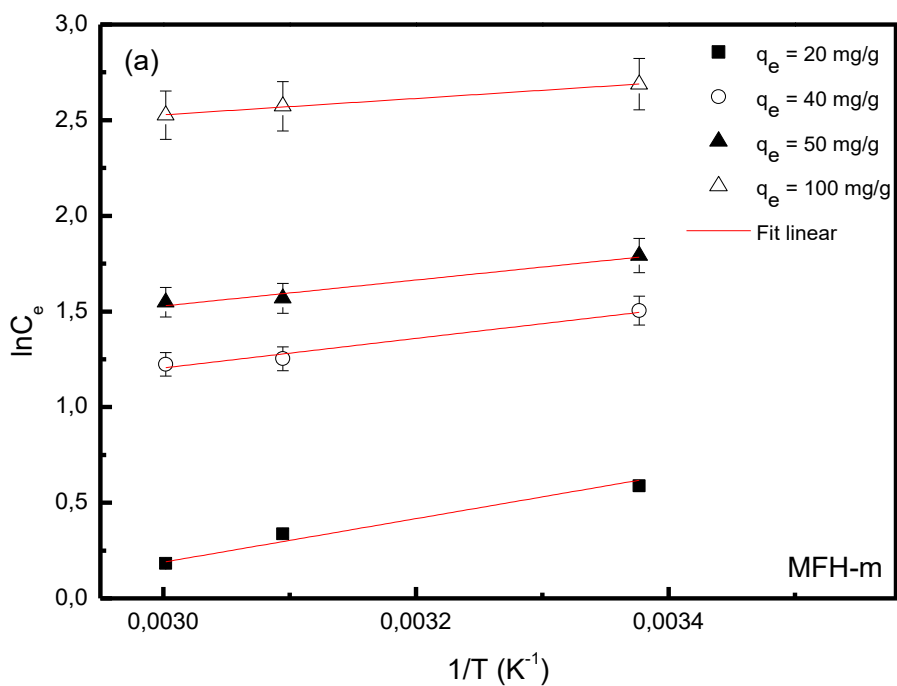


Figura 26: Curvas isotérmicas em diferentes condições de quantidade de Cr(VI) adsorvido para as amostras MFH-m (a) e MFH-n (b).

O tamanho médio dos nanoadsorventes também é um fator que afeta as propriedades termodinâmicas de adsorção de Cr(VI) pelos nanomateriais propostos. Com relação à variação de energia livre padrão, pode-se verificar, de acordo com a Tabela 9, que a espontaneidade do processo de adsorção com os nanoadsorventes de menor tamanho médio, amostra MFH-m, é mais elevada, pois apresentaram maiores valores absolutos de ΔG° . Esse resultado corrobora os valores mais elevados de capacidade máxima de adsorção encontrados (Tabela 7), o que está fortemente correlacionado à maior área superficial das nanopartículas dessa amostra. No que se refere à variação de entalpia padrão e ao calor isostérico, o processo de adsorção de Cr(VI) com os nanomateriais da amostra MFH-n, de maior tamanho médio, apresentou-se mais endotérmico. Esse comportamento pode ser explicado com base nos valores mais reduzidos de K_F e n para essa amostra: como a afinidade das espécies de Cr(VI) pelos nanoadsorventes é menor, globalmente é necessária mais energia para realizar a adsorção.

CONCLUSÃO E FUTURAS PROPOSTAS

Os nanoadsorventes magnéticos *core-shell* do tipo $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obtidos pelo método de coprecipitação em meio alcalino com metilamina e hidróxido de sódio e rotuladas MFH-m e MFH-n respectivamente, foram sintetizados com sucesso. Os nanoadsorventes foram submetidos à processos de caracterização físico-química, apresentando dois tamanhos médios, sendo de 7,5 nm para a amostra MFH-m e 14,6 nm para a amostra MFH-n. Os resultados satisfatórios de FT-IR e de magnetização mostraram respectivamente que os nanoadsorventes magnéticos elaborados foram capazes de adsorver Cr(VI) e são fortemente magnéticos. As medidas de XPS foram capazes de confirmar a presença de maghemita na superfície dos nanoadsorventes.

Nos testes de adsorção realizados a $\text{pH} = 2,5$ à uma taxa de agitação orbital de 400 RPM e tempo de contato de 30 minutos, verificou-se que o Cr(VI) foi adsorvido de soluções aquosas com eficiência pelos nanoadsorventes. Verificou-se também através destes estudos que o modelo de isoterma de adsorção que melhor se ajustou foi o de *Freundlich*, revelando que o processo de adsorção ocorre em multicamadas em uma superfície de distribuição de energia heterogênea. Através do modelo de *Freundlich* foi possível ainda estimar a capacidade máxima de adsorção dos nanoadsorventes, igual a 554,7 e 533,4 mg/g para o MFH-m e MFH-n respectivamente, resultados os quais são satisfatórios quando comparados com outros nanoadsorventes similares na literatura. O fato de o nanoadsorvente MFH-m apresentar uma maior capacidade máxima de adsorção está relacionada ao seu menor tamanho médio, o que lhe configura uma maior área superficial e um maior número de sítios ativos por massa de nanoadsorvente.

Os íons que comumente coexistem com o Cr(VI) em efluentes industriais reais não apresentaram em geral uma interferência significativa no processo adsorptivo, porém, os ânions SO_4^{2-} e PO_4^{3-} reduziram a capacidade adsorptiva em 11%. Apesar dessa pequena redução, os nanoadsorventes produzidos mostraram uma boa seletividade pelo Cr(VI).

Os estudos sobre o efeito da temperatura no processo de adsorção de Cr(VI) pelos nanomateriais elaborados, revelaram que o processo foi espontâneo, devido aos valores negativos da variação da energia livre de Gibbs padrão, certificando que a adsorção é favorecida em temperaturas mais elevadas. Os valores positivos na variação de entalpia

padrão, mostraram que o processo é de natureza endotérmica, resultado do qual é confirmado pelos valores positivos do calor isostérico, que também foram capazes de confirmar a heterogeneidade do processo. A variação da entropia padrão apresentou como resultado valores positivos, revelando que houve um aumento na aleatoriedade na interface sólido-solução. Por fim, através dos parâmetros termodinâmicos analisados pôde-se confirmar que o processo de adsorção de Cr(VI) pelos nanoadsorventes magnéticos MFH-m e MFH-n é favorável e ocorre por meio de fisissorção e quimissorção ao mesmo tempo.

Por fim, a aplicação dos nanoadsorventes magnéticos elaborados associados à separação química magneticamente assistida mostrou resultados promissores no ramo das nanotecnologias ambientais. Como uma futura proposta, seria de grande relevância realizar um estudo mais detalhado de todos esses processos em efluentes reais, ou seja, em efluentes de indústrias de tintas, curtumes e afins, os quais apresentam tanto a condicionante da temperatura quanto a sua vasta composição química simultaneamente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHSAN, S. et al. Effect of temperature on wastewater treatment with natural and waste materials. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 7, n. 3, p. 198–202, 2005.
- AL-ANBER, M.; AL-ANBER, Z. A. Utilization of natural zeolite as ion-exchange and sorbent material in the removal of iron. **Desalination**, v. 225, n. 1–3, p. 70–81, 2008.
- ALTURKMANI, A. Industrial Wastewater. **Environmental Engineering**, p. 1–32, 2013.
- AMIN, M. M. et al. Removal of Cr (VI) From Simulated Electroplating. **Environment Engineering and Management Journal**, v. 9, n. 7, p. 921–927, 2010.
- AMIN, M. M.; KHODABAKHSHI, A. Removal of Cr(VI) From Simulated Electroplating. **Environment Engineering and Management Journal**, v. 9, n. 7, p. 921–927, 2010.
- ANASTOPOULOS, I.; KYZAS, G. Z. Are the thermodynamic parameters correctly estimated in liquid-phase adsorption phenomena? **Journal of Molecular Liquids**, v. 218, p. 174–185, 2016.
- ANIRUDHAN, T. S.; RADHAKRISHNAN, P. G. Thermodynamics and kinetics of adsorption of Cu(II) from aqueous solutions onto a new cation exchanger derived from tamarind fruit shell. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 40, n. 4, p. 702–709, 2008.
- APPEL, C. et al. Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. **Geoderma**, v. 113, n. 1–2, p. 77–93, 2003.
- AQUINO, R. et al. Size control of MnFe₂O₄ nanoparticles in electric double layered magnetic fluid synthesis. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 252, p. 23–25, 2002.
- ARIVOLI, S.; KARUPPAIAH, M.; SARAVANAN, S. Adsorption of Chromium Ion by Acid Activated Low Cost Carbon-Kinetic , Mechanistic , Thermodynamic and Equilibrium Studies. **E. Journal of Chemistry**, v. 5, n. 4, p. 820–831, 2008.
- ASLAN, S. Adsorption of Heavy Metals onto Wastewater Treatment Plant Sludge. **European Scientific Journal**, 2016.
- AWWAD, A. M.; FARHAN, A. M. Equilibrium, Kinetic and Thermodynamics of Biosorption of Lead (II) Copper (II) and Cadmium (II) Ions from Aqueous Solutions onto Olive Leaves Powder. **American Journal of Chemistry**, v. 2, n. 4, p. 238–244, 2012.
- BABARINDE, A. et al. Biosorption of Ni (II), Cr (III), and Co (II) from Solutions Using *Acalypha hispida* Leaf : Kinetics , Equilibrium , and Thermodynamics. **Journal of Chemistry**, v. 2013, n. 460635, p. 8, 2013.

- BABEL, S. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 97, n. 1–3, p. 219–243, 2003.
- BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. Cr(VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan. **Chemosphere**, v. 54, n. 7, p. 951–967, 2004.
- BANERJEE, S. S.; CHEN, D. H. Fast removal of copper ions by gum arabic modified magnetic nano-adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, n. 3, p. 792–799, 2007.
- BARAKAT, M. A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 4, n. 4, p. 361–377, 2011.
- BENHAMMOU, A. et al. Chromium (VI) adsorption from aqueous solution onto Moroccan Al-pillared and cationic surfactant stevensite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 140, p. 104–109, 2007.
- BRITO, P. H. M. Elaboração e Aplicação de Nanoadsorventes Magnéticos do Tipo $MnFe_2O_4@ \gamma - Fe_2O_3@CTAB$ para Remoção de Direct Yellow 12 de Soluções Aquosas. **UNIVERSIDADE DE BRASILIA FACULDADE UNB PLANALTINA**, 2016.
- CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. Fundamentals of Materials Science and Engineering: An Integrated Approach. p. 910, 2009.
- CAMPOS, A. F. C. et al. Nanoparticles superficial density of charge in electric double-layered magnetic fluid: A conductimetric and potentiometric approach. **European Physical Journal E**, v. 6, n. 1, p. 29–35, 2001.
- CAMPOS, A. F. C. et al. Influence of the spatial confinement at nanoscale on the structural surface charging in magnetic nanocolloids. **The European Physical Journal E**, v. 36, p. 42, 2013.
- CAMPOS, A. F. C. et al. Surface Charge Density Determination in Water Based Magnetic Colloids: a Comparative Study. **Materials Research**, v. 20, n. 6, p. 1729–1734, 2017.
- CHOWDHURY, S. R.; YANFUL, E. K. Arsenic and chromium removal by mixed magnetite-maghemite nanoparticles and the effect of phosphate on removal. **Journal of Environmental Management**, v. 91, n. 11, p. 2238–2247, 2010.
- CHOWDHURY, S. R.; YANFUL, E. K.; PRATT, A. R. Chemical states in XPS and Raman analysis during removal of Cr(VI) from contaminated water by mixed maghemite-magnetite nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials**, v. 235–236, p. 246–256, 2012.
- CONAMA. Resolução N° 430 de 13 de Maio de 2011- Conselho Nacional do Meio Ambiente.

DOU, v. 2006, p. 23–24, 2011.

CORREA, F. G.; GÓMEZ, J. S. Removal of chromium hexavalent ions from aqueous solution by retention onto iron phosphate. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 55, n. 3, p. 312–316, 2010.

CORTÉS-LLANOS, B. et al. Thermal Route for the Synthesis of Maghemite/Hematite Core/Shell Nanowires. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 41, p. 23158–23165, 2017.

DANG SON, B. H. et al. A study on astrazon black AFDL dye adsorption onto Vietnamese diatomite. **Journal of Chemistry**, v. 2016, p. 1–11, 2016.

DAWOOD, S.; SEN, T. K. Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design. **Water Research**, v. 46, n. 6, p. 1933–1946, 2012.

DO, D. D. Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. **Chemical Engineering**, v. 2, n. Imperial College Press, p. 913, 1998.

EDI, S. F.; ISMADJI, S.; AYUCITRA, A. Clay Materials for Environmental Remediation. **Green Chemistry for Sustainability**, v. 1, p. 124, 2015.

EL MOUSSAOUI, H. et al. Synthesis and magnetic properties of tin spinel ferrites doped manganese. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 405, p. 181–186, 2016.

FULMER, P.; RAJA, M. M.; MANTHIRAM, A. ChemInform Abstract: Chemical Synthesis, Processing, and Characterization of Nanostructured Fe-B for the Magnetically Assisted Chemical Separation of Hazardous Waste. **ChemInform**, v. 32, n. 41, p. no-no, 2001.

GHOSAL, P. S.; GUPTA, A. K. An insight into thermodynamics of adsorptive removal of fluoride by calcined Ca–Al–(NO₃) layered double hydroxide. **RSC Adv.**, v. 5, n. 128, p. 105889–105900, 2015.

GOMES, J. D. A. et al. Synthesis of core-shell ferrite nanoparticles for ferrofluids: Chemical and magnetic analysis. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 16, p. 6220–6227, 2008.

GOTA, S. et al. Atomic-oxygen-assisted MBE growth of α -Fe₂O₃ on α -Al₂O₃(0001): Metastable FeO(111)-like phase at subnanometer thicknesses. **Physical Review B**, v. 60, n. 20, p. 387–395, 1999.

GROSVENOR, A. P. et al. Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds. **Surface and Interface Analysis**, v. 36, n. 12, p. 1564–1574, 2004.

GYLES, C. Nanotechnology. **The Canadian Veterinary Journal**, v. 53, n. August, p. 819–821,

2012.

HAO, Y.-M.; MAN, C.; HU, Z.-B. Effective removal of Cu (II) ions from aqueous solution by amino-functionalized magnetic nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials**, v. 184, n. 1–3, p. 392–399, 2010.

HEIDARI, A. et al. Evaluation of CO₂ adsorption with eucalyptus wood based activated carbon modified by ammonia solution through heat treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 254, p. 503–513, 2014.

HO, Y. S. Selection of optimum sorption isotherm. **Carbon**, v. 42, n. 10, p. 2115–2116, 2004.

HONG, S. et al. Adsorption thermodynamics of Methylene Blue onto bentonite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, n. 1–3, p. 630–633, 2009.

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

HU, J.; LO, I. M. C.; CHEN, G. Performance and mechanism of chromate (VI) adsorption by δ -FeOOH-coated maghemite (γ -Fe₂O₃) nanoparticles. **Separation and Purification Technology**, v. 58, n. 1, p. 76–82, 2007a.

HU, J.; LO, I. M. C.; CHEN, G. Comparative study of various magnetic nanoparticles for Cr(VI) removal. **Separation and Purification Technology**, v. 56, n. 3, p. 249–256, 2007b.

HUANG, S. H.; CHEN, D. H. Rapid removal of heavy metal cations and anions from aqueous solutions by an amino-functionalized magnetic nano-adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, n. 1, p. 174–179, 2009.

HUANG, Y. H. et al. Adsorption thermodynamic and kinetic studies of Pb(II) removal from water onto a versatile Al₂O₃-supported iron oxide. **Separation and Purification Technology**, v. 55, n. 1, p. 23–29, 2007.

HUANG, Z. et al. Individual and competitive removal of heavy metals using capacitive deionization. **Journal of Hazardous Materials**, v. 302, p. 323–331, 2016.

JIANG, W. et al. Chromium(VI) removal by maghemite nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, v. 222, p. 527–533, 2013a.

JIANG, W. et al. Chromium(VI) removal by maghemite nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, v. 222, p. 527–533, 2013b.

KARA, A.; DEMIRBEL, E. Kinetic, isotherm and thermodynamic analysis on adsorption of Cr(VI) ions from aqueous solutions by synthesis and characterization of magnetic-poly

(divinylbenzene-vinylimidazole) microbeads. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 223, n. 5, p. 2387–2403, 2012.

KARN, B. et al. Nanotechnology and the Environment. **National Nanotechnology Initiative Workshop**, v. 1, p. 53, 2003.

KUSHWAHA, S.; SREEDHAR, B.; SUDHAKAR, P. P. A spectroscopic study for understanding the speciation of Cr on palm shell based adsorbents and their application for the remediation of chrome plating effluents. **Bioresource Technology**, v. 116, p. 15–23, 2012.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918.

LAZARIDIS, N. K.; BAKOYANNAKIS, D. N.; DELIYANNI, E. A. Chromium(VI) sorptive removal from aqueous solutions by nanocrystalline akaganèite. **Chemosphere**, v. 58, n. 1, p. 65–73, 2005.

LEE, M.-G.; CHEON, J.-K.; KAM, S.-K. Heavy Metal Adsorption Characteristics of Zeolite Synthesized from Fly Ash. **J. Ind. Eng. Chem.**, v. 9, p. 174–180, 2003.

LI, Y. et al. Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorption on aluminum magnesium mixed hydroxide. **Water Research**, v. 43, n. 12, p. 3067–3075, 2009.

LINHARES, L. A. et al. Aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich na adsorção de cádmio e chumbo em diferentes classes de solos brasileiros. **Revista Tecnológica**, v. 17, p. 49–60, 2008.

LIU, Y. Is the Free Energy Change of Adsorption Correctly Calculated ? **Journal of Chemical and Engineering**, v. 54, n. 7, p. 1981–1985, 2009.

LIU, Y.; CHEN, M.; YONGMEI, H. Study on the adsorption of Cu(II) by EDTA functionalized Fe₃O₄ magnetic nano-particles. **Chemical Engineering Journal**, v. 218, p. 46–54, 2013.

LIU, Y.; LIU, X.; WANG, X. Synthesis and microwave absorption properties of Ni–Zn–Mn spinel ferrites. **Advances in Applied Ceramics**, v. 114, n. 2, p. 82–86, 2015.

LORENA, D. et al. Eficiencia en la reducción de Cromo por una bacteria silvestre en un tratamiento tipo Batch utilizando como sustrato agua residual del municipio de Pasto , Colombia Resumen Introducción El Cromo (Cr) es uno de los metales pesados mayoría de desechos gen. **Universidad y Salud**, p. 102–115, 2017.

LU, H. M.; ZHENG, W. T.; JIANG, Q. Saturation magnetization of ferromagnetic and ferrimagnetic nanocrystals at room temperature. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 40, n. 2, p. 320–325, 2007.

LUTHER, S. et al. Study of the thermodynamics of chromium(III) and chromium(VI) binding to iron(II/III)oxide or magnetite or ferrite and manganese(II) iron (III) oxide or jacobsite or manganese ferrite nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 400, p. 97–103, 2013.

LYUBCHIK, S. et al. Comparison of the Thermodynamic Parameters Estimation for the Adsorption Process of the Metals from Liquid Phase on Activated Carbons. **Thermodynamics - Interaction Studies - Solids, Liquids and Gases**, n. February 2015, p. 95–122, 2011.

MALL, I. D.; SRIVASTAVA, V. C.; AGARWAL, N. K. Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash d kinetic study and equilibrium isotherm analyses. **Dyes and Pigments**, v. 69, p. 210–223, 2006.

MEL'GUNOV, M. S.; AYUPOV, A. B. Direct method for evaluation of BET adsorbed monolayer capacity. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 243, p. 147–153, 2017.

MILONJIC, S. K. A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 72, n. 12, p. 1363–1367, 2007.

MOUNKACHI, O.; HAMEDOUN, M.; BENYOUSSEF, A. Electronic and Magnetic Properties of SnFe₂O₄ Spinel Ferrites. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, v. 30, n. 11, p. 3035–3038, 2017.

MOURDIKLOUDIS, S.; LIZ-MARZÁN, L. M. Oleylamine in nanoparticle synthesis. **Chemistry of Materials**, v. 25, n. 9, p. 1465–1476, 2013.

MULEY, D. V.; KARANJKAR, D. M.; MASKE, S. V. Impact of industrial effluents on the biochemical composition of fresh water fish *Labeo rohita*. **Journal of Environmental Biology**, v. 28, n. 2, p. 245–249, 2007.

NAIYA, T. K.; BHATTACHARYA, A. K.; DAS, S. K. Adsorption of Cd(II) and Pb(II) from aqueous solutions on activated alumina. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 333, n. 1, p. 14–26, 2009.

NASCIMENTO, R. F. et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. **Imprensa Universitária de Fortaleza**, v. 1, p. 256, 2014.

NASSAR, N. N. Rapid removal and recovery of Pb(II) from wastewater by magnetic nanoadsorbents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 184, n. 1–3, p. 538–546, 2010.

NCIBI, M. C. et al. Non-Linear Modelling of Phenol Adsorption Using Porous and Non-Porous Low Cost Sorbents 2 . Materials and Methods. **Twelfth International Water Technology**

Conference, p. 1–9, 2008.

OLIVEIRA, H. A. L. DE. Síntese , Caracterização e Aplicação de Nanoadsorventes Magnéticos Visando à Remoção de Cr (VI) de Águas Residuais. **UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA FACULDADE UNB PLANALTINA**, 2016.

PALANISAMY, K. L.; DEVABHARATHI, V.; SUNDARAM, N. M. The Utility of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles Stabilized By Carrier Oils in Removal of Heavy Metals From Waste Water. **International Journal of Research in Applied, Natural and Social Sciences**, v. 1, n. 4, p. 15–22, 2013.

PANG, Y. et al. Preparation and application of stability enhanced magnetic nanoparticles for rapid removal of Cr(VI). **Chemical Engineering Journal**, v. 175, n. 1, p. 222–227, 2011.

PENG, L.; JIANG, E. Y.; BAI, H. L. Fabrication of ultrathin epitaxial γ -Fe₂O₃. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 44, p. 75003, 2011.

PRABHAKARAN, T. et al. The effect of calcination temperature on the structural and magnetic properties of co-precipitated CoFe₂O₄ nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 716, p. 171–183, 2017.

QASAIMAH, A.; ALSHARIE, H.; MASOUD, T. A Review on Constructed Wetlands Components and Heavy Metal Removal from Wastewater. **Journal of Environmental Protection**, v. 6, n. July, p. 710–718, 2015.

QUIEVRYN, G.; MESSER, J.; ZHITKOVICH, A. Carcinogenic chromium(VI) induces cross-linking of vitamin C to DNA in vitro and in human lung A549 cells. **Biochemistry**, v. 41, n. 9, p. 3156–3167, 2002.

RAJENDRAN, M. et al. Magnetic properties of nanocrystalline CoFe₂O₄ powders prepared at room temperature: Variation with crystallite size. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 232, n. 1–2, p. 71–83, 2001.

RAJPUT, S.; PITTMAN, C. U.; MOHAN, D. Magnetic magnetite (Fe₃O₄) nanoparticle synthesis and applications for lead (Pb²⁺) and chromium (Cr⁶⁺) removal from water. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 468, n. DECEMBER, p. 334–346, 2016.

RAY, P. C. Size and Shape Dependent Second Order Nonlinear Optical Properties of Nanomaterials and Their Application in Biological and Chemical Sensing. **Chem. Rev.**, v. 110, p. 5332–5365, 2010.

REBODOS, R. L.; VIKESLAND, P. J. Effects of oxidation on the magnetization of nanoparticulate

magnetite. **Langmuir**, v. 26, n. 22, p. 16745–16753, 2010.

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

SAHA, P. et al. Insight into adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of Malachite Green onto clayey soil of Indian origin. **Chemical Engineering Journal**, v. 165, n. 3, p. 874–882, 2010.

SAMARGHANDI, M. R. et al. Two-parameter isotherms of methyl orange sorption by Pinecone derived activated carbon. **Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering**, v. 6, n. 4, p. 285–294, 2009.

SHAHRYARI, Z.; GOHARRIZI, A. S.; AZADI, M. Experimental study of methylene blue adsorption from aqueous solutions onto carbon nano tubes. **International Journal of Water Resources and Environmental Engineering**, v. 2, n. 2, p. 16–28, 2010.

SONG, Q.; ZHANG, Z. J. Controlled synthesis and magnetic properties of bimagnetic spinel ferrite CoFe_2O_4 and MnFe_2O_4 nanocrystals with core-shell architecture. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 24, p. 10182–10190, 2012.

SUTHERLAND, L. F. AND D. Nanotechnologies: Principles, Applications, Implications and Hands-on Activities. **European Commission**, p. 406, 2012.

TAGHIZADEH, M.; HASSANPOUR, S. Selective adsorption of Cr(VI) ions from aqueous solutions using a Cr(VI)-imprinted polymer supported by magnetic multiwall carbon nanotubes. **Polymer (United Kingdom)**, v. 132, p. 1–11, 2017.

TANG, J. et al. Magnetite Fe_3O_4 Nanocrystals: Spectroscopic Observation of Aqueous Oxidation Kinetics[†]. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 30, p. 7501–7506, 2003.

THINH, N. N. et al. Magnetic chitosan nanoparticles for removal of Cr(VI) from aqueous solution. **Materials Science and Engineering C**, v. 33, n. 3, p. 1214–1218, 2013.

TJONG, S. C.; CHEN, H. Nanocrystalline materials and coatings. **Materials Science and Engineering R: Reports**, v. 45, n. 1–2, p. 1–88, 2004.

TOLEDO, B. et al. Bisphenol A Removal from Water by Activated Carbon . Effects of Carbon Characteristics and Solution Chemistry. **Environmental Science Technology**, v. 39, n. 16, p. 6246–6250, 2005.

TOMBÁČZ, E. et al. Magnetic iron oxide nanoparticles: Recent trends in design and synthesis

of magneto-responsive nanosystems. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, v. 468, n. 3, p. 442–453, 2015.

TOURINHO, F. A.; FRANCK, R.; MASSART, R. Aqueous ferrofluids based on manganese and cobalt ferrites. **Journal of Materials Science**, v. 25, n. 7, p. 3249–3254, 1990.

TRAN, H. N.; YOU, S. J.; CHAO, H. P. Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 3, p. 2671–2682, 2016.

VASUDEVAN, S.; LAKSHMI, J.; SOZHAN, G. Studies on the Al – Zn – In-alloy as anode material for the removal of chromium from drinking water in electrocoagulation process. **Desalination**, v. 275, n. 1–3, p. 260–268, 2011.

VEGLIO', F.; BEOLCHINI, F. Removal of metals by biosorption: a review. **Hydrometallurgy**, v. 44, n. 3, p. 301–316, 1997.

WALTON, K. S.; SNURR, R. Q. Applicability of the BET method for determining surface areas of microporous metal-organic frameworks. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 27, p. 8552–8556, 2007.

WANG, H. et al. Facile synthesis of polypyrrole decorated reduced graphene oxide-Fe₃O₄ magnetic composites and its application for the Cr(VI) removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 262, p. 597–606, 2015a.

WANG, P.; LO, I. M. C. Synthesis of mesoporous magnetic γ -Fe₂O₃ and its application to Cr(VI) removal from contaminated water. **Water Research**, v. 43, n. 15, p. 3727–3734, 2009.

WANG, T. et al. Synthesis of core-shell magnetic Fe₃O₄@poly(m-phenylenediamine) particles for chromium reduction and adsorption. **Environmental Science and Technology**, v. 49, n. 9, p. 5654–5662, 2015b.

WATTS, J. F.; WOLSTENHOLME, J. An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES. **Wiley-VCH**, v. 1, p. 225, 2003.

WIŚNIEWSKA, M.; CHIBOWSKI, S.; URBAN, T. Adsorption and thermodynamic properties of the alumina-polyacrylic acid solution system. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 334, n. 2, p. 146–152, 2009.

YANG, S. et al. Impact of environmental conditions on the sorption behavior of Pb(II) in Na-bentonite suspensions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 183, n. 1–3, p. 632–640, 2010.

YU, W. et al. Adsorption of Cr(VI) using synthetic poly(m-phenylenediamine). **Journal of**

Hazardous Materials, v. 260, p. 789–795, 2013.

ZHAO, D. et al. Study on supercritical hydrothermal synthesis of CoFe_2O_4 nanoparticles. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 42, n. November 2006, p. 226–233, 2007.

ZHOU, X.; ZHOU, X. The Unit Problem in the Thermodynamic Calculation of Adsorption Using the Langmuir Equation. **Chemical Engineering Communications**, v. 201, n. 11, p. 1459–1467, 2014.