



**PRICILA MARIA BATISTA CHAGAS**

**COMPÓSITOS HÍBRIDOS: APLICAÇÕES CATALÍTICAS E  
OXIDATIVAS EM PROCESSOS AMBIENTAIS**

**LAVRAS - MG  
2017**

**PRICILA MARIA BATISTA CHAGAS**

**COMPÓSITOS HÍBRIDOS: APLICAÇÕES CATALÍTICAS E OXIDATIVAS EM  
PROCESSOS AMBIENTAIS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em Química/Bioquímica para a obtenção do título de Doutor.

Orientadora  
Dra. Angelita Duarte Corrêa

Coorientadora  
Dra. Iara do Rosário Guimarães

**LAVRAS – MG  
2017**

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca  
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

Chagas, Pricila Maria Batista.

Compósitos Híbridos: Aplicações Catalíticas e Oxidativas em  
Processos Ambientais / Pricila Maria Batista Chagas. - 2017.

119 p. : il.

Orientador(a): Angelita Duarte Corrêa.

Coorientador(a): Iara Do Rosário Guimarães.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Lavras, 2017.

Bibliografia.

1. Óxido de ferro 2. Quitosana 3. Remoção de Cr(VI) 4.  
Planejamento experimental do tipo compósito central 5. Catálise 6.  
Azul de metileno. I. Corrêa, Angelita Duarte. II. Guimarães, Iara  
Do Rosário. III. Título.

**PRICILA MARIA BATISTA CHAGAS**

**COMPÓSITOS HÍBRIDOS: APLICAÇÕES CATALÍTICAS E OXIDATIVAS EM  
PROCESSOS AMBIENTAIS**

**HYBRID COMPOSITES: CATALYSTS AND OXIDATIVES APPLICATIONS IN  
ENVIRONMENTAL PROCESSES**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em Química/Bioquímica para a obtenção do título de Doutor.

APROVADA em 15 de setembro de 2017.

Dra. Zuy Maria Magriotis UFLA

Dr. Luiz Cláudio Melo Costa PUC

Dra. Aline Auxiliadora Tireli Miranda IFQ

Dr. Teodorico de Castro Ramalho UFLA

Dra. Angelita Duarte Corrêa  
Orientadora

Dra. Iara do Rosário Guimarães  
Coorientadora

**LAVRAS – MG  
2017**

“Quando amamos e acreditamos do fundo de nossa alma, em algo, nos sentimos mais fortes que o mundo, e somos tomados de uma serenidade que vem da certeza de que nada poderá vencer a nossa fé. Esta força estranha faz com que sempre tomemos a decisão certa, na hora exata e, quando atingimos nossos objetivos ficamos surpresos com nossa própria capacidade.

”

*Paulo Coelho*

## **DEDICO**

Aos meus pais,

Dorlinda e Clarindo, pela dedicação, por acreditar e acima de tudo pelo amor incondicional.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pela oportunidade da vida, pela força, coragem e sabedoria. Obrigado por tudo, até pelo que julguei ter dado errado, hoje eu já entendi, foi livramento e ensinamento.

À Profa. Dra. Angelita Duarte Corrêa pela oportunidade, orientação, confiança e incentivo durante todos estes anos de trabalhos, além dos ensinamentos proporcionados por eles, a amizade e admiração.

À Profa. Dra. Iara do Rosário Guimarães, por todo o aprendizado, por acreditar e incentivar durante todos os trabalhos realizados. Me mostrou que nem sempre as coisas acontecem de maneira positiva em nossa vida, mas que tudo depende de como vamos reagir e nos posicionar a elas. É muito bom ter alguém por perto que sempre te impulsiona a ser melhor, a acreditar no melhor. Você é um exemplo de otimismo, alegria. Obrigada pela compreensão das minhas dificuldades, pela amizade e pelo carinho.

Aos amigos do laboratório, Mariana, Adnéia, Lucimara, Denise, Tati, Anderson, Mariene, Will, Marcus, Furniga, Kchumba, Grasi, Dri, Elton, Denise, Vinícius, Rodrigo, Gustavo, Marcus e Pedro; e também aos slavos João, André e Vicente. Em especial, a Aline Caetano, pela nossa cumplicidade e amizade, por todo nosso aprendizado durante a execução dos trabalhos.

À Xulita, Lucilene e ao Joalis, pela colaboração e amizade conquistada no Laboratório.

A todos os meus grandes amigos Deise, Mariana, Lucas, Juliana, Aline Marques e Tamara pelo carinho, pela diversão e por todos os momentos compartilhados.

À Geovanna minha irmã de coração, as vezes é uma filha, pelo incentivo, pela alegria que me proporciona todos os dias.

À toda minha família, em especial aos meus irmãos André e Jorge, pela oportunidade e carinho. Ao Arthur, príncipe da titia, que trouxe muita alegria e amor para os nossos dias.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudos.

Aos Programas de Pós-graduação em Agroquímica/UFLA e Rede Mineira de Química, pela realização dos trabalhos.

## RESUMO

As propriedades dos materiais como os óxidos de ferro são diretamente relacionadas com as dimensões e morfologias de suas estruturas. A superfície destes óxidos pode ser modificada pela combinação de componentes orgânicos ou inorgânicos e constituem uma alternativa para a produção de novos materiais multifuncionais com diferentes aplicações. A quitosana (QT) é um polímero que tem sido utilizada amplamente como agente protetor e estabilizador, que pode funcionalizar e melhorar as propriedades adsorventes e catalíticas dos óxidos. Neste trabalho, realizou-se a síntese de óxido de ferro nanoestruturado estabilizado por quitosana para aplicação e a otimização no processo de remoção do Cr(VI) aquoso. Além disso, em uma etapa contínua ao ciclo de adsorção, o compósito híbrido QT-Fe agora com o cromo imobilizado em sua estrutura (QT-FeCr) foi utilizado em uma segunda etapa em processos catalíticos. O material foi sintetizado pela incorporação direta de Fe(II) no gel da quitosana (QT), produzindo as esferas QT-Fe. As caracterizações químicas, morfológicas e estruturais dos materiais foram realizadas utilizando as análises de MEV-EDS, DRX, FTIR, TGA e DSC. O óxido de ferro magnético produzido juntamente com a quitosana foi identificado como magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). As esferas QT-Fe apresentaram maior capacidade de remoção de Cr(VI) aquoso em relação a magnetita pura. A remoção do Cr(VI) mostrou-se dependente do pH, sendo que a maior remoção foi obtida em meio ácido, em que os grupos presentes na superfície dos materiais estão totalmente protonados, facilitando a atração eletrostática da forma aniônica  $\text{HCrO}_4^-$  e, também a redução do Cr(VI) pelo Fe(II) em que a forma reduzida, Cr(III), volta para o meio e é readsorvida. Os estudos cinéticos de adsorção mostraram que o cromo adsorvido segue o modelo pseudosegunda ordem, indicando uma adsorção química. Para descrever dados de equilíbrio, o modelo isotérmico Langmuir foi o que melhor descreveu o processo de adsorção. Ainda para maximizar o processo de adsorção do Cr(VI), foi utilizado um planejamento estatístico (Central Composite Design – CCD) para avaliar como os parâmetros independentes podem ao mesmo tempo interferir na capacidade de adsorção do sistema. As condições otimizadas dos parâmetros (pH, concentração de íons cromo, massa do adsorvente e teor de Fe(II) nas esferas) influenciaram a capacidade de remoção dos íons cromo, sendo que a combinação entre elas foi importante para o favorecimento da cinética de adsorção. As esferas QT-FeCr utilizadas na degradação do corante azul de metileno (AM) mostraram excelente potencial de degradação (93,6%). As cinéticas de degradação do AM foram favorecidas com o aumento da temperatura e do oxidante  $\text{H}_2\text{O}_2$ . A presença de Cr na superfície do catalisador foi responsável pelo aumento da atividade catalítica, quando comparado com os materiais QT-Fe e magnetita pura. Este material mostrou-se também estável, sem a liberação das fases ativas de Fe ou Cr, com a catálise exclusiva em fase heterogênea. Além disso, as esferas QT-FeCr apresentaram estabilidade catalítica por diversos ciclos reacionais consecutivos com viabilidade técnica e econômica.

**Palavras-chave:** Óxido de ferro. Quitosana. Remoção de Cr(VI). Planejamento experimental do tipo compósito central. Catálise. Azul de metileno.

## ABSTRACT

The properties of materials such as iron oxides are directly related to the dimensions and morphologies of their structure. The surface of these oxides can be modified by the combination of organic or inorganic components and are an alternative for the production of new multifunctional materials with different applications. Chitosan (Ch) is a polymer that has been widely used as a protective and stabilizing agent, which can functionalize and improve adsorbent and catalytic properties of oxides. In this study, the synthesis of chitosan-stabilized nanostructured iron oxide was carried out for application and the optimization in the aqueous Cr(VI) removal. In addition, in a continuous step to the adsorption cycle, the Ch-Fe hybrid composite, now with chromium immobilized in its structure (Ch-FeCr), was used in a second step in catalytic processes. The material was synthesized by the direct incorporation of Fe(II) into the chitosan gel, producing Ch-Fe beads. The chemical, morphological and structural characterization of the materials were performed using SEM-EDS, XRD, FTIR, TGA and DSC. The magnetic iron oxide produced together with chitosan was identified as magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Ch-Fe beads showed higher capacity for the removal of aqueous Cr(VI), relative to pure magnetite. The removal of Cr (VI) was pH-dependent, and the highest removal was obtained in acid medium, in which the groups present on the surface of the materials are fully protonated, facilitating the electrostatic attraction of the  $\text{HCrO}_4^-$  anionic form. besides the reduction of Cr(VI) by Fe(II), in which the reduced form, Cr(III), returns to the medium and is readsorbed. Kinetic studies of adsorption showed that the adsorbed chromium follows the pseudo-second order model, indicating chemical adsorption. To describe equilibrium data, the Langmuir isothermal model best described the adsorption process. In order to maximize the Cr(VI) adsorption process, Central Composite Design (CCD) was used to evaluate how the independent parameters can interfere in the adsorption capacity of the system. The optimum conditions of the parameters (pH, chromium ion concentration, adsorbent mass and Fe(II) content in the beads) influenced the removal capacity of chromium ions, and the combination between them was important for favoring adsorption kinetics. The Ch-FeCr beads used in the degradation of methylene blue (MB) showed excellent degradation potential (93.6%). The degradation kinetics of MB was favored with the increase in temperature and the oxidant  $\text{H}_2\text{O}_2$ . The presence of Cr on the surface of the catalyst was responsible for the increase in catalytic activity when compared to Ch-Fe and pure magnetite. This material was also stable, without the release of the active phases of Fe or Cr, with exclusive catalysis in heterogeneous phase. In addition, Ch-FeCr beads showed catalytic stability for several consecutive reaction cycles, with technical and economical viability.

**Keywords:** Iron oxide. Chitosan. Cr(VI) removal. Experimental planning type Central Composite. Catalysis. Methylene blue

## SUMÁRIO

<b>APRESENTAÇÃO.....</b>	<b>10</b>
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>11</b>
<b>2 REFERENCIAL TEÓRICO.....</b>	<b>13</b>
<b>2.1 Óxidos de ferro.....</b>	<b>13</b>
<b>2.1.1 Preparação de óxidos de ferro.....</b>	<b>14</b>
<b>2.2 Quitosana.....</b>	<b>16</b>
<b>2.3 Quitosana/ferro.....</b>	<b>17</b>
<b>2.4 Aplicações.....</b>	<b>18</b>
<b>2.4.1 Remoção de cromo dos efluentes industriais.....</b>	<b>18</b>
<b>2.4.2 Processos oxidativos avançados.....</b>	<b>20</b>
<b>3 CONSIDERAÇÕES GERAIS.....</b>	<b>24</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>27</b>
<b>SEGUNDA PARTE.....</b>	<b>34</b>
<b>ARTIGOS.....</b>	<b>34</b>
<b>ARTIGO 1- ÓXIDO NANOESTRUTURADO ESTABILIZADO POR QUITOSANA: COMPÓSITO HÍBRIDO COMO ADSORVENTE PARA A REMOÇÃO DE CROMO(VI) .....</b>	<b>35</b>
<b>ARTIGO 2- REMOÇÃO DO CROMO(VI) AQUOSO POR COMPÓSITOS HÍBRIDOS QUITOSANA/FERRO: OTIMIZAÇÃO POR METODOLOGIA DA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA.....</b>	<b>69</b>
<b>ARTIGO 3- UTILIZAÇÃO DO PASSIVO AMBIENTAL DA REMOÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE COMO CATALISADOR VERDE PARA DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS.....</b>	<b>92</b>

## APRESENTAÇÃO

Este trabalho de tese está dividido em duas partes: na primeira, constam a Introdução/objetivos, Referencial teórico e Considerações gerais e na segunda parte, constam os resultados do trabalho, que estão apresentados sob a forma de artigos.

Este estudo foi desenvolvido baseando-se no conceito de simbiose industrial, que visa minimizar a geração de resíduos, por um sistema circular. Assim, realizou-se um ciclo contínuo de adsorção-catálise, em que o cromo removido por adsorção em uma primeira etapa torna-se promotor do ciclo catalítico na etapa seguinte.

No Artigo 1, tratou-se da remediação do Cr(VI) aquoso, por um processo de adsorção. O material que inicialmente foi utilizado como adsorvente é um compósito preparado por meio da modificação das fases cristalinas de óxidos de ferro juntamente com a quitosana. O compósito híbrido foi aplicado na remoção do Cr(VI) aquoso, com resultados bastante satisfatórios. Neste estudo foram feitas as análises de caracterização dos materiais, o que levou a conhecer suas características químicas e estruturais. As análises realizadas em batelada contribuíram para a elaboração da proposta de mecanismo do processo de adsorção do Cr(VI) pelo compósito.

Com este primeiro estudo surgiram alguns questionamentos: O que acontecerá ao sistema se duas variáveis forem alteradas ao mesmo tempo? A capacidade de remoção do Cr(VI) irá aumentar ou diminuir? Como prever a comportamento ótimo do processo de adsorção do Cr(VI)? Assim, para responder a estes questionamentos, aplicou-se o planejamento experimental do tipo compósito central (Central Composite Design – CCD), possibilitando conhecer, quantitativamente, as variáveis e a interação entre elas que poderiam afetar ao mesmo tempo o processo de remoção do Cr(VI). Estes resultados foram utilizados para elaborar o Artigo 2.

Uma vez adsorvido o metal pesado Cr(VI), não existe uma destinação clara para o adsorvente, tornando-se um passivo ambiental. Então, o que fazer com o resíduo impregnado de cromo? No Artigo 3, atendendo aos princípios fortemente propagados pela Química Verde, o cromo, resíduo altamente perigoso, imobilizado na estrutura do adsorvente, passou a ter funcionalidade e assim foi utilizado como catalisador na descontaminação de compostos orgânicos de relevância ambiental. Desta forma, é visível a minimização dos resíduos gerados, já que o refugo do primeiro processo (adsorção), torna-se o catalisador do segundo processo (sistema degradativo), com elevada eficiência.

Cada artigo está estruturado de acordo com as normas das revistas científicas escolhidas para a submissão ou normas da ABNT.

## **PRIMEIRA PARTE**

### **1 INTRODUÇÃO**

Nas últimas décadas, os problemas ambientais relacionados a geração de resíduos e consumo de recursos naturais têm se tornado cada vez mais críticos. O desenvolvimento sustentável visa a redução na geração de resíduos e, se busca estratégias na prevenção, redução, reciclagem e reutilização. Isso levou ao conceito de fabricação verde, também conhecido como simbiose industrial. Um dos principais pontos deste conceito é a relação mutualmente benéfica entre empresas integrantes de um ecossistema industrial, em que uma empresa pode aproveitar os resíduos de outra, como matéria prima ou insumos, inserindo-os novamente em outro ciclo produtivo.

Entre os diversos resíduos industriais com potencial tecnológico, estão os provenientes da indústria do curtimento de couro, devido as altas concentrações de cromo residuais. Apenas 60-70% do cromo aplicado reage com os materiais processados, então cerca de 30-40% são liberados como resíduos sólidos e líquidos (KILIÇ et al., 2013; CRUZ et al., 2017). Atualmente, esses resíduos não têm valor comercial e são armazenados em instalações que requerem grandes investimentos financeiros e apresentam riscos para o meio ambiente (CRUZ et al., 2017). O cromo é um dos metais pesados mais tóxicos descarregados no ambiente por vários efluentes industriais, podendo ocorrer em diferentes estados de oxidação. No entanto, apenas Cr(III) e Cr(VI) são formas estáveis na natureza.

Em razão dos limites restritivos para descarte destes efluentes nos recursos hídricos, torna-se necessário não só a adequação dos sistemas de tratamento de efluentes das indústrias, mas também o estudo de técnicas alternativas capazes de atender aos princípios do desenvolvimento sustentável. Além disso, poucos estudos discutem a possibilidade de recuperar estes íons para posterior reutilização no ciclo de produção. Neste contexto atual, os resíduos ricos em substâncias potencialmente tóxicas como os metais pesados podem ser usados como matérias-primas para produzir pigmentos cerâmicos e catalisadores.

Diante desse cenário, no presente estudo organiza-se de maneira coerente um ciclo contínuo de adsorção-catálise, em que o cromo removido por adsorção em uma primeira etapa torna-se promotor no ciclo catalítico na etapa seguinte. O material que inicialmente foi utilizado como adsorvente é um compósito preparado por meio da modificação das fases cristalinas de óxidos de ferro juntamente com a quitosana. A quitosana é um biopolímero biodegradável e de

baixo custo, resíduo da indústria pesqueira, que pode funcionar como agente estabilizador e dispersante, melhorando a atividade catalítica dos óxidos de ferro (STRATAKIS; GARCIA, 2012; BAUER; KNOLKER, 2015).

A remoção do cromo por um processo de adsorção forte e irreversível torna viável sua utilização, em um segundo momento, como catalisador na degradação de moléculas orgânicas. Estudos recentes mostram que a atividade catalítica dos óxidos de ferro é fortemente influenciada pela presença de diferentes metais na sua estrutura, que pode promover maior geração de radicais e aumentar a eficiência na oxidação de compostos orgânicos (POURAN et al., 2014; ESTEVES et al., 2015; SANTOS et al., 2016; GOGOI et al., 2017). Os efeitos sinérgicos ou cooperativos de catalisadores de dois metais são alguns dos aspectos fascinantes na pesquisa de catálise. Nesse contexto, o cromo que outrora atuava como antagonista do sistema ambiental passa ter papel fundamental como promotor para ativação do ferro na formação de radicais hidroxila e oxidação do contaminante orgânico.

Assim, neste trabalho realizou-se a síntese de um novo material baseado em uma estrutura de óxido de ferro nanoestruturado estabilizado por quitosana. O material híbrido quitosana/ferro foi formado pela incorporação direta de Fe(II) no gel solúvel de quitosana (QT). A estrutura do polímero foi regenerada para a produção de óxidos de ferro magnéticos nanoestruturados, QT-Fe, em formato esférico. O desenvolvimento dos materiais conduziu a duas aplicações: i) a utilização das esferas de QT-Fe na remoção de Cr(VI) aquoso e, ii) utilização do material após a adsorção do Cr(VI) para aplicação catalítica. Na primeira aplicação, as esferas foram caracterizadas e parâmetros importantes no processo de adsorção foram avaliados, a fim de conhecer melhor as características do material, bem como a química envolvida, para assim propor o mecanismo de adsorção. Com a finalidade de otimizar o processo de adsorção, avaliou-se estatisticamente pelo planejamento experimental (Central Composite Design – CCD), como as variáveis independentes podem ao mesmo tempo interferir na capacidade de adsorção do sistema. Na segunda aplicação, contínua ao ciclo de adsorção, as esferas QT-Fe com o cromo imobilizado em sua estrutura, QT-FeCr, foram utilizadas em processos Fenton na degradação do corante azul de metileno e os parâmetros catalíticos foram estudados.

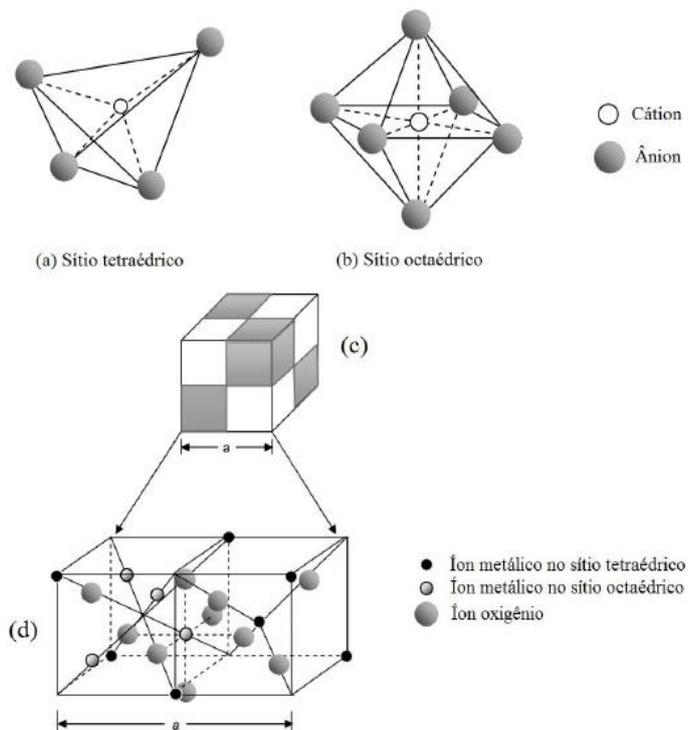
## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 Óxidos de ferro

Os óxidos de ferro são compostos formados pelo elemento ferro (Fe) combinados com o oxigênio (O) e grupos hidroxilas (OH), largamente distribuídos ao redor do planeta terra. Sua grande produção em laboratórios, associada com suas excelentes propriedades físicas e químicas, bem como a possibilidade de manipulação dessas propriedades, tornam esses óxidos de ferro altamente interessantes em várias aplicações tecnológicas (CORNEL; SCHUWERTMAN, 2003).

As substâncias ferromagnéticas, como a magnetita e a maguemita, exibem magnetização espontânea à temperatura ambiente. A estrutura cristalina é do tipo espinélio, com fórmula geral  $(A)[B]_2O_4$ , sendo que A representa os sítios tetraédricos, enquanto que B os sítios octaédricos de uma unidade cúbica de faces centradas formadas por átomos de oxigênio (Figura 1).

Figura 1 - Estrutura cristalina do tipo espinélio cúbica.



Fonte: Cullity; Graham (2009).

A disposição dos íons de  $\text{Fe}^{3+}$  e dos metais  $\text{M}^{2+}$  na estrutura cristalina pode ocorrer em duas configurações distintas. A primeira denominada espinélio normal ou direta ocorre quando os íons divalentes  $\text{M}^{2+}$  ocupam somente os sítios tetraédricos (A) e os de  $\text{Fe}^{3+}$  ocupam os sítios octaédricos (B). Na segunda, chamada estrutura espinélio inversa, os sítios (A) são totalmente ocupados por íons  $\text{Fe}^{3+}$  e os sítios (B) são ocupados metade por íons  $\text{Fe}^{3+}$  e metade por íons  $\text{M}^{2+}$ . Nos nanomateriais, a disposição dos íons depende da rota de síntese, podendo resultar em uma ocupação diferente dos íons, que é chamada de estrutura mista (SILVA et al., 2015).

Em sua maioria, as combinações do ferro (Fe) apresentam uma valência  $^{3+}$ , ao contrário da valência  $^{2+}$ , que somente pode ser encontrada em três compostos  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . A estrutura dos óxidos de ferro apresenta os ânions  $(\text{O})^{2-}$  com arranjos cúbicos compactos (algumas vezes é possível encontrar na forma de hexagonal compacta), em que os interstícios são ocupados com  $\text{Fe}^{2+}$  e/ou  $\text{Fe}^{3+}$ , com coordenação predominantemente octaedral, embora em alguns óxidos de ferro encontra-se também a tetraédrica. Diversos óxidos de ferro apresentam a mesma composição química diferindo apenas na forma como estão organizados espacialmente, caracterizando-os assim como poliformos (CORNEL; SCHUWERTMAN, 2003).

A magnetita possui uma estrutura cristalina do tipo espinélio inversa,  $(\text{A})[\text{B}]_2\text{O}_4$ , em que os íons de  $\text{O}^{2-}$  formam um arranjo cúbico denso de face centrada como demonstrado na Figura 1. Nos interstícios tetraédricos (A), posicionam-se os íons férricos ( $\text{Fe}^{3+}$ ) e nos interstícios octaédricos (B), posicionam-se em quantidades iguais de íons  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ , resultando assim em 24 cátions, sendo 16 íons de  $\text{Fe}^{3+}$  e 8 de  $\text{Fe}^{2+}$ , representada pela fórmula molecular  $\{(8\text{Fe}^{3+})_x[(8\text{Fe}^{2+})(8\text{Fe}^{3+})]_y\text{O}_{32}\}$ , organizando-se em 8 fórmulas moleculares, obtendo-se a célula unitária da magnetita. Para uma magnetita perfeita, o número de átomos do  $\text{Fe}^{3+}$  é igual ao dobro do  $\text{Fe}^{2+}$ , porém frequentemente, este óxido apresenta uma estrutura não estequiométrica (CORNEL; SCHUWERTMAN, 2003; SILVA et al., 2015).

### 2.1.1 Preparação de óxidos de ferro

A preparação de óxidos de ferro desperta grande interesse tecnológico devido às suas propriedades físico-químicas. Tais propriedades possibilitam uma série de aplicações na área de catálise. O método de síntese mais utilizado devido à simplicidade e eficiência da técnica é a co-precipitação de sais de ferro divalentes e trivalentes em presença de base forte.

A síntese por co-precipitação consiste na preparação de uma solução, aquosa ou não aquosa, contendo cátions desejados seguida da precipitação desses cátions, simultaneamente e

estequiometricamente na forma de hidróxidos e/ou oxalatos. Para que ocorra a precipitação simultânea é preciso que os cátions ou os ânions em solução estejam em concentração que exceda o produto de solubilidade, e que não ocorra à precipitação de nenhum dos cátions quando a solução contendo os sais precursores é preparada. A precipitação simultânea ocorre em decorrência da variação do pH, adicionando um ânion formador de um sal insolúvel (CORNELL; SCHUWERTMAN, 2003).

Neste processo de co-precipitação, o crescimento do cristal é determinado por fatores cinéticos que dificultam o controle da distribuição de tamanho. O processo ocorre em duas etapas: a nucleação e o subsequente crescimento das partículas. A nucleação é um processo rápido que ocorre quando a concentração dos íons alcança uma supersaturação crítica. Posteriormente, ocorre o crescimento lento dos núcleos por difusão na superfície dos cristais.

As taxas relativas de nucleação e crescimento das partículas controlam o tamanho e a dispersão das partículas. Quando o processo de nucleação predomina são obtidas partículas pequenas em grande quantidade, porém, se o processo de crescimento for predominante, será obtido um pequeno número de partículas com dimensões maiores (CORNELL; SCHUWERTMAN, 2003).

Os óxidos de ferro obtidos podem diferir em termos de sua morfologia, textura, homogeneidade, tamanho, estrutura, entre outros, sendo estas características dependentes de alguns parâmetros, que incluem natureza do agente precipitante utilizado (uma base, em geral), pH, temperatura, ordem da adição dos reagentes, precursores utilizados e razão entre estes precursores, que, por conseguinte terá um impacto na aplicação do material (BAKSHI, 2016).

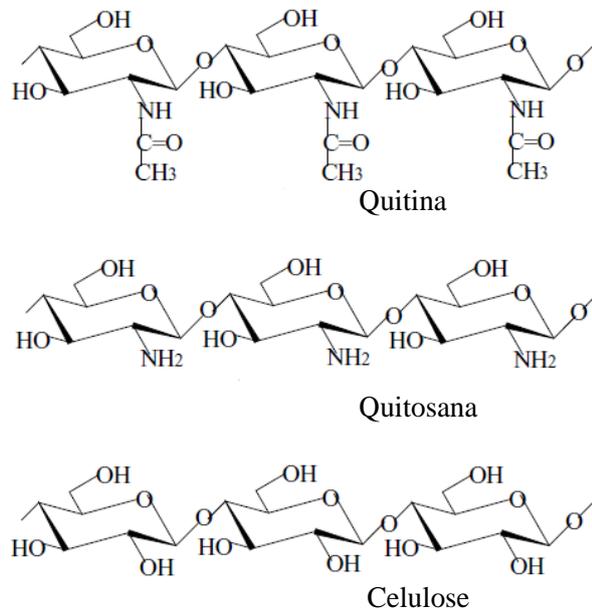
No entanto, os óxidos de ferro como partículas magnéticas muitas vezes são instáveis, formando agregados em suspensão e são facilmente oxidadas ao ar, o que limita suas aplicações (HUANG et al., 2016). Para melhorar as propriedades dos óxidos de ferro, se tem realizado a combinação de materiais que possuem elevada área superficial, alta capacidade de adsorção e facilidade de modificação química com as partículas de óxidos de ferro (GUSAIN et al., 2016). Os suportes ou agentes protetores podem fornecer uma estrutura ou mesmo um modelo para o crescimento das partículas, bem como prevenção da aglomeração e coagulação.

A estabilidade e a dispersão dos óxidos metálicos em meio à suspensão, assim como as funções de superfície de óxidos metálicos podem ser melhoradas com a combinação de polímeros ou compostos inorgânicos (SUN et al., 2015, SU, 2017). A quitosana tem sido amplamente utilizada na síntese verde, devido à sua excelente biocompatibilidade, biodegradabilidade e ausência de toxicidade (STRATAKIS; GARCIA, 2012; ZHU et al., 2016).

## 2.2 Quitosana

A quitina, denominação usual para o polímero  $\beta$  (1-4) 2-acetamino-2-deoxi-D-glicose (N-acetilglicosamina), possui estrutura semelhante à fibra vegetal denominada celulose (Figura 2). A diferença estrutural entre as duas fibras deve-se aos grupos hidroxilas localizados na posição 2 que na quitina foram substituídos por grupos acetamino. É o segundo polissacarídeo natural mais abundante encontrado na natureza e está presente em uma variedade de animais marinhos (caranguejo, camarão, lagosta), insetos, fungos e leveduras.

Figura 2 - Estruturas da quitina, quitosana e celulose



Fonte: Krajewska (2004).

A quitosana,  $\beta$  (1-4)-2-amino-2-deoxi-D-glicose (Figura 2), é o principal derivado da quitina, obtida com a desacetilação por processo de hidrólise básica. A transformação da quitina em quitosana modifica suas propriedades, de modo que a quitosana é insolúvel em água e solúvel na maioria dos ácidos orgânicos (SUGINTA; KHUNKAEWLA; SCHULTE, 2013). A quitosana é um produto natural, de baixo custo, renovável e biodegradável e de grande importância econômica e ambiental (SAHU et al., 2014; CHOI; NAM; NAH, 2016). As carapaças de crustáceos são resíduos abundantes e rejeitados pela indústria pesqueira, que em

muitos casos as consideram poluentes. Desse modo, a sua utilização reduz o impacto ambiental causado pelo acúmulo nos locais onde é gerado ou estocado.

A presença de grupos amino livres na quitosana e sua consequente solubilidade em soluções aquosas de certos ácidos, além do seu caráter polieletrólito e suas propriedades físicas, químicas e biológicas, tornam este polímero mais versátil quimicamente quando comparado com seu análogo, a quitina (LEE; CHEN; DEN, 2015). Dessa forma, a quitosana representa uma atraente alternativa para diversas aplicações (SUGINTA; KHUNKAEWLA; SCHULTE, 2013).

A possibilidade de condicionar quitosana em diferentes formas, tais como esferas (CHAGAS et al., 2015), fibras (WU et al., 2016), membranas e fibras ocas (XIA et al., 2016) são de grande interesse para a concepção de novos processos. A preparação do gel de quitosana é favorecida pelo fato de que ela se dissolve facilmente em soluções diluídas da maioria dos ácidos orgânicos, de modo a formar soluções viscosas que precipitam sobre um aumento de pH e por formação de complexos insolúveis em água.

A preparação de esferas é uma estratégia para incrementar a capacidade de adsorção da quitosana, uma vez que estas possuem uma área superficial cerca de 100 vezes maior do que a quitosana em flocos. Além disso, as esferas apresentam cinéticas de adsorção mais rápidas e maior facilidade de manuseio e operação. A versatilidade deste polímero permite a preparação de esferas de diferentes tamanhos, envolvendo diversos produtos e derivados.

### **2.3 Quitosana/ferro**

As mais recentes tecnologias requerem materiais com combinação de propriedades que não são encontradas nos materiais convencionais. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos são preparados pela combinação de compostos orgânicos e inorgânicos e constituem uma alternativa para a produção de novos materiais multifuncionais, com uma larga faixa de aplicações. Normalmente as características desejadas não são encontradas em um único constituinte e a combinação adequada dos mesmos tem conduzido à formação de materiais que apresentam propriedades complementares, que não são encontradas em uma única substância (DARAEI et al., 2013; CARIATI et al., 2016).

O rápido desenvolvimento das técnicas de síntese de materiais torna possível a introdução de várias funcionalidades em um único material. Recentemente partículas metálicas de materiais híbridos orgânico-inorgânico oferecem a possibilidade de combinar metais com compostos orgânicos funcionais (YAO et al., 2014; FARHOUDIAN et al., 2016). A quitosana

tem excelentes propriedades para a adsorção de metais, principalmente devido à presença de grupos amino (-NH<sub>2</sub>) em sua matriz polimérica, que interagem com os íons metálicos em solução por reações de complexação (TRAN; TRAN; NGUYEN, 2010). A preparação de catalisadores como quitosana-metal comumente envolve a co-precipitação por uma mistura de quitosana e o metal em solução alcalina, a fim de coagular a quitosana em nanopartículas ou em outras formas (LEE; CHEN; DEN, 2015).

Segundo Toledo e colaboradores (2014), a complexação de quitosana com íons Fe(III), na forma insolúvel, também aumenta a sua capacidade de adsorção de oxianions, por exemplo, fosfatos e cromatos. A estrutura do complexo de quitosana-Fe consiste em íons Fe coordenados a moléculas de quitosana. Esta complexação ocorreria por meio dos átomos de O e N do polímero (interações de quelação dos grupos -NH<sub>2</sub> e grupos -OH da quitosana com íons Fe) e uma molécula de água. Portanto, a quelação com íons Fe pode induzir a ordenação das cadeias poliméricas da quitosana, ocorrendo o aumento no número de sítios de adsorção e além do Fe, a função alcoólica primária no C-6 presente na quitosana fornece elétrons durante o processo de redução de Cr(VI) (SHEN et al., 2013).

Durante a síntese de óxidos de ferro, a quitosana pode funcionar como um suporte ou agente estabilizador, prevenindo contra oxidação e evitando aglomeração de partículas. Além disso, suas propriedades podem ajudar a funcionalizar os óxidos aumentando suas aplicações. A quitosana tem sido utilizada para imobilizar catalisadores pela facilidade de recuperação bem como o aumento na degradação de compostos orgânicos (LEE; CHEN; DEN, 2015).

## **2.4 Aplicações**

### **2.4.1 Remoção de cromo dos efluentes industriais**

O cromo é um dos metais pesados mais tóxicos descarregados no ambiente por vários efluentes industriais e tem-se tornado um sério problema de saúde (LEE et al., 2017). Este metal não tem qualquer função metabólica essencial para as plantas, ele acumula-se predominantemente nas raízes da planta, provocando vários efeitos deletérios fisiológicos, morfológicos e bioquímicos. O cromo induz a fitotoxicidade, interferindo no crescimento das plantas, absorção de nutrientes e na fotossíntese (SHAHID et al., 2017; ASHRAF et al., 2017).

O cromo pode ocorrer em diferentes estados de oxidação, sendo os números de oxidação possíveis de -2 a +6. No entanto, apenas Cr(III) e Cr(VI) são formas estáveis na natureza e são produzidos principalmente de fontes antropogênicas, como por exemplo, efluentes industriais de curtumes, galvanização, pintura e indústrias têxteis; é altamente tóxico e conhecido por ser

carcinogênico e mutagênico para organismos vivos (BEUKES, ZYL, RAS, 2012; SHAHID et al., 2017). Os compostos de Cr(VI) se apresentam em solução aquosa principalmente, nas formas de  $[\text{CrO}_4]^{2-}$ ,  $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$ ,  $\text{HCrO}_4^-$  e  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ , que são altamente solúveis em solução aquosa e vem se tornando grande preocupação ambiental (LIU et al., 2010; LIU et al., 2017). A forma como o Cr(VI) pode existir em solução aquosa ou em águas contaminadas depende das características desta solução e principalmente do pH (DINKER; KULKARNIET, 2015).

A simbiose industrial oferece uma abordagem inovadora envolvendo reciclagem inter-industrial, pelo qual uma indústria pode empregar o resíduo de outra como matéria-prima, reduzindo assim o valor dos resíduos produzidos no sistema como um todo, bem como a quantidades de recursos extraídos do meio ambiente (GUALI et al., 2017; FRACCASCIA et al., 2017). A incorporação deste modelo nas indústrias de processamento de couro ainda é limitada. Os resíduos da indústria do curtimento de couro têm concentrações elevadas de Cr (III) e de Cr(VI). Cerca de 60-70% do cromo aplicado reage com os couros, e o restante são liberados como resíduos sólidos e líquidos (KILIÇ et al., 2013; CRUZ et al., 2017). Atualmente, esses resíduos não têm valor comercial e são armazenados em instalações que requerem grandes investimentos financeiros e apresentam riscos para o meio ambiente. Esses resíduos podem ser potencialmente reciclados e utilizados na fabricação de novos materiais (CUNHA et al., 2016). O sucesso da simbiose industrial depende da eficiência de técnicas que visam a separação das espécies de interesse e da comunicação entre as empresas (CRUZ et al., 2017).

A busca por tecnologias inovadoras para remover íons de metais pesados presentes em efluentes tem levado a utilização de diferentes materiais de baixo custo. Entre os métodos, a adsorção é geralmente reconhecida como uma forma eficaz e econômica para remover poluentes em corpos hídricos, devido a sua simplicidade, confiabilidade e segurança (YAO et al., 2014). Contudo, para que o processo de adsorção seja eficiente, alguns critérios devem ser obedecidos na escolha de um adsorvente, pois este deve apresentar alta seletividade, alta capacidade adsortiva, longa vida, baixo custo e estar disponível em grandes quantidades (REDDY et al., 2016). Os mecanismos de remoção de Cr(VI) podem ser divididos em duas categorias: 1) a adsorção direta de ânions de Cr(VI); 2) a redução da espécie de Cr(VI) a Cr(III), seguindo-se da adsorção de Cr(III) (SHEN et al., 2013; YU et al., 2013; LEE et al., 2017).

Nos últimos anos, foram utilizados muitos agentes redutores, tais como carbono modificado,  $\text{Fe}^0$ , óxido de ferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), ácido ascórbico para remover Cr(VI) (TANG et al., 2014, ZUO et al., 2015, ZHAO et al., 2016). Os óxidos de ferro vêm sendo muito explorados para adsorção de poluentes orgânicos e inorgânicos, particularmente para tratamento eficiente de grandes volumes de águas e separações rápidas por meio da utilização de campos magnéticos

externos (ROSSI et al., 2014; LINGAMDINNE et al., 2017). A adsorção de metais pesados ocorre por meio de interações entre os íons metálicos e a superfície dos óxidos de ferro. Estas interações ocorrem até que os sítios funcionais da superfície estejam totalmente ocupados. Subsequentemente, os contaminantes podem difundir-se no adsorvente para interações adicionais.

O desenvolvimento de partículas magnéticas requer um aumento de modificações superficiais para o aprimoramento da capacidade de adsorção a que se destina. A modificação de superfícies, que pode ser obtida pela adição de uma camada superficial inorgânica ou de moléculas orgânicas, além de aprimorar a capacidade adsorvente, serve também para estabilizar as partículas, assim como prevenir a oxidação e prover grupos funcionais específicos que podem ser seletivos para determinados contaminantes (SILVA et al., 2015).

A adição de composto orgânico juntamente com o Fe(II), pode ser vantajoso para melhorar a cinética de redução do Cr(VI) e evitar a precipitação da espécie reduzida de cromo, uma vez que este pode ser adsorvido na matriz orgânica. A escolha apropriada da matriz orgânica com grupos funcionais específicos pode aumentar o desempenho de adsorção por efeito sinérgico (BUERGE et al., 1999; QI et al., 2016; LU et al., 2017). A preparação de adsorventes híbridos a base de quitosana-metal tem recebido atenção devido à sua estabilidade química e à manutenção de elevada capacidade de adsorção, com perspectivas para tratamentos ambientais (YU et al., 2013; MI et al., 2015; SAMPAIO et al., 2015; LU et al., 2017).

Por estas razões, é extremamente importante desenvolver métodos capazes de estar removendo o cromo independentemente do seu estado de oxidação. O presente estudo não apenas investiga a remoção desses íons, mas também avalia o potencial catalítico do adsorvente saturado com os íons de cromo recuperados.

#### **2.4.2 Processos oxidativos avançados**

No contexto atual, os resíduos ricos em substâncias potencialmente tóxicas como os metais pesados podem ser usados como matérias-primas para produzir pigmentos cerâmicos e catalisadores (CUNHA et al., 2016). A remoção do cromo hexavalente por um processo de adsorção forte e irreversível torna viável sua utilização, em um segundo momento, como catalisador heterogêneo em processos oxidativos avançados (POA).

Os POA baseiam-se na formação de radicais hidroxila ( $\text{HO}\cdot$ ), agentes altamente oxidantes. Devido à sua alta reatividade, radicais hidroxilas podem reagir com uma grande variedade de classes de compostos promovendo sua total mineralização para compostos inócuos

como ânions inorgânicos, CO<sub>2</sub> e água (SILVA et al., 2015; BARROS et al., 2016; GOGOI et al., 2017).

O radical hidroxila pode ser formado pela combinação de oxidantes como o ozônio ou peróxido de hidrogênio com radiação ultravioleta ou visível e catalisadores tais como íons metálicos ou semicondutores (NOGUEIRA et al., 2005). Trata-se de uma espécie de elevado poder oxidativo ( $E_0 = 2,8 \text{ V}$ ), que reage com inúmeros compostos orgânicos de maneira rápida e não-seletiva conduzindo à mineralização parcial ou completa do contaminante. Além disso, os radicais hidroxila podem modificar a estrutura química de compostos orgânicos recalcitrantes tornando-os compostos mais simples, de menor massa molar, menos tóxicos aos microrganismos e, conseqüentemente, com maior biodegradabilidade (BAHRAM; HASANI; BAHARI, 2016).

Segundo Catalkaya e Kargi (2007), para que ocorra uma oxidação eficaz dos compostos orgânicos refratários, os radicais hidroxila devem ser gerados continuamente *in situ* por meio de reações químicas ou fotoquímicas. Os POA são classificados em homogêneos, quando não existe a presença de catalisadores na forma sólida, e heterogêneos, quando se utilizam materiais como catalisadores sólidos (SILVA et al., 2015). Estes processos apresentam formas diferentes quanto ao modo da geração dos radicais hidroxila, podendo ser classificados em duas classes: com ou sem o uso da radiação ultravioleta (Tabela 1) (LEGRINI et al., 1993).

Tabela 1 - Classificação dos processos oxidativos avançados.

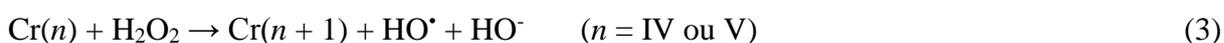
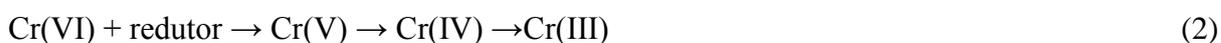
<b>Sistemas</b>	<b>Com irradiação</b>	<b>Sem irradiação</b>
<b>Homogêneo</b>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	Fe(II)/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (Fenton)
	Fe (II)/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV (Foto-Fenton)	
<b>Heterogêneo</b>	Semicondutor/UV	Semicondutor /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	Semicondutor /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	

Entre os POA, o sistema Fenton (uma mistura de Fe<sup>2+</sup> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) é um dos sistemas mais ativos para a oxidação de contaminantes orgânicos em água. Esta reatividade é devida à geração *in situ* de espécies altamente oxidantes, como os radicais hidroxila, de acordo com o processo simplificado mostrado na Eq. 1:



Convencionalmente, os óxidos de ferro são usados como catalisadores heterogêneos para sistema Fenton de oxidação, por causa de sua abundância, separação fácil e menor custo. Em particular, a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) é considerada como um eficiente catalisador heterogêneo e tem sido utilizada na oxidação de vários compostos orgânicos através do processo de Fenton (BARROS et al., 2016). No entanto, a aplicação da magnetita na sua forma pura na reação Fenton é restringida devido à sua menor taxa de oxidação comparada ao ferro solúvel na reação homogênea. Nesse sentido, estudos recentes se concentraram em várias modificações na estrutura da magnetita para melhorar a degradação de poluentes orgânicos por meio da reação de tipo-Fenton (POURAN et al., 2015). Estudos recentes mostram que a atividade catalítica dos óxidos de ferro é fortemente influenciada pela presença de diferentes metais na sua estrutura, que pode promover maior geração de radicais e aumentar a eficiência na oxidação de compostos orgânicos (MAGALHÃES et al., 2007; POURAN et al., 2014; ESTEVES et al., 2015; SANTOS et al., 2016; GOGOI et al., 2017).

Os efeitos sinérgicos ou cooperativos de catalisadores bimetálicos são alguns dos aspectos interessantes na pesquisa de catálise. Esses catalisadores são geralmente, compostos de uma espécie principal ativa e o chamado promotor (LAINE et al., 1990; WANG et al., 2013). O cromo possui características interessantes para aplicação em catálise, tais como: diferentes estados de oxidação que podem coexistir dependendo das condições reacionais (de -2 a 6+). Entretanto, as espécies Cr(III) e Cr(VI) são as mais comuns detectadas em água e apesar do comportamento diferenciado das espécies, ambas reagem fortemente com  $\text{H}_2\text{O}_2$  e geram  $\text{HO}^\bullet$  via uma série de processos semelhantes ao Fenton. A redução do Cr(VI) envolve intermediários, Cr(IV) e Cr(V), que possuem alta reatividade para a ativação do  $\text{H}_2\text{O}_2$  via reação do tipo Haber-Weiss (Eq. 2 e 3) (BOKARE; CHOI, 2011, BOKARE; CHOI, 2014).



A reatividade de Cr(V) já é conhecida dos estudos de toxicidade biológica do cromato, que é atribuído a geração de radicais  $\text{HO}^\bullet$ , a partir da reação de Cr(V) com  $\text{H}_2\text{O}_2$  gerado por enzimas presente nas células vivas. Alternativamente, o  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode reduzir diretamente Cr(VI) a Cr(III) já que o potencial padrão de redução é termodinamicamente favorável [ $E_0(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}_2) = +0,68 \text{ V}$  e  $E_0(\text{Cr}^{6+} / \text{Cr}^{3+}) = +1,35 \text{ V}$ ] (BOKARE; CHOI, 2010). Assim o Cr(III), pode reagir

com  $\text{H}_2\text{O}_2$  e a geração de radicais  $\text{HO}^\bullet$  segue uma via sequencial Fenton, semelhante ao sistema  $\text{Cr(VI)}/\text{H}_2\text{O}_2$ , mas produz  $\text{Cr(VI)}$  como a espécie final de cromo.

Por outro lado, existe ainda a possibilidade do  $\text{Cr(III)}$  proporcionar maior facilidade na transferência de elétrons durante o processo de regeneração do  $\text{Fe(II)}$  (LIANG et al., 2012). As espécies  $\text{Cr(III)}$  ativam o  $\text{H}_2\text{O}_2$  formando moléculas de  $\text{HOO}^\bullet$ ,  $\text{O}_2^{\bullet-}$  e  $\text{Cr(II)}$ . A formação das espécies de  $\text{Cr(II)}$  podem reduzir o  $\text{Fe(III)}$  para produzir espécies ativas de  $\text{Fe(II)}$  para a reação Fenton (MAGALHÃES et al., 2007; ZHONG et al., 2014).

O óxido de ferro sintetizado juntamente com a quitosana produziu materiais que, além das propriedades adsorventes, também possuem propriedades estruturais e morfológicas adequadas para aplicações catalíticas. Assim, neste estudo, é proposto um ciclo contínuo de adsorção-catálise, em que o cromo removido por adsorção em uma primeira etapa torna-se promotor no ciclo catalítico na etapa seguinte.

### 3 CONSIDERAÇÕES GERAIS

As propriedades dos óxidos de ferro podem ser modificadas pela combinação de componentes orgânicos, como uma alternativa para a criação de novos materiais multifuncionais. A quitosana é um polímero biodegradável e de baixo custo, resíduo da indústria pesqueira, que possui características estruturais interessantes para melhorar a estabilidade, dispersão e a reutilização dos óxidos de ferro. Os grupos funcionais,  $-NH_2$  e  $-OH$ , presentes na estrutura do polímero, interagem com os metais por reações de complexação, diminuindo as ligações de hidrogênio intra e intermoleculares entre as unidades da quitosana.

Neste estudo observou-se que a incorporação do Fe(II) no gel da quitosana proporcionou a formação de óxidos de ferro de baixa cristalinidade com maior capacidade de adsorção. As caracterizações dos materiais permitiram a identificação da presença da fase cúbica de magnetita no compósito híbrido QT-Fe. As esferas QT-Fe apresentaram aparência rugosa, responsável por uma grande elevação na área superficial do material, o que favoreceu para que eventos de adsorção fossem otimizados.

O cromo é um dos metais pesados mais tóxicos, descarregados no ambiente por diversos efluentes industriais e tem-se tornado um sério problema ambiental, podendo ocasionar riscos à saúde. Esses resíduos podem ser potencialmente reciclados e utilizados na fabricação de novos materiais. Diante disso, neste trabalho o compósito híbrido QT-Fe foi utilizado na remoção do Cr(VI) aquoso e, apresentou-se como uma alternativa eficiente na remediação deste íon devido a sua elevada capacidade adsorptiva. Além da morfologia do compósito QT-Fe, durante a síntese, a quitosana pode ter fornecido uma estrutura ou mesmo um modelo para o crescimento de menores partículas de magnetita, podendo ser um dos motivos do aumento da capacidade de remoção do Cr(VI) frente a magnetita pura.

Para maior compreensão do processo de adsorção dos íons cromo pelo compósito QT-Fe, foram realizados os estudos cinéticos e avaliados os parâmetros pH, remoção direta de Cr(III) e força iônica. Estes estudos forneceram aportes experimentais para realização da proposta de mecanismo de remoção do Cr(VI) pelo compósito. Os estudos cinéticos mostraram que o Cr adsorvido nas esferas QT-Fe segue o modelo de pseudosegunda ordem, sugerindo que o processo de adsorção é controlado por ligações químicas e que o processo de adsorção deve estar ocorrendo em etapas. A quitosana removeu 95,5% de Cr(III), sugerindo que o cromo reduzido possa estar sendo adsorvido nos grupos funcionais da quitosana disponíveis na estrutura do compósito. Com o aumento da força iônica foi possível inferir que as interações do compósito com as espécies de Cr(VI) são fracas do tipo eletrostática e, em relação as espécies

de Cr(III) há a formação de ligações químicas de alta energia. Com estes estudos foi possível embasar que o mecanismo de remoção do Cr(VI) pela esfera QT-Fe, envolve primeiramente a atração eletrostática da forma aniônica do cromo ( $\text{HCrO}_4^-$ ) pelos grupos superficiais presentes no compósito. Esta etapa é dependente do pH, em que o meio ácido facilita a atração eletrostática e também a redução do cromo. Na segunda etapa, o Cr(VI) é reduzido pelo Fe(II), assim a forma reduzida Cr(III) volta para o meio reacional e é adsorvida por interações fortes possivelmente, pela ligação covalente  $-\text{NH}_2\text{-Cr(III)}$  da quitosana.

Após conhecer as características químicas do compósito híbrido e como as variáveis independentes afetam a remoção do Cr(VI), a fim de alcançar a otimização geral do processo, foi utilizado o planejamento experimental do tipo compósito central (Central Composite Design – CCD), avaliando assim como todos os parâmetros afetam a adsorção ao mesmo tempo e a interação entre eles. A análise estatística aplicada (CCD) indicou que todas as variáveis avaliadas foram significativas (pH, concentração de íons cromo, massa do adsorvente e teor de Fe(II) nas esferas) e apresentaram efeito na capacidade de remoção do Cr(VI) aquoso. O pH foi o parâmetro de maior importância, indicando que o processo de adsorção foi mais favorável em meio ácido. As condições otimizadas dos parâmetros influenciaram a capacidade de remoção dos íons cromo, sendo que a combinação entre elas foi importante para o favorecimento da cinética de adsorção.

Em uma etapa contínua ao ciclo de adsorção, o compósito híbrido, QT-Fe com o cromo imobilizado em sua estrutura (QT-FeCr), foi utilizado como catalisador em reações tipo Fenton, aplicados na degradação do corante azul de metileno (AM). Nesse contexto, aquele elemento que outrora atuava como antagonista do sistema ambiental passa ter papel fundamental na ação conjunta com ferro para formação de radicais hidroxila e oxidação do contaminante orgânico. A forma reduzida Cr(III), imobilizada na superfície das esferas, foi fundamental para o aumento da atividade catalítica do óxido de ferro. A degradação do AM pelo catalisador QT-FeCr foi relacionado as reações redox Cr(VI)/Cr(III) em processos Fenton-like e/ou a regeneração das espécies ativas de Fe(II). O catalisador QT-FeCr exibiu excelente atividade catalítica durante vários ciclos consecutivos. Os testes de lixiviação indicaram que as fases ativas permanecem no material o que reforça a catálise em fase heterogênea e a possibilidade de regeneração do catalisador. Como estudos futuros, ainda há a possibilidade da regeneração do catalisador por um simples tratamento térmico e a aplicação na fotodegradação de compostos orgânicos.

Os compósitos híbridos mostram-se como uma excelente alternativa, com viabilidade técnica e econômica e, sobremaneira, com grande apelo ambiental à remediação sequencial de problemas reais de característica inorgânica-orgânica, o que faz da proposta uma tecnologia

verde e sustentável. Paralelamente à demanda ambiental atendida pelo processo, ressalta-se que os materiais utilizados podem ser obtidos de resíduos da indústria pesqueira e de mineração, fomentando um sólido apelo econômico à tecnologia.

## REFERÊNCIAS

ASHRAF, A. et al. Chromium(VI) sorption efficiency of acid-activated banana peel over organo-montmorillonite in aqueous solutions. **International Journal of Phytoremediation**, Boca Raton, v. 19, n. 7, p. 605-613, Jul 2017.

BAUER, I.; KNOLKER, H. J. Iron Catalysis in Organic Synthesis. **Chemical Reviews**, Washington, v. 115, n. 9, p. 3170-3387, May 2015.

BAHRAM, M.; HASANI, M.; BAHARI, S. Mean centering of ratio spectra for dye degradation study in Fenton reaction. **Journal of the Iranian Chemical Society**, Tehran, v. 13, n. 3, p.449-455, Jun 2016.

BAKSHI, M. S. How Surfactants Control Crystal Growth of Nanomaterials. **Crystal Growth & Design**, Washington, v. 16, n. 2, p. 1104-1133, Feb 2016.

BARROS, W. R. P. et al. Catalytic activity of Fe<sub>3-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>4</sub> (0 ≤ x ≤ 0.25) nanoparticles for the degradation of Amaranth food dye by heterogeneous electro-Fenton process. **Applied Catalysis B-Environmental**, New York, v. 180, p. 434-441, Jan 2016.

BEUKES, J. P.; VAN ZYL, P. G.; RAS, M. Treatment of Cr(VI)-containing wastes in the South African ferrochrome industry-a review of currently applied methods. **Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy**, Johannesburg, v. 112, n. 5, p. 347-352, May 2012.

BOKARE, A. D.; CHOI, W. Y. Chromate-Induced Activation of Hydrogen Peroxide for Oxidative Degradation of Aqueous Organic Pollutants. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 44, n. 19, p. 7232-7237, Oct 2010.

BOKARE, A. D.; CHOI, W. Advanced Oxidation Process Based on the Cr(III)/Cr(VI) Redox Cycle. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 45, n. 21, p. 9332-9338, Nov 2011.

BOKARE, A. D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 275, p. 121-135, Jun 2014.

BUERGE, I. J.; HUG, S. J. Influence of mineral surfaces on Chromium(VI) reduction by Iron(II). **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 33, n. 23, p. 4285-4291, Dec 1999.

CARIATI, E.; LUCENTI, E.; BOTTA, C.; GIOVANELLA, U.; MARINOTTO, D.; RIGHETTO, S. Cu(I) hybrid inorganic-organic materials with intriguing stimuli responsive and optoelectronic properties. **Coordination Chemistry Reviews**, Lausanne, v. 306, n. 2, p. 566-614, Jan 2016.

CATALKAYA, E. C.; KARGI, F. Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: a comparative study. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 139, n. 2, p. 244-253, Jan 2007.

CHAGAS, P. M. B.; TORRES, J. A.; SILVA, M. C.; CORREA, A. D. Immobilized soybean hull peroxidase for the oxidation of phenolic compounds in coffee processing wastewater. **International Journal of Biological Macromolecules**, Guildford, v. 81, p. 568-575, Nov 2015.

CHOI, C.; NAM, J. P.; NAH, J. W., Application of chitosan and chitosan derivatives as biomaterials. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Easton, v. 33, p. 1-10, Jan 2016.

CORNELL; R.M; SCHUWERTMANN, U. The iron oxides. 3th ed. New York: J. Wiley-VCH, 2003.

CRUZ, D. R. S. et al. Green synthesis of a magnetic hybrid adsorbent (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NOM): Removal of chromium from industrial effluent and evaluation of the catalytic potential of recovered chromium ions. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 334, p. 76-85, Jul 2017.

CUNHA, G. D. et al. Recycling of chromium wastes from the tanning industry to produce ceramic nanopigments. **Green Chemistry**, Piccadilly, v. 18, n. 19, p. 5342-5356, Jun 2016.

DARAEI, P. et al. Novel thin film composite membrane fabricated by mixed matrix nanoclay/chitosan on PVDF microfiltration support: preparation, characterization and performance in dye removal. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, v. 436, n. 1, p. 97-108, Jun 2013.

DINKER, M. K.; KULKARNI, P. S. Recent Advances in Silica-Based Materials for the Removal of Hexavalent Chromium: A Review. **Journal of Chemical and Engineering Data**, Washington DC, v. 60, n. 9, p. 2521-2540, Sep 2015.

ESTEVEES, L. C. R. et al. A fast and environment-friendly method for determination of chemical oxygen demand by using the heterogeneous Fenton-like process ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  nanoparticles) as an oxidant. **Talanta**, London, v. 135, p. 75-80, Apr 2015.

FARHOUDIAN, S.; YADOLLAHI, M.; NAMAZI, H. Facile synthesis of antibacterial chitosan/CuO bio-nanocomposite hydrogel beads. **International Journal of Biological Macromolecules**, Guildford, v. 82, p. 837-843, Jan 2016.

FRACCASCIA, L.; GIANNOCCARO, I.; ALBINO, V. Rethinking Resilience in Industrial Symbiosis: Conceptualization and Measurements. **Ecological Economics**, Amsterdam, v. 137, p. 148-162, Jul 2017.

GOGOI, A. et al.  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$  metal oxide nanocomposite as a Fenton-like heterogeneous catalyst for degradation of catechol. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 311, p. 153-162, Mar 2017.

GHALI, M. R.; FRAYRET, J.-M.; AHABCHANE, C. Agent-based model of self-organized industrial symbiosis. **Journal of Cleaner Production**, Oxford, v. 161, p. 452-465, May 2017.

GUSAIN, R. et al. Reduced graphene oxide-CuO nanocomposites for photocatalytic conversion of  $\text{CO}_2$  into methanol under visible light irradiation. **Applied Catalysis B-Environmental**, New York, v. 181, p. 352-362, Feb 2016.

HUANG, Y. et al. Synthesis and characterization of low molecular weight chitosan decorated  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles as T-2 contrast agent. **Materials Chemistry and Physics**, Lausanne, v. 180, p. 122-127, Sep 2016.

KILIÇ, M. et al. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by bio-char, a by-product of pyrolysis. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 283, p. 856-862, Jul 2013.

KRAJEWSKA, B. Application of chitin- and chitosan-based materials for enzyme immobilizations: a review. **Enzyme and Microbial Technology**, New York, v. 35, n. 2-3, p. 126-139, Dec. 2004.

LAINE, J. et al. Surface copper enrichment by reduction of copper chromite catalyst employed for carbon-monoxide oxidation. **Catalysis Letters**, Basel, v. 5, n. 1, p. 45-54, Mar 1990.

LEE, M.; CHEN, B. Y.; DEN, W. Chitosan as a Natural Polymer for Heterogeneous Catalysts Support: A Short Review on Its Applications. **Applied Sciences**, Basel, v. 5, n. 4, p. 1272-1283, Dec 2015.

LEE, C. G. et al. Removal of copper, nickel and chromium mixtures from metal plating wastewater by adsorption with modified carbon foam. **Chemosphere**, Oxford, v. 166, p. 203-211, Jan 2017.

LEGRINI, O.; OLIVEROS E.; BRAUN A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**, Washington, v. 96, n. 2, p. 671-698, Mar-Apr 1993.

LIANG, X. L. et al. The application of chromium substituted magnetite as heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of aqueous cationic and anionic dyes. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 191, p. 177-184, May 2012.

LINGAMDINNE, L. P. et al. Biogenic reductive preparation of magnetic inverse spinel iron oxide nanoparticles for the adsorption removal of heavy metals. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 307, p. 74-84, Jan 2017.

LIU, T. et al. Entrapment of nanoscale zero-valent iron in chitosan beads for hexavalent chromium removal from wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v.184, n. 1-3, p. 724-730, Sep 2010.

LIU, L. et al. Reduced graphene oxide (rGO) decorated TiO<sub>2</sub> microspheres for visible-light photocatalytic reduction of Cr(VI). **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 690, p. 771-776, Jan 2017.

LU, J. et al. Nano iron oxide impregnated in chitosan bead as a highly efficient sorbent for Cr(VI) removal from water. **Carbohydrate Polymers**, Amsterdam, v. 173, p. 28-36, Oct 2017.

MAGALHAES, F. et al. Cr-containing magnetites Fe<sub>3-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>4</sub>: The role of Cr<sup>3+</sup> and Fe<sup>2+</sup> on the stability and reactivity towards H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reactions. **Applied Catalysis a-General**, Amsterdam, v. 332, n. 1, p. 115-123, Nov 2007.

MI, F. L.; WU, S. J.; LIN, F. M. Adsorption of copper(II) ions by a chitosan-oxalate complex biosorbent. **International Journal of Biological Macromolecules**, Guildford, v. 72, p. 136-144, Jan 2015.

NOGUEIRA, R.F.P.; SILVA, M.R.A.; TROVO, A.G. Influence of the iron source on the solar photo-Fenton degradation of different classes of organic compounds. **Solar Energy**, Amsterdam, v.79, n.4, p.384-392, Jul 2005.

POURAN, S. R.; RAMAN, A. A. A.; DAUD, W. Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. **Journal of Cleaner Production**, Oxford, v. 64, p. 24-35, Feb 2014.

POURAN, S. R. et al. Niobium substituted magnetite as a strong heterogeneous Fenton catalyst for wastewater treatment. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 351, p. 175-187, Oct 2015.

QIN, J. X. et al. Functionalization of metal-organic frameworks with cuprous sites using vapor-induced selective reduction: efficient adsorbents for deep desulfurization. **Green Chemistry**, Piccadilly, v. 18, n. 11, p. 3210-3215, Jun 2016.

REDDY, D. H. K.; YUN, Y.-S. Spinel ferrite magnetic adsorbents: Alternative future materials for water purification? **Coordination Chemistry Reviews**, Lausanne, v. 315, p. 90-111, Feb 2016.

ROSSI, L. M. et al. Magnetic nanomaterials in catalysis: advanced catalysts for magnetic separation and beyond. **Green Chemistry**, Piccadilly, v. 16, n. 6, p. 2906-2933, Apr 2014.

SAHU, P. K. et al. Chitosan: An Efficient, Reusable, and Biodegradable Catalyst for Green Synthesis of Heterocycles. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 53, n. 6, p. 2085-2091, Feb 2014.

SAMPAIO, C. D. et al. Chitosan/mangiferin particles for Cr(VI) reduction and removal. **International Journal of Biological Macromolecules**, Guildford, v. 78, p. 273-279, Jul 2015.

SANTOS, P. L. et al. Copper-doped akaganeite: Application in catalytic Cupro-Fenton reactions for oxidation of methylene blue. **Journal of Molecular Catalysis a-Chemical**, Amsterdam, v. 424, p. 194-202, Dec 2016.

SHAHID, M. et al. Chromium speciation, bioavailability, uptake, toxicity and detoxification in soil-plant system: A review. **Chemosphere**, Oxford, v. 178, p. 513-533, Mar 2017.

SHEN, C. S. et al. Highly efficient detoxification of Cr(VI) by chitosan-Fe(III) complex: Process and mechanism studies. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 244, p. 689-697, Jan 2013.

SILVA et al. Aplicação de óxidos de ferro nanoestruturados como adsorventes e fotocatalisadores na remoção de poluentes de águas residuais. **Química Nova**, São Paulo, v.38, n. 3, p. 393-398, Dez 2015.

STRATAKIS, M.; GARCIA, H. Catalysis by Supported Gold Nanoparticles: Beyond Aerobic Oxidative Processes. **Chemical Reviews**, Washington, v. 112, n. 8, p. 4469-4506, Aug 2012.

SUN, L. et al. The mechanism study of trace Cr(VI) removal from water using Fe-0 nanorods modified with chitosan in porous anodic alumina. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 328, p. 606-613, Feb 2015.

SU, C. M. Environmental implications and applications of engineered nanoscale magnetite and its hybrid nanocomposites: A review of recent literature. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 322, p. 48-84, Jan 2017.

SUGINTA, W.; KHUNKAEWLA, P.; SCHULTE, A. Electrochemical Biosensor Applications of Polysaccharides Chitin and Chitosan. **Chemical Reviews**, Washington, v. 113, n. 7, p. 5458-5479, Jul 2013.

TANG, H. et al. Characterization of new sorbent constructed from Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/chitin magnetic beads for the dynamic adsorption of Cd<sup>2+</sup> ions. **Journal of Materials Science**, London, v. 49, n. 1, p. 123-133, Jan 2014.

TRAN, H. V.; TRAN, L. D.; NGUYEN, T. N. Preparation of chitosan/magnetite composite beads and their application for removal of Pb(II) and Ni(II) from aqueous solution. **Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications**, Amsterdam, v. 30, n. 2, p. 304-310, Nov 2010.

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

WANG, A. et al. Understanding the synergistic effects of gold bimetallic catalysts. **Journal of Catalysis**, New York, v. 308, p. 258-271, Dec 2013.

WU, Q. X.; WANG, H. N.; LU, S. F.; XU, X.; LIANG, D. W.; XIANG, Y. Novel methanol-blocking proton exchange membrane achieved via self-anchoring phosphotungstic acid into chitosan membrane with submicro-pores. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, v. 500, 203-210, Nov 2016.

XIA, G. X.; LANG, X. Q.; KONG, M.; CHENG, X. J.; LIU, Y.; FENG, C.; CHEN, X. G. Surface fluid-swellable chitosan fiber as the wound dressing material. **Carbohydrate Polymers**, Amsterdam, v. 136, p. 860-866, Jun 2016.

YAO, W.; RAO, P. H.; LO, I. M. C.; ZHANG, W. Q.; ZHENG, W. R. Preparation of cross-linked magnetic chitosan with quaternary ammonium and its application for Cr(VI) and P(V) removal. **Journal of Environmental Sciences-China**, Beijing, v. 26, n. 12, p. 2379-2386, Apr 2014.

YU, Z. H.; ZHANG, X. D.; HUANG, Y. M. Magnetic Chitosan-Iron(III) Hydrogel as a Fast and Reusable Adsorbent for Chromium(VI) Removal. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 52, n. 34, p. 11956-11966, Aug 2013.

ZHAO, J. H. et al. Highly efficient removal of bivalent heavy metals from aqueous systems by magnetic porous Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-MnO<sub>2</sub>: Adsorption behavior and process study. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 304, p. 737-746, Nov 2016.

ZHONG, Y. H. et al. The constraints of transition metal substitutions (Ti, Cr, Mn, Co and Ni) in magnetite on its catalytic activity in heterogeneous Fenton and UV/Fenton reaction: From the perspective of hydroxyl radical generation. **Applied Catalysis B-Environmental**, New York, v. 150, p. 612-618, May 2014.

ZHOU, X. B. et al. Evaluation of highly active nanoscale zero-valent iron coupled with ultrasound for chromium(VI) removal. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 281, p. 155-163, Dec 2015.

ZHU, G. C. et al. Functionalized polyacrylamide by xanthate for Cr(VI) removal from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 288, p. 390-398, Mar 2016.

## **SEGUNDA PARTE**

### **ARTIGOS**

**ARTIGO 1 – ÓXIDO NANOESTRUTURADO ESTABILIZADO POR QUITOSANA: COMPÓSITO HÍBRIDO COMO ADSORVENTE PARA A REMOÇÃO DE CROMO(VI)**

**ARTIGO 2 – REMOÇÃO DO CROMO(VI) AQUOSO POR COMPÓSITOS HÍBRIDOS QUITOSANA/FERRO: OTIMIZAÇÃO POR METODOLOGIA DA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA**

**ARTIGO 3 – UTILIZAÇÃO DO PASSIVO AMBIENTAL DA REMOÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE COMO CATALISADOR VERDE PARA DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS**

## ARTIGO 1

Artigo a ser submetido à Revista Chemical Engineering Journal

### **ÓXIDO NANOESTRUTURADO ESTABILIZADO POR QUITOSANA: COMPÓSITO HÍBRIDO COMO ADSORVENTE PARA A REMOÇÃO DE CROMO(VI)**

*Resumo* – As fases cristalinas dos óxidos de ferro podem ser modificadas pela combinação de componentes orgânicos ou inorgânicos e constituem uma alternativa para a produção de novos materiais multifuncionais com diferentes aplicações. Neste estudo realizou-se a síntese de óxido de ferro nanoestruturado estabilizado por quitosana para aplicação na remoção de Cr(VI) aquoso. O material foi sintetizado pela incorporação direta de Fe(II) no gel da quitosana (QT), produzindo as esferas de QT-Fe a 10, 20 e 40% (m/m). As caracterizações químicas, morfológicas e estruturais dos materiais foram realizadas utilizando as análises de MEV, DRX, FTIR, TGA e DSC. O óxido de ferro magnético produzido juntamente com a quitosana foi identificado como magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Na formação do compósito QT-Fe, as cadeias de quitosana tornam-se menos ordenadas, proporcionando a formação do óxido de ferro magnético de baixa cristalinidade, capaz de aumentar a capacidade de adsorção. A remoção do Cr(VI) mostrou-se dependente do pH, sendo que a maior remoção foi obtida em meio ácido, em que os grupos presentes na superfície dos materiais estão protonados, facilitando a atração eletrostática da forma aniônica  $\text{HCrO}_4^-$  e, também a redução do Cr(VI) pelo Fe(II), em que a forma reduzida volta para o meio e é readsorvida. Os estudos cinéticos de adsorção juntamente com estudos de força iônica ajudaram a compreender o mecanismo de adsorção. Para os dados de equilíbrio, os modelos isotérmicos foram aplicados e o de Langmuir foi o mais adequado para descrever o processo de adsorção. As esferas de QT-Fe apresentam adsorção promissora, exibindo reutilização notável para remoção de íons metálicos.

#### **1. Introdução**

O cromo é um dos metais pesados mais tóxicos descarregados no ambiente por vários efluentes industriais e tem-se tornado um sério problema de saúde [1, 2]. Pode ocorrer em diferentes estados de oxidação, sendo os números de oxidação possíveis de -2 a +6. No entanto, apenas Cr(III) e Cr(VI) são formas estáveis na natureza. Os ânions de Cr(VI) são produzidos, principalmente, de fontes antropogênicas, como por exemplo, efluentes industriais de curtumes, galvanização, pintura, indústrias têxteis; são altamente tóxicos e mutagênicos para organismos

vivos [3-5]. Portanto, a remoção eficiente de Cr(VI) de uma solução aquosa contaminada é de grande importância.

Entre os métodos para remover poluentes em corpos hídricos, a adsorção é geralmente reconhecida como uma forma eficaz e econômica, devido a sua simplicidade, confiabilidade e segurança [6,7]. Os mecanismos de remoção de Cr(VI) podem ser divididos em duas categorias: 1) a adsorção direta de ânions de Cr(VI) e 2) a redução da superfície de Cr(VI) a Cr(III), seguida da adsorção de Cr(III) [2, 8-10].

Nos últimos anos, muitos agentes redutores, tais como carbono modificado,  $\text{Fe}^0$ , óxido de ferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), ácido ascórbico estão sendo usados para remoção de Cr(VI) [11-13]. Os óxidos de ferro, como  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  são comumente utilizados na preparação de materiais magnéticos devido ao seu baixo custo, baixa toxicidade, cinética rápida e elevada reatividade para a degradação/remoção de muitos poluentes químicos [14]. No entanto, as partículas magnéticas muitas vezes são instáveis. Nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  formam agregados em suspensão e são facilmente oxidadas ao ar, o que limita suas aplicações [15]. A superfície de óxidos de ferro pode ser modificada com tratamento físico ou químico para aumentar a capacidade de adsorção [16].

Para melhorar a estabilidade da dispersão dos óxidos em meio à suspensão e funcionalizar a superfície, óxidos revestidos com polímeros ou compostos inorgânicos vêm ganhando cada vez mais atenção [3, 17]. Agentes estabilizadores devem ser de baixo custo, amplamente disponíveis e capazes de dispersar bem os metais, enquanto estimulam a reação em sua superfície. A preparação de adsorventes híbridos a base de quitosana-metal tem recebido atenção devido à sua estabilidade química e à manutenção de elevada capacidade de adsorção, com perspectivas para aplicações ambientais [18, 19]. Além disso, a quitosana pode funcionar como agente estabilizador e dispersante, melhorando a atividade dos óxidos de ferro [20, 21].

Diante disso, neste estudo realizou-se a síntese de um novo material baseado em uma estrutura de óxido de ferro nano-microcristalino estabilizado por quitosana (QT). O compósito QT-Fe foi formado pela incorporação direta de  $\text{Fe}^{2+}$  no gel solúvel de quitosana. A estrutura do polímero foi regenerada para a produção de óxidos de ferro magnéticos nanoestruturados QT-Fe em formato esférico. As esferas de quitosana, com diferentes proporções do óxido de ferro, foram testadas na remoção de Cr(VI) em meio aquoso, sendo otimizados os parâmetros pH, força iônica e a reutilização das esferas. Também foi estudado os perfis cinéticos e as isotermas de adsorção. Com os dados experimentais foi proposto um mecanismo de remoção do Cr(VI).

## **2. Material e Métodos**

### **2.1. Síntese das esferas de quitosana e de óxido de ferro nanoestruturado estabilizado por quitosana (QT-Fe)**

A solução de quitosana foi preparada, solubilizando 3,5 g de quitosana (QT) em 100 mL de solução do ácido acético (2% v/v), sob agitação, durante 1 hora [22]. Em seguida, nesta solução foram incorporadas diferentes proporções de Fe(II) em relação à massa de quitosana: a) 0,35 g de Fe(II) (QT-Fe 10% m/m); b) 0,70 g de Fe(II) (QT-Fe 20% m/m) e c) 1,40 g de Fe(II) (QT-Fe 40% m/m), utilizando o reagente  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . A mistura permaneceu sob agitação até a solubilização completa deste reagente.

Para a produção das esferas, a mistura acima foi gotejada em uma solução de NaOH 2 mol  $\text{L}^{-1}$ , gerando imediatamente a coagulação do gel em formato esférico. A solução de quitosana pura também foi gotejada para a obtenção das esferas de quitosana pura. As esferas permaneceram durante 16 horas na solução de NaOH 2 mol  $\text{L}^{-1}$  e, em seguida, foram lavadas com água deionizada até a neutralização da solução. Posteriormente, as esferas foram secas em estufa à 60 °C.

### **2.2. Preparação da magnetita pura**

As partículas de magnetita foram sintetizadas de acordo com a metodologia clássica de precipitação proposta por Cornell e Schuwertmann [23]. Este material foi utilizado como padrão na avaliação de ganhos estruturais e morfológicos das esferas QT-Fe. Em resumo,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (6,36 g) e  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (2,34 g) foram dissolvidos numa proporção molar de 2:1 em 200 mL de água deionizada desgaseificada e a mistura ficou sob agitação mecânica e borbulhando  $\text{N}_2$ , durante 25 minutos. Adicionou-se hidróxido de amônio gota a gota para aumentar o pH e a solução passou de coloração castanha para preta. Subsequentemente, as partículas negras foram separadas magneticamente, lavadas com água deionizada e secas em estufa à 60 °C.

### **2.3. Caracterização dos materiais**

A morfologia dos materiais foi realizada utilizando um equipamento SEM LEO 440 com um detector OXFORD operando com feixe de elétrons de 15 kV. As medidas de análise termogravimétrica (TGA) dos materiais foram realizadas em Mettler Toledo TGA/DSC1 sob atmosfera de ar, a uma taxa de aquecimento de 10 °C  $\text{min}^{-1}$  até 900 °C. As medições de calorimetria de varredura diferencial (DSC) foram realizadas em 20-550 °C utilizando um

equipamento DSC 60 (Shimadzu Co), a uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  sob atmosfera de  $\text{N}_2$ . As esferas foram caracterizadas por difração de raio X (DRX), utilizando um difratômetro de raios X da Rigaku Geigerflex, equipado com um monocromador de grafite e radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $1,5406\text{ \AA}$ ), a corrente de 40 mA e tensão de 45 kV. Os grupos funcionais de esferas foram determinados por espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier (IV) (Varian-660 IR, Pike) acoplados ATR com 16 scans e resolução  $4\text{ cm}^{-1}$ , na faixa espectral de  $400\text{-}4.000\text{ cm}^{-1}$ .

#### 2.4. Testes de remoção do Cr(VI)

Os experimentos para selecionar a proporção de Fe nas esferas de quitosana mais adequada para remoção de Cr(VI), foram realizados em frascos contendo 10 mL da solução de Cr(VI)  $5\text{ mg L}^{-1}$  (solução preparada com dicromato de potássio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )) e 10 mg dos adsorventes QT/Fe, mantidos sob agitação, durante 24 horas, em temperatura ambiente. Após a adsorção, a concentração de cromo residual na solução foi determinada pelo método colorimétrico, empregando-se 1,5-difenilcarbazida, em 540 nm [24]. A dosagem de Cr(total) foi realizada após a oxidação do Cr, em meio ácido com permanganato de potássio em temperatura elevada. O Cr(III) foi calculado pela diferença entre Cr(total) e Cr(VI) na solução. A percentagem de remoção de Cr(VI) foi calculada utilizando a Eq. (1).

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

Em que: R = remoção,  $C_0$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) = concentração inicial de Cr(VI) na solução e  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) = concentração do metal no equilíbrio.

O efeito do pH (variação de 3 a 10, o pH da solução foi ajustado utilizando ácido clorídrico ou hidróxido de sódio) na adsorção de Cr(VI) foi realizado nos materiais que apresentaram maior remoção de Cr(VI). Todos os experimentos foram também realizados com a quitosana pura e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

As cinéticas de adsorção (tempo 30-1.440 min, 10 mg de esferas foi adicionado a 10 mL de solução  $5\text{ mg L}^{-1}$  de Cr(VI)) e o estudo das isothermas de adsorção (10 mg de esferas foram adicionados a 10 mL de soluções com diferentes concentrações de Cr(VI), variando de 2,5- 750  $\text{mg L}^{-1}$ , foram realizados em todos os materiais. A capacidade de adsorção,  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ), é definida como a massa de adsorvato ligado / massa de adsorvente. A Eq. (2) representa o cálculo da capacidade de adsorção.

$$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)} = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad (2)$$

Em que,  $q_e$  = capacidade de adsorção,  $C_0$  e  $C_e$  = descritos na Eq. (1),  $V$  (L) = volume da solução da amostra e  $m$  (g) = massa do adsorvente.

O processo de reutilização das esferas foi realizado com 30 mL da solução de Cr(VI) 5 mg L<sup>-1</sup>, 30 mg das esferas QT-Fe, sob agitação de 24 horas. Em seguida, as esferas foram filtradas, lavadas e colocadas novamente nas mesmas condições reacionais, sendo realizados os números de ciclos.

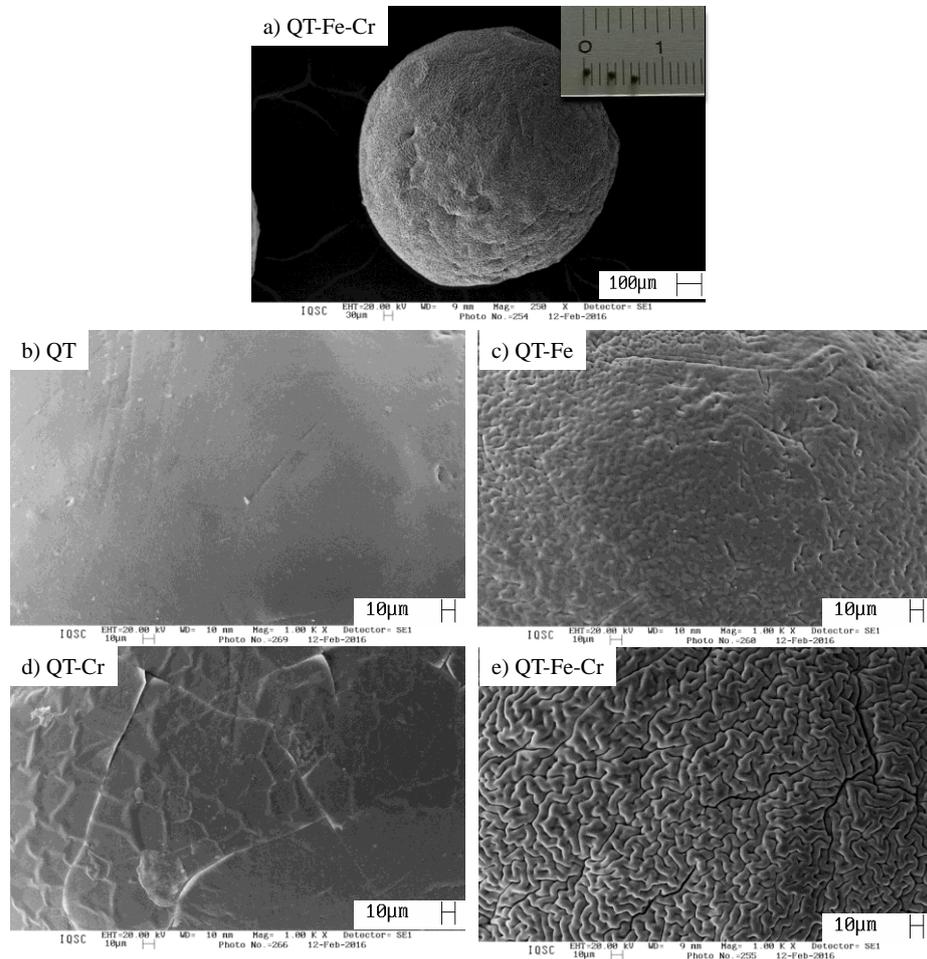
Foram realizados alguns testes de remoção de Cr(III) para elucidar o mecanismo de adsorção. Foi preparada uma solução de Cr(III) 5 mg L<sup>-1</sup> utilizando o reagente (Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O), sendo adicionado 10 mg das esferas (QT e QT-Fe 40% m/m) em 10 mL da solução, sob agitação durante 24 horas. A leitura do teor de cromo remanescente à adsorção foi feito por oxidação com permanganato de potássio e a dosagem foi realizada pelo método colorimétrico já descrito.

### 3. Resultados

#### 3.1. Caracterização

A morfologia das esferas foi observada por microscopia eletrônica de varredura (Fig. 1). Na inserção no lado superior direito na Fig. 1a está mostrada a imagem fotográfica das esferas QT-Fe (40% m/m) secas. O grânulo de QT-Fe (40% m/m) apresentou cor castanha escura, porque o óxido de ferro foi introduzido na estrutura polimérica, enquanto, que as esferas de quitosana pura apresentaram coloração bege. À medida em que se aumentou o teor do óxido de ferro no material, houve um aumento proporcional na intensidade da cor, apresentando, para o material QT-Fe (40% m/m), uma coloração quase preta, típica da magnetita. O material de QT-Fe (40% m/m) tem uma forma esférica com uma distribuição de tamanho milimétrica. As distribuições de diâmetros de todos os materiais estão baseadas nas esferas de quitosana (QT-Fe 40 % m/m para quitosana pura) com um diâmetro médio de cerca de 1,0 mm.

Figura 1 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV). a) Quitosona-Fe (QT-Fe) 40% m/m após remoção de Cr(VI) (100  $\mu\text{m}$ ) e tamanho da esfera seca 1 mm (inserção imagem fotográfica); b) QT (10  $\mu\text{m}$ ); c) QT-Fe (40% m/m) (10  $\mu\text{m}$ ); d) QT pura após remoção de Cr(VI) (10  $\mu\text{m}$ ); e) QT-Fe (40% m/m) após remoção de Cr(VI) (10  $\mu\text{m}$ ).



Na imagem ampliada da superfície da esfera QT pura (Fig. 1b), obtida por microscopia eletrônica de varredura, observou-se uma estrutura bem lisa e homogênea, provenientes, possivelmente, do arranjo bem ordenado das cadeias desse polímero. A presença de grupos reativos na estrutura da quitosana, tais como  $-\text{NH}_2$  e  $-\text{OH}$ , proporcionou uma regularidade estrutural da cadeia polimérica, devido às fortes interações inter e intramoleculares de ligações de hidrogênio.

Na Fig. 1c está mostrado o material compósito formado pelo óxido de ferro disperso na rede da quitosana (QT-Fe). Diferentemente das esferas formadas por QT pura, a adição do ferro tem efeito bastante pronunciado na morfologia do compósito, uma vez que óxido de ferro formado atribuiu às esferas uma superfície altamente rugosa e irregular. Essa alteração morfológica observada no material foi provocada, possivelmente, por uma desorganização nas

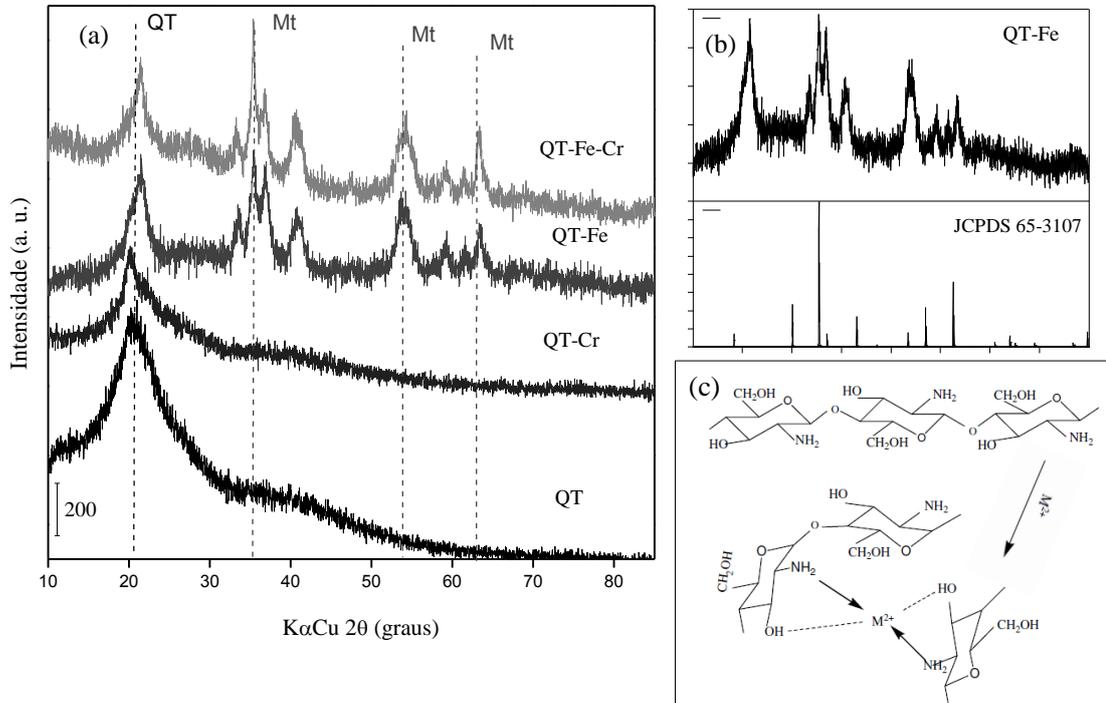
cadeias da quitosana, as quais, na presença do ferro, utilizaram os grupamentos  $-NH_2$  e  $-OH$  para complexarem junto ao metal. Claramente, o aumento do grau de desordem observado na morfologia da esfera de QT-Fe contribuiu de forma positiva para que eventos de adsorção fossem otimizados.

A percepção de que a incorporação do elemento metálico foi responsável por desordenar a morfologia da quitosana pelo afastamento das cadeias fortemente unidas por ligações de hidrogênio foi reforçada quando se observou os perfis das superfícies das esferas após a adsorção de Cr(VI) em meio aquoso (Fig. 1d e 1e).

De acordo com as imagens obtidas por MEV principalmente, após a adsorção do Cr(VI) da solução aquosa (Fig. 1d e 1e), houve modificação significativa na morfologia entre a superfície das esferas com o Cr adsorvido apresentando uma aparência esfolheada. A nova textura estriada formada após adsorção resultou em irregularidades superficiais e regiões fraturadas devido à formação de novas ligações covalentes entre o biopolímero e os metais. Essas ligações podem ocorrer segundo a química ácido-base de Lewis entre os grupos  $-NH_2$  e  $-OH$  e o Cr, em uma mesma cadeia ou também em mais de uma cadeia polimérica.

A estrutura cristalina dos materiais foi analisada por difratometria de raios X e os resultados são mostrados na Fig. 2a. O difratograma da QT pura apresenta sinal de reflexões em  $2\theta = 20^\circ$  característico de polímeros semicristalinos. O alargamento deste sinal pode ser atribuído a uma estrutura com baixo grau de cristalinidade. O perfil semicristalino da quitosana, mostrado na Fig. 2a em  $2\theta = 20^\circ$ , está diretamente relacionado às fortes interações intra e intermolecular, caracterizado pelas ligações de hidrogênio formadas entre os grupamentos amino, hidroxila, amida e outros grupos funcionais presentes na molécula de quitosana [25].

Figura 2 - Difração de raio X (DRX). a) Esferas de quitosana (QT), QT-Fe (40% m/m); e esferas após a remoção de Cr(VI), QT-Cr e QT-Fe-Cr; b) QT-Fe e dados de referência da  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (JCPDS 65-3107); c) esquema ilustrativo adaptado de Wang e colaboradores [26] para elucidação da diminuição na cristalinidade da QT provocada pelo elemento metálico.



No perfil DRX da quitosana após interação com Cr(VI) aquoso e formação de complexos QT-Cr, o sinal típico de reflexão do polímero pode ser observado uma redução na cristalinidade, representando assim uma estrutura mais amorfa. Por outro lado, nenhum novo sinal relacionado à presença do metal pode ser visualizado. Conforme observado por Wang e colaboradores [26], esse comportamento salienta a formação de uma nova organização nas estruturas do carboidrato, em que os sinais de difração, após interação com o íon metálico, diminuem de intensidade. Uma vez que as ligações de hidrogênio que antes mantinham unidas as cadeias de quitosana foram quebradas pelo metal, houve formação de quelatos com  $-\text{NH}_2$  ou  $-\text{OH}$ , causando distorções no arranjo cristalino (Fig. 2c).

Na Fig. 2c está mostrado um esquema representativo da organização molecular da quitosana na presença do íon metálico. Esse esquema também corrobora com os resultados da análise morfológica por MEV. As cadeias puras do carboidrato se organizaram em um arranjo quase linear, o que remete à superfície lisa da imagem (Fig. 1b). Por outro lado, para satisfazer

a valência do metal, as cadeias da QT dobram-se umas sobre as outras, envolvendo o átomo de Cr (Fig. 2c) e convertendo-se na estrutura irregular evidenciada pela imagem da Fig. 1e.

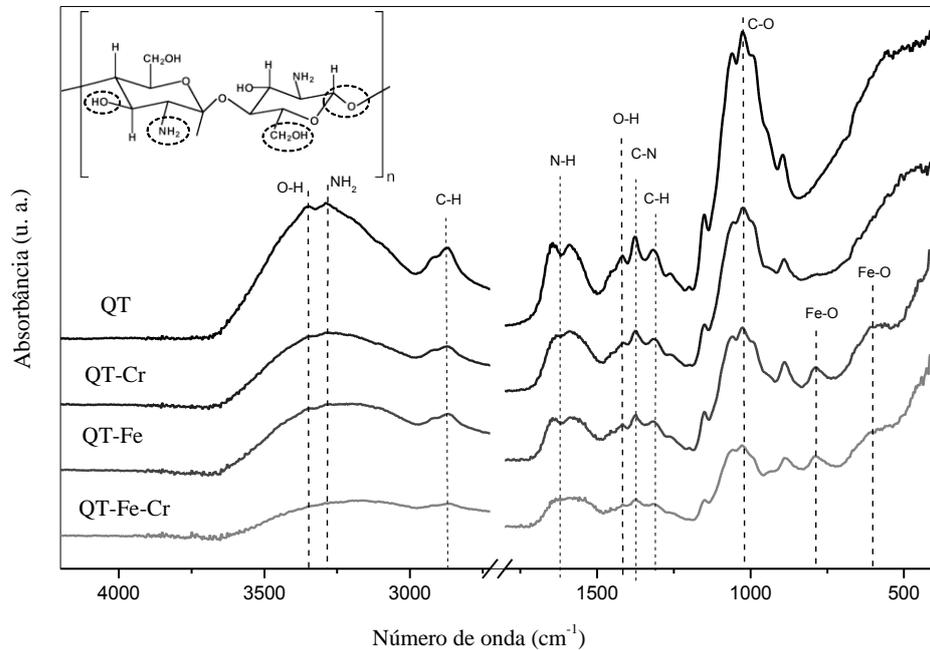
Com relação ao perfil DRX dos compósitos QT-Fe, pode-se observar que a incorporação de Fe nas esferas de quitosana, de maneira semelhante ao observado pelo polímero na presença de Cr, reduziu significativamente a natureza semicristalina do polímero, com uma diminuição da intensidade da reflexão observada em  $2\theta = 20^\circ$ . Novamente, esse comportamento remete a introdução de Fe na matriz da QT e conseqüente perturbação do ambiente cristalino, especialmente pela perda da ligação de hidrogênio [27]. Nesse material após a incorporação do Fe, houve o aparecimento de novos sinais de difração em  $2\theta = 33.8, 35.3, 36.9, 41.1, 54.2, 59.0, 60.9, 63.4^\circ$ , que de acordo com a base de dados indexados, essas reflexões são características do ordenamento cúbico da fase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (JCPDS 65-3107, Fig. 2 b). Os sinais apresentaram um pequeno deslocamento quando comparados com materiais puros de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , o que está relacionado a presença de interações do Fe com a quitosana [8]. A fase magnetita encontrada pelo perfil cristalino do material híbrido sugeriu que o Fe(II) foi parcialmente oxidado a Fe(III), durante a síntese das esferas. Cristalitos primários ou nanocristais de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  formam-se no início da nucleação em condições alcalinas, como aquelas definidas na parte experimental deste estudo, e podem ser representados pela Eq. (3).



Para o material QT-Fe-Cr, como as interações de hidrogênio que conferem semicristalinidade ao material já foram alteradas pela presença do ferro, pouca ou nenhuma modificação adicional no perfil DRX foi observado, após adsorção de Cr(VI) em meio aquoso.

Os resultados da análise por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) da quitosana QT, QT-Cr, QT-Fe (40% m/m) e QT-Fe-Cr são apresentados na Fig. 3. Para o material QT, a banda larga de absorção em 3.000 a 3.600  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída às funções O-H e N-H presentes na estrutura do próprio polissacarídeo e ainda provenientes de moléculas de água adsorvida [25]. As vibrações de estiramento C-H foram observadas em 2.862  $\text{cm}^{-1}$  e duas bandas em 1.650 e 1.590  $\text{cm}^{-1}$  foram atribuídas a grupos amidas (estiramento N-H) presentes na quitosana. As vibrações entre 1.420 e 1.300  $\text{cm}^{-1}$  são referentes à deformação axial C-N das funções amida e amina e as bandas entre 1.153 e 897  $\text{cm}^{-1}$  são características de estruturas polissacarídicas (C-O, C-N).

Figura 3 - Espectros de infravermelho das esferas de quitosana (QT) e QT-Fe (40% m/m) e espectros após a remoção de Cr(VI) (QT-Cr e QT-Fe-Cr), sob atmosfera de ar a uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .



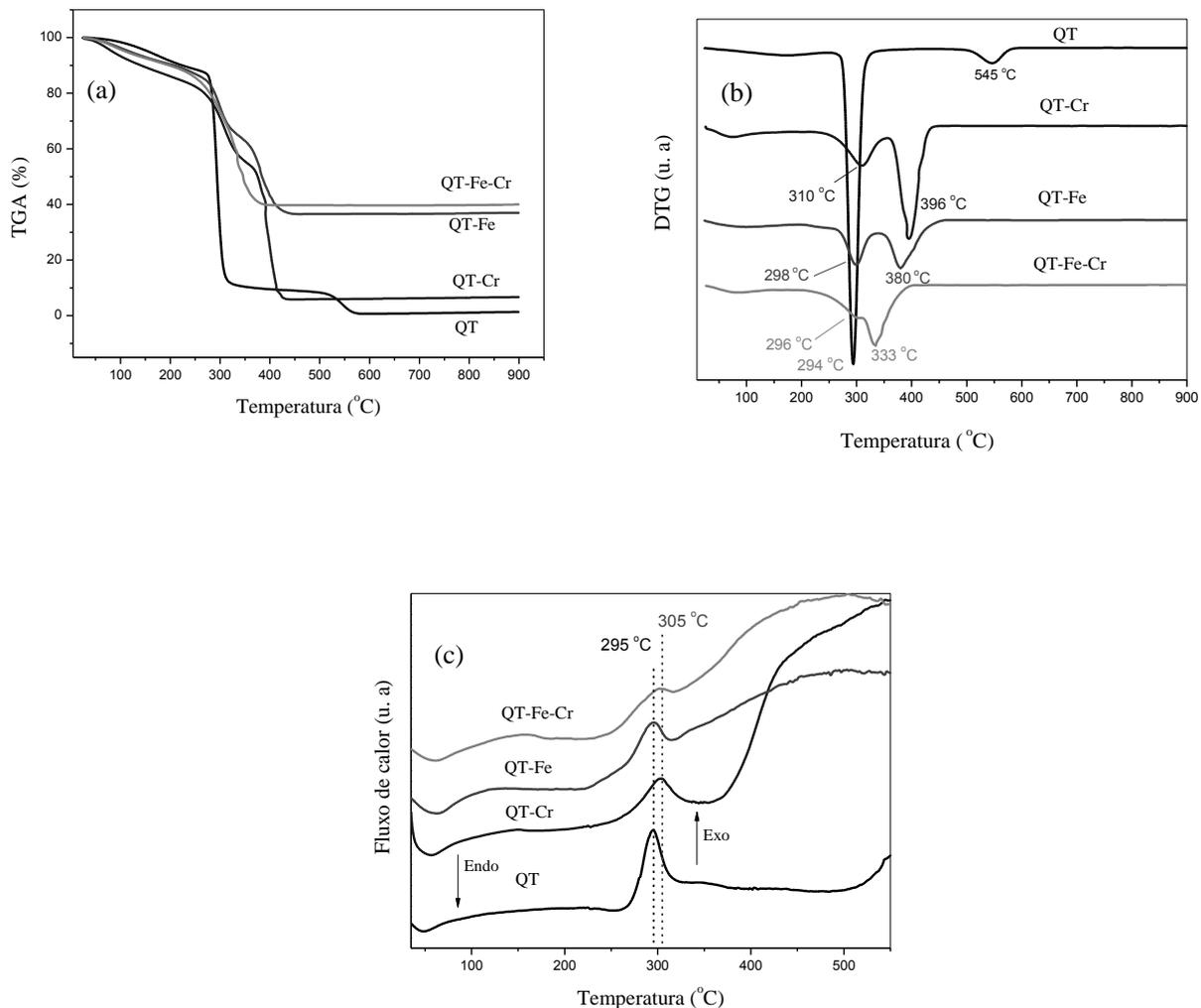
Para os materiais QT-Metal (Fig. 3) foram observadas modificações na intensidade da banda ( $3.000$  e  $3.600\text{ cm}^{-1}$ ) relacionada às vibrações H-O e N-H, após a incorporação de Fe ou Cr quando, comparado ao carboidrato puro. A diminuição na intensidade dessas bandas está diretamente relacionada à ruptura das ligações de hidrogênio e corroboram de maneira direta com os resultados da análise por DRX. A atenuação dessa região pode estar ainda correlacionada à perda de moléculas de água adsorvida na estrutura da quitosana, cujas ligações contribuíram para aumentar a intensidade relativa da banda observada no espectro de FTIR em elevadas frequências. A formação do complexo entre Fe e os grupos  $-\text{NH}_2$  ou  $-\text{OH}$  da quitosana reduziu a quantidade de grupos hidrofílicos disponíveis e que são responsáveis pela formação das interações fortes de H entre moléculas de água e o polímero [28, 29]. Uma vez que não estão mais disponíveis, existe uma consequente diminuição no influxo e difusão das moléculas  $\text{H}_2\text{O}$  para a esfera de quitosana, o que contribuiu para diminuição do sinal na análise por FTIR.

Ainda para o material QT-Fe, em regiões de baixa frequência, duas novas bandas apareceram em  $590$  e  $789\text{ cm}^{-1}$ . De acordo com Cornell e Schuwertmann [23], essas bandas são compatíveis as vibrações de Fe-O, o que confirmou a formação da estrutura do óxido complexado à matriz de quitosana [25].

Na Fig. 4 estão apresentados os resultados do TGA, DTG e DSC para os materiais QT, QT-Cr, QT-Fe (40% m/m) e QT-Fe-Cr. A degradação térmica da estrutura dos polissacarídeos

caracteriza-se por reações de despolimerização e decomposição térmica, iniciada por uma quebra aleatória das ligações glicosídicas, seguida pela decomposição da cadeia polimérica residual em temperaturas superiores a 400 °C. Acima desta temperatura, ocorre a carbonização da amostra [30].

Figura 4 - TGA (a), DTG (b) e DSC (c) das esferas de quitosana (QT), QT-Fe (40% m/m) e após a remoção de Cr(VI) (QT-Cr e QT-Fe-Cr).



A termodecomposição da QT pode ser categorizada em três regiões: a primeira foi atribuída a perda de água da quitosana que ocorreu em temperatura de até aproximadamente 100 °C (Fig. 4a e b). A maior perda de massa ocorreu a 295 °C (Fig 4b) alcançando perda de 80%, que está relacionada com as primeiras modificações das cadeias poliméricas, resultantes das reações de despolimerização e da decomposição térmica, com formação de produtos voláteis de baixa massa molecular como, monóxido de carbono, dióxido de carbono e amônia.

A última perda de massa ocorreu a 545 °C relativo a 10% de massa, que é característica da decomposição e oxidação do resíduo carbonizado [31, 32].

Em relação a curva de degradação das esferas QT-Fe, também foram observadas 3 regiões de perda de massa. A primeira é relativa a água adsorvida e início da degradação da cadeia polimérica alcançando perda de 14% de massa até 200 °C. Houve perdas de massas de 21 e 28%, referentes a dois eventos térmicos seguidos, em 298 °C e 380 °C, que se refere a decomposição da cadeia polimérica em produtos voláteis. Possivelmente o Fe incorporado a quitosana possibilitou uma maior estabilidade a estrutura do material e parte da decomposição das cadeias ocorreu em temperaturas mais elevadas de 380 °C. Acima desta temperatura, ocorreu a carbonização da amostra, com massa residual de 37% referente aos óxidos metálicos restantes no sistema, como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

O comportamento térmico das esferas após a remoção de Cr(VI) aquoso, QT-Cr e QT-Fe-Cr seguiram um perfil semelhante à curva de degradação de QT-Fe, apresentando os dois eventos térmicos referentes à decomposição da cadeia de quitosana. Após a carbonização dos materiais, a curva QT-Cr apresentou um resíduo final de 6,7%, que pode ser referente a formação de óxidos de cromo. Já a curva de degradação do QT-Fe-Cr apresentou um resíduo final de aproximadamente 40%, com um aumento de massa de 3% em relação à curva QT-Fe, que se refere a formação de óxidos metálicos de ferro e cromo.

Em todas as curvas de DSC (Fig. 4c) observaram-se dois eventos térmicos: o primeiro, endotérmico antes de 100 °C, correspondente ao processo de desidratação [33] e o segundo sinal próximo a 300 °C, exotérmico, correspondente a degradação das cadeias poliméricas da quitosana. Na QT o evento endotérmico ocorreu em até 100 °C e pode ser associado com a evaporação de água residual absorvida devido à natureza hidrofílica de seus grupos funcionais. Já em relação aos outros materiais, este evento ocorreu em temperatura superior, indicando menor facilidade em desidratar. Em relação ao sinal exotérmico em 300 °C referente ao material QT-Fe houve uma diminuição na área do sinal. O desvio da linha de base nas curvas do DSC (QT-Cr, QT-Fe e QT-Fe-Cr), acima de 350 °C é devido a mudança na compactação da amostra provocada pela decomposição térmica dos metais com a eliminação de óxidos metálicos de ferro e cromo, alterando a condutividade térmica da amostra em relação a referência.

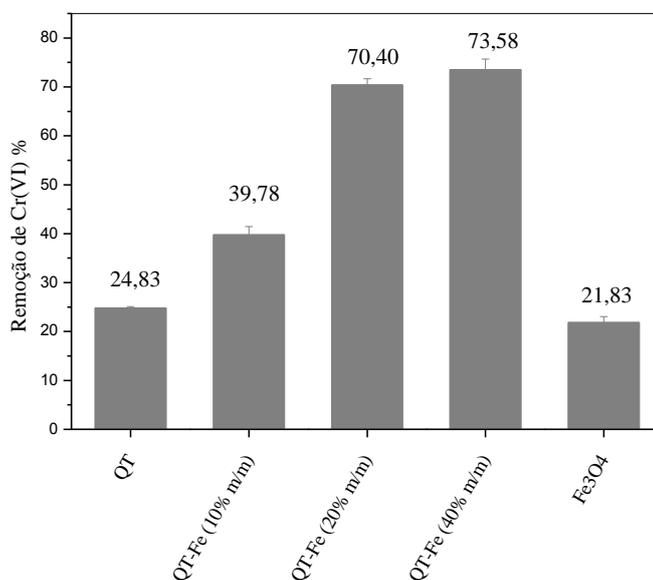
Assim, a presença de metais induziu reorganização das cadeias poliméricas nas esferas, afetando o processo de degradação térmica. Tal efeito pode ser atribuído a variação nos grupos aminos da quitosana, em que ocorre as ligações para a formação do complexo metal/quitosana [34].

Nas curvas QT-Cr e QT-Fe-Cr, os dois eventos ocorreram em menor amplitude em relação à quitosana, além de um deslocamento destes sinais para temperaturas mais elevadas. Isso indicou menor facilidade destes materiais em dar início à degradação da cadeia polimérica. O aumento da temperatura pode ser devido aos átomos de Cr(III) estarem reticulados nas cadeias de quitosana, devido as novas ligações químicas. Também o aumento da temperatura de degradação após a remoção do Cr(VI), indicou a formação de novos complexos com maior estabilidade [35]. Os eventos térmicos estão coerentes com os observados nas curvas TGA e DTG.

### 3. 2. Aplicação das esferas de QT-Fe na remoção do Cr(VI)

Na Fig. 5 está apresentada a capacidade na remoção do Cr(VI) para esferas de QT e de QT com diferentes teores de Fe.

Figura 5 - Efeito das diferentes proporções de Fe(II) nas esferas de quitosana (QT); QT-Fe - 10%, 20% e 40% m/m na remoção de Cr(VI) (10 mL de solução 5 mg L<sup>-1</sup>, pH 5,5, 10 mg de adsorventes, temperatura 25 °C, tempo de contato 24 horas).



Observou-se que a medida que se aumentou a proporção de Fe(II) em relação a massa de QT, obteve-se um aumento na remoção de Cr(VI) aquoso. As esferas de QT sem o ferro apresentaram uma remoção de 24,83% ± 0,27, enquanto que as esferas QT-Fe a 10%, 20% e 40% m/m apresentaram maior capacidade de remoção de 39,78% ± 1,70; 70,40% ± 1,28 e 73,58% ± 2,12, respectivamente, indicando ainda que maior concentração de ferro incorporado a QT acarretou maior remoção de cromo. A remoção de Cr(VI) aquoso apresentada pela magnetita pura foi inferior a todos os materiais (21,83% ± 1,24).

Os resultados obtidos podem ser atribuídos ao fato de que durante a síntese das esferas QT-Fe, a alta viscosidade do meio contendo o polissacarídeo favorece o processo de nucleação e retarda o crescimento dos cristais de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , auxiliando na formação de partículas menores de magnetita e estrutura pouco ordenada. A química superficial da magnetita desempenha um papel importante na remoção dos íons metálicos. Os óxidos de ferro em meio aquoso possuem sítios ativos na superfície Fe-OH. A estrutura química superficial (locais de adsorção e coordenação da O-H) depende da morfologia do óxido e da estrutura cristalina.

Os resultados da remoção de Cr(VI) sugeriram incorporação de ferro na forma de magnetita na estrutura da QT, potencializando a remoção do Cr(VI). De acordo com os dados da literatura, a estrutura do complexo de QT-Fe consiste em íons de Fe coordenados com moléculas de quitosana, em que o Fe é complexado com átomos de O e N do polímero. Os grupos  $-\text{NH}_2$  e  $-\text{OH}$  na superfície da quitosana podem comportar como ligantes mono ou bidentados para se coordenar com a maioria dos metais de transição, tais como Fe(III) e Fe(II) [36]. A criação de sítios ativos metálicos na superfície de quitosana facilitou a redução de Cr(VI) em Cr(III) Eq.(4) e aumentou a adsorção com um gradiente proporcional ao teor de ferro nas esferas. Uma vez reduzidos a forma trivalente, os íons de  $\text{Cr}^{3+}$  são espécies ácidas de Lewis que interagem covalentemente com grupos doadores de pares de elétrons da estrutura da QT ( $-\text{NH}$  ou  $-\text{OH}$ ) mantendo o metal reduzido adsorvido na superfície do híbrido Eq. (5).



Particularmente, os efluentes de galvanoplastia e instalações de curtimento de couro contêm cromo em concentrações que variam de décimos a centenas de miligramas por litro [37]. Uma vez que várias agências como a Organização Mundial da Saúde (OMS) [38] e a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) [39] deram um limite tolerável de  $0,05 \text{ mg L}^{-1}$  na água potável, todos os materiais estudados podem ser considerados promissores adsorventes na remoção de Cr(VI), já que a concentração inicial de Cr(VI) nos testes de adsorção foi 100 vezes maior ( $5 \text{ mg L}^{-1}$ ).

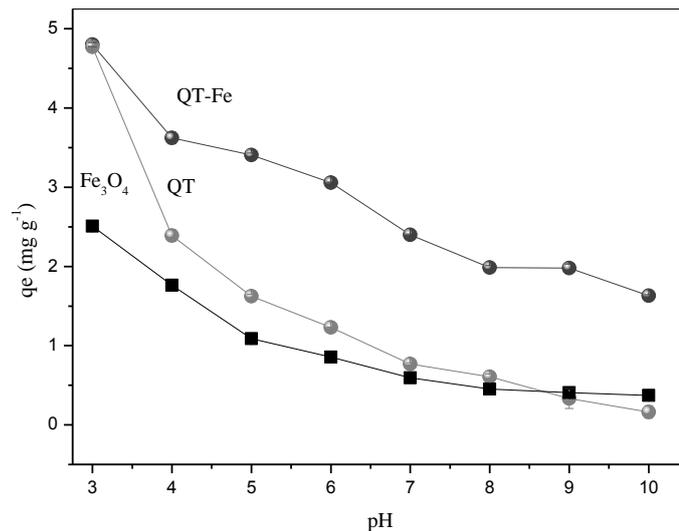
### 3. 3. Efeito do pH na remoção de Cr(VI)

Para a otimização de alguns parâmetros como variação da massa do adsorvente e pH, os testes para a remoção de metal foram realizados com as esferas de QT pura,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e as esferas QT-Fe (40% m/m) que foi o compósito com maior capacidade de remoção do Cr(VI) aquoso.

O pH é um parâmetro importante na avaliação da capacidade de adsorventes, pois afeta tanto a especiação de íons metálicos na solução, quanto a natureza do adsorvente, especialmente com a protonação/desprotonação dos grupos funcionais presentes na superfície.

A influência do pH na remoção do Cr(VI) aquoso pelas esferas QT, QT-Fe (40% m/m) e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  está mostrada na Fig. 6. Os materiais apresentaram o mesmo perfil, ou seja, com o aumento do pH ocorreu uma diminuição na adsorção. As esferas QT-Fe apresentaram capacidade maior de remoção do Cr(VI) em todos os valores de pH, exceto em pH 3, em que a QT alcançou a mesma adsorção que a QT-Fe.

Figura 6 - Efeito do pH na remoção do Cr(VI) (10 mL de solução  $5 \text{ mg L}^{-1}$ , 10 mg de adsorventes, temperatura  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , tempo de contato 24 horas). Leitura de Cr total igual leitura de Cr(VI).



O pH afeta a estabilidade do cromo quanto a sua especiação (Fig. 7) e a carga superficial dos adsorventes QT, QT-Fe e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . No pH 1, o cromo existe na forma de ácido crômico ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ); enquanto que em uma faixa de pH 1- 6, diferentes formas de cromo coexistem, tais como: dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) e cromato de hidrogênio ( $\text{HCrO}_4^-$ ), sendo que o  $\text{HCrO}_4^-$  é predominante e, em valores superiores a 6, a formas cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ). Os íons  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ocorrem quando a concentração de Cr(VI) vai além de  $1 \text{ g L}^{-1}$ . A especiação do Cr(VI) é dependente do pH da solução seguindo as reações das Eq. (6, 7 e 8) [40, 41]:

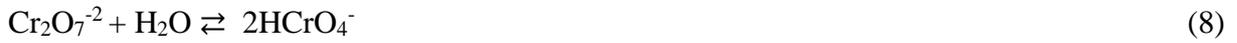
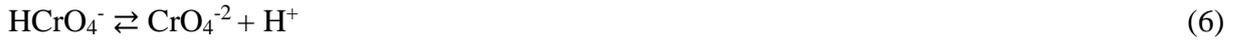
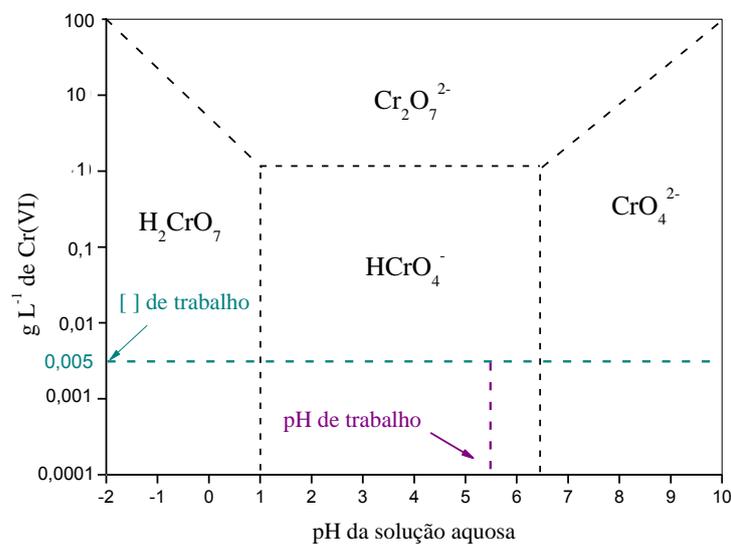


Figura 7 - Diagrama de especiação de Cr(VI) em função do pH e concentração [40,41].



O Cr(VI) existe predominantemente como  $\text{HCrO}_4^-$  em solução aquosa abaixo de pH 6. Para a quitosana, cujo o pKa de grupos aminos variam de 6,3 a 7,2 [42], em solução aquosa com o pH inferior a 6, os grupos ( $-\text{NH}_2$  e  $-\text{OH}$ ) presentes em sua estrutura estão completamente protonados ( $-\text{NH}_3^+$  e  $-\text{OH}_2^+$ ) resultando em uma carga superficial positiva, que exerce forte atração com íons de Cr(VI) carregados negativamente, presentes na solução como  $\text{HCrO}_4^-$ . As interações eletrostáticas entre o adsorvente e os íons  $\text{HCrO}_4^-$  contribuíram para a elevada remoção de cromo em meios fortemente ácidos. Entretanto, a diminuição da capacidade de adsorção em pH mais alto pode ser explicada tanto devido à competição dos ânions  $\text{CrO}_4^{2-}$  e  $\text{OH}^-$  disponíveis no meio para serem adsorvidos nas superfícies do sólido [43,44], quanto pela diminuição de números de sítios com carga positiva pelo aumento do pH.

A magnetita contém íons Fe(II) e Fe(III). Assim, as forças eletrostáticas entre espécies de íons metálicos e as cargas superficiais são responsáveis pela adsorção. A elevada adsorção de Cr(VI) ocorreu em meio ácido, em que a superfície da magnetita tem uma carga positiva

líquida devido aos grupos de superfície  $\text{Fe-OH}_2^+$ . O aumento do pH levou a diminuição na remoção de Cr(VI) e à medida que os sítios superficiais de  $\text{FeOH}_2^+$  foram convertidos em  $\text{Fe-O}^-$ , houve diminuição das atrações eletrostáticas entre as espécies aniônicas de cromo e as repulsões tornaram-se predominantes. Os sítios da magnetita Fe(II) e Fe(III) podem estar envolvidos e, a adsorção ( $\text{HCrO}_4^-$ ) representadas pela ligação formada por dois sítios [45].

Nas esferas de QT-Fe, o mecanismo de remoção de Cr(VI) parece acontecer em duas etapas: inicialmente ocorre a redução de Cr(VI) a Cr(III) que pode ser interpretado como o resultado das extremidades redutoras presentes na quitosana em condições ácidas. Além disso, de acordo com a Eq. (4), os íons  $\text{H}^+$  são necessários e consumidos durante o processo de reação [46, 47]. Ambos  $\text{H}^+$  e Fe(II) podem favorecer a redução de Cr(VI) para Cr(III) [13]. O que sugere que, além das ligações Fe-O-Cr, os grupos  $\text{NH}_2$  da quitosana também estão envolvidos na redução de Cr(VI), provavelmente resultando na formação da ligação covalente de  $\text{NH}_2\text{-Cr(III)}$ , em que o Cr compartilha elétrons com o átomo de N nos grupos  $\text{NH}_2$ .

A adsorção de cromo nos adsorventes de QT-Fe foi maior em toda faixa de pH estudada. Todavia, fazer a remoção de cromo no intervalo de pH compreendido entre 5 e 6 pela QT-Fe torna-se relevante, por ser o pH natural da solução de cromo, não havendo a necessidade de ajuste desse parâmetro, o que viabiliza o processo, técnica e economicamente.

Nesse cenário estudos cinéticos e a construção das isotermas de adsorção foram realizados em solução de Cr sem ajustes de pH (pH da solução 5,5).

### 3.4. Estudo cinético na remoção de cromo

Avaliar os parâmetros cinéticos é um dos mais importantes fatores para descrever a eficiência de um processo adsorção. O modelo cinético não só pode estimar a taxa de adsorção, mas também pode fornecer indícios sobre possíveis mecanismos envolvidos no processo [48]. Neste trabalho, os dados experimentais foram aplicados a dois tipos de equação para descrever o processo controlado pela reação de adsorção do contaminante em solução aquosa na interface com o adsorvente sólido: (i) pseudoprimeira ordem e (ii) pseudossegunda ordem [49].

A forma não linear da cinética de pseudoprimeira ordem está mostrada na Eq. (9)

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (9)$$

em que,  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) é a constante de pseudoprimeira ordem;  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) denotam a quantidade de adsorção nos adsorventes usados no equilíbrio e em qualquer tempo,

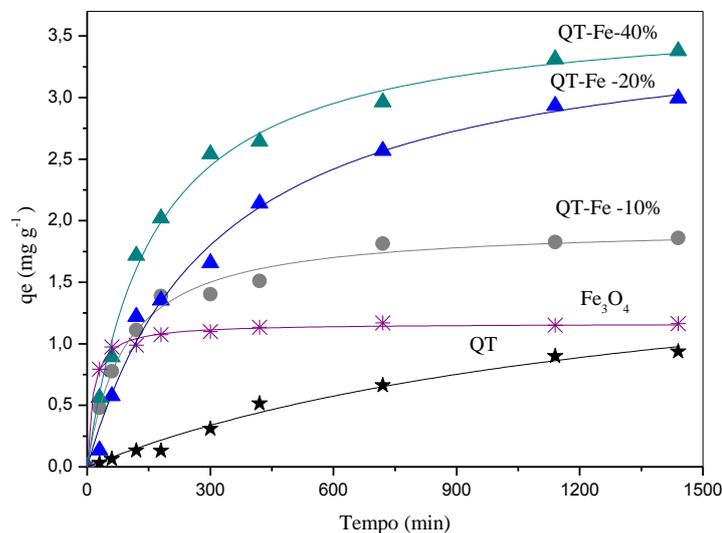
respectivamente e  $t$  (min). Já a forma não linear de cinética de pseudossegunda ordem está apresentada Eq. (10).

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

em que,  $k_2$  ( $\text{g} (\text{mg min})^{-1}$ ) é a constante do modelo de adsorção pseudossegunda ordem. Os significados para  $q_e$  e  $q_t$  são equivalentes aos da pseudoprimeira ordem.

Os resultados experimentais para cinética de adsorção do Cr(VI) pelos materiais estão mostrados na Fig. 8 e indicaram um processo de adsorção rápido, no qual a maior taxa de adsorção ocorreu nos primeiros 60 minutos de contato entre adsorvente-adsorvato e o equilíbrio de adsorção entre as esferas e os íons Cr(VI) foi atingido em 300 minutos.

Figura 8 - Efeito do tempo de contato na remoção do Cr(VI) em esferas de quitosana (QT), QT-Fe (10, 20 e 40% m/m) e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (10 mg de adsorvente; 10 mL de solução Cr(VI) 5  $\text{mg L}^{-1}$ ; em pH inicial de 5,5, temperatura 25 °C). As curvas representam os dados experimentais ajustados pelo modelo de pseudossegunda ordem.



Os modelos cinéticos foram aplicados e avaliados por regressão (Tabela 1). Dados próximos ao equilíbrio não foram incluídos no tratamento, sendo considerados apenas os dados correspondentes às taxas de acumulação de aproximadamente 85% [50].

Tabela 1 - Parâmetros cinéticos de adsorção calculados por modelos cinéticos pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem: análise de regressão não-linear.

Modelos	Parâmetros	QT	QT-Fe 10%	QT-Fe 20%	QT-Fe 40%	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
<b>Pseudo-primeira ordem</b>	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	1,06 x10 <sup>-3</sup>	8,36 x10 <sup>-3</sup>	3,17 x10 <sup>-3</sup>	5,47 x10 <sup>-3</sup>	3,00 x10 <sup>-2</sup>
	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> ) ± SD	1,23 ± 0,131	1,74 ± 0,061	2,96 ± 0,104	3,20 ± 0,085	1,11 ± 0,206
	$R_1^2$	0,985	0,963	0,985	0,985	0,977
	$X_1^2$	0,002	0,014	0,018	0,021	0,003
	SQE <sub>2</sub> (%)	1,50	11,5	14,9	17,0	2,30
<b>Pseudossegunda ordem</b>	$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	3,55 x10 <sup>-4</sup>	5,49 x10 <sup>-4</sup>	3,17 x10 <sup>-4</sup>	1,71 x10 <sup>-3</sup>	6,00 x10 <sup>-2</sup>
	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> ) ± SD	1,95 ± 0,305	1,96 ± 0,047	3,68 ± 0,154	3,73 ± 0,077	1,16 ± 0,012
	$R_2^2$	0,983	0,989	0,990	0,995	0,995
	$X_2^2$	0,002	0,004	0,012	0,007	6,12 x10 <sup>-4</sup>
	SQE <sub>2</sub> (%)	1,70	3,30	10,0	5,60	0,50

O melhor ajuste dos dados experimentais foi expresso pela comparação do coeficiente de determinação ( $R^2$ ), o desvio padrão (SD), a soma de quadrados do erro (SQE) e de qui-quadrado ( $X^2$ ). Todos esses parâmetros estatísticos foram calculados utilizando o software OriginPro 8.0 (graphing and data analysis software). Os melhores ajustes dos modelos cinéticos foram aqueles que obtiveram o maior valor de  $R^2$  e menores valores em relação SD, SQE e  $X^2$ .

Os coeficientes de determinação resultantes do modelo pseudossegunda ordem  $R^2$  foram maiores que o de pseudoprimeira ordem, além dos menores valores de SD, SQE e  $X^2$ , exceto para a QT, indicando que o processo de adsorção mais se ajusta ao mecanismo de pseudossegunda ordem.

Nos parâmetros cinéticos do modelo pseudossegunda ordem foi observado que a constante de velocidade  $k_2$  é maior para magnetita pura. Os dados mostraram ainda que existe uma tendência do aumento desta constante quando o teor de ferro aumenta no material, o que permite inferir que a cinética de adsorção foi favorecida com a formação do óxido de ferro nas esferas. A capacidade de adsorção no equilíbrio  $q_e$  (mg g<sup>-1</sup>) também aumentou com o aumento de ferro nas esferas. Considerando estes dados, as esferas QT-Fe (40% m/m) mostraram-se como o material com maior eficiência cinética de adsorção. Cabe neste ponto chamar a atenção para o fato que, maiores proporções de ferro incorporadas na quitosana não foram testadas porque a integridade física das esferas ficava comprometida.

Uma vez que o sistema em estudo foi mais apropriadamente descrito pelo modelo de pseudossegunda ordem, pode-se descrever um mecanismo para adsorção. De acordo com os resultados, os átomos de cromo devem unir-se à superfície da QT-Fe por ligações químicas, envolvendo doação ou troca de elétrons entre adsorvato e adsorvente, como forças covalentes e de troca iônica. Em adsorções desta natureza, as espécies químicas são atraídas para os centros

ativos e ligam-se de maneira a formar uma única camada. Isso remete a que remoção de Cr(VI) ocorre, possivelmente, em duas etapas: (1) em um primeiro momento a carga líquida positiva da superfície dos materiais QT-Fe atraem eletrostaticamente os íons de cromo hexavalente que estão na forma de  $\text{HCrO}_4^-$  em solução; (2) na superfície, os íons de Cr(VI) são reduzidos a Cr(III) pelas espécies de Fe(II) da magnetita ou extremidades redutoras da quitosana. Na forma trivalente, o Cr(III) é adsorvido provavelmente pela formação da ligação covalente  $-\text{H}_2\text{N}-\text{Cr(III)}$  [51].

Para maior esclarecimento do mecanismo de remoção do cromo hexavalente pelas esferas QT-Fe, foi realizada a remoção direta do Cr(III) ( $5 \text{ mg L}^{-1}$ ) nos materiais QT, QT-Fe,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Fig. 1A, Apêndice A). Os resultados indicaram uma maior contribuição das esferas puras de quitosana, com capacidade de remoção de aproximadamente 95,5%, enquanto as esferas de QT-Fe removeram 83,5% e a magnetita pura 27,7%. Estes resultados sugeriram que, para QT pura, o Cr reduzido está sendo adsorvido e, isso explicaria o fato de que em todos os testes para quantificação de Cr(total) deste trabalho não foi detectado a presença de Cr(III) remanescente no sobrenadante. A redução do Cr resultaria na formação da ligação covalente  $-\text{H}_2\text{N}-\text{Cr(III)}$  pelos elétrons compartilhados, e/ ou a formação de óxidos mistos de Fe-O-Cr [8].

Ainda com relação à validação do mecanismo proposto, foi estudado o efeito da mudança da força iônica no comportamento da adsorção. Essa abordagem pode fornecer subsídios para inferir sobre o mecanismo de adsorção, visto que é conhecido que íons que formam complexos do tipo esfera externa, em que o adsorvato mantém-se fixo unicamente por forças eletrostáticas, como contra-íon, mostram uma significativa diminuição na adsorção com o aumento da força iônica. De maneira contrária, para adsorvatos que são aderidos à espécies adsorventes diretamente coordenadas aos sítios ativos, formando complexos típicos de esfera interna, apresentam aumento ou ausência de efeito na adsorção com o aumento da força iônica [52].

Para a avaliação do efeito da força iônica na adsorção dos íons Cr(VI) e Cr(III), as soluções de Cr(VI) e Cr(III) foram preparadas com solução de KCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , e os dados estão apresentados nas Fig. 1B e 2B do apêndice B. Na remoção do Cr(VI) (Fig. 2B, Apêndice B), foi observado que o aumento da força da iônica diminuiu a remoção do Cr(VI) aquoso pelos materiais QT-Fe e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Mudanças na força iônica podem afetar indiretamente a distribuição de cargas nas superfícies sólidas, alterando o fenômeno de atração e repulsão entre os íons e as partículas adsorventes. A adsorção diminuiu em razão da maior interação repulsiva entre as cargas negativas dos íons em solução ( $\text{HCrO}_4^-$  e  $\text{Cl}^-$ ), em que os íons eletrolíticos podem formar uma barreira sobre a superfície carregada com alta concentração salina, impedindo que o Cr(VI)

seja reduzido, e ocorra sua adsorção. Neste caso há uma redução na atração eletrostática entre o adsorvente e o adsorvato, mostrando que suas interações são fracas.

Já em relação a remoção do Cr(III) pelos materiais (Fig. 2B, Apêndice B), observou-se pouca diferença causada pelo efeito da força iônica. A adsorção quando é específica envolve interações estáveis, governada pela formação de ligações químicas de alta energia entre grupos funcionais da superfície sólida e as espécies em solução [53]. Como consequência, tem-se a formação de complexos de esfera-interna. Esse tipo de ligação é, muitas vezes, não afetado pela força iônica da solução, caracterizado pela alta irreversibilidade.

Com o efeito da força iônica foi possível inferir que o mecanismo a remoção do Cr(VI) pelas esferas QT-Fe, envolve primeiramente a atração eletrostática das formas aniônicas do Cr(VI) pelas as esferas QT-Fe, depois, o Cr(VI) é então reduzido pelo Fe(II), e posteriormente ocorre a adsorção do Cr(III), por interações fortes, possivelmente pela formação da ligação covalente -H<sub>2</sub>N-Cr(III) pela quitosana.

### 3. 5. Isotermas de adsorção

A isoterma de adsorção é importante para a descrição de como os íons do adsorvato interagem com os sítios ativos da superfície dos adsorventes. Os dados experimentais de adsorção foram analisados utilizando formas não lineares dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips. A isoterma de Langmuir é válida para adsorção em monocamada numa superfície energeticamente homogênea [54, 55]. A forma não linear da isoterma de Langmuir está apresentada na Eq. (11).

$$qe = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (11)$$

em que,  $q_e$  é a capacidade de adsorção no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_e$  a concentração da solução ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $K_L$  é a constante de Langmuir e  $q_m$  representa capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

Ao contrário de Langmuir, a isoterma de Freundlich descreve bem a adsorção multicamada numa superfície energeticamente heterogênea. A forma não linear da isoterma de Freundlich está apresentada na Eq. (12).

$$qe = K_F C_e^{1/n_F} \quad (12)$$

em que,  $q_e$  e  $C_e$  são, respectivamente, a quantidade adsorvida ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e a concentração de equilíbrio do adsorvato ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $k_F$  e  $n$  são as constantes relacionadas com a capacidade e intensidade de adsorção de Freundlich, respectivamente.

O modelo Sips [56] incorpora as características dos modelos de Langmuir e Freundlich em uma única equação e é representado na Eq. (13).

$$qe = \frac{qm(K_s C_e)^{ns}}{1 + (K_s C_e)^{ns}} \quad (13)$$

em que,  $q_e$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_e$  a concentração de equilíbrio do adsorvato ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $qm$  a capacidade de adsorção máxima de Sips ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $k_s$  a constante de equilíbrio de Sips ( $\text{L mg}^{-1}$ )<sup>n</sup> e  $ns$  é o expoente do modelo Sips. Em baixas concentrações de adsorvatos, a isoterma de Sips se aproxima da equação de Freundlich, enquanto em altas concentrações, o modelo Sips prediz uma capacidade de adsorção monocamada, característica da isoterma de Langmuir [57].

Os parâmetros da isoterma de Langmuir, Freundlich e Sips calculados são resumidos na Tabela 2.

Tabela 2 - Cálculos dos parâmetros dos modelos isotérmicos Langmuir, Freundlich e Sips.

Modelos	Parâmetros	QT	QT-Fe 10%	QT-Fe 20%	QT-Fe 40%	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
<b>Freundlich</b>	$k_F (\text{L g}^{-1})$	1,63	2,46	3,16	4,29	1.17
	$n_F$	1,44	1,63	1,78	2,06	2.41
	$R^2$	0,963	0,965	0,960	0,976	0.960
<b>Langmuir</b>	$k_L (\text{L mg}^{-1})$	0,002	0,003	0,004	0,006	0,008
	$q_m (\text{mg g}^{-1}) \pm \text{SD}$	$237 \pm 27,3$	$175 \pm 11,1$	$151 \pm 11,5$	$112 \pm 4,51$	$19,3 \pm 1,40$
	$R_2$	0,984	0,991	0,983	0,992	0,954
	$R_L$	0,678	0,656	0,623	0,598	0,866
<b>Sips</b>	$K_s (\text{L mg}^{-1})$	0,004	0,005	0,005	0,004	0,002
	$qm (\text{mg g}^{-1}) \pm \text{SD}$	$166 \pm 18,6$	$151 \pm 14,9$	$145 \pm 22,6$	$130 \pm 13,9$	$29,8 \pm 10,5$
	$ns$	1,37	1,16	1,05	0,846	0,642
	$R^2$	0,989	0,992	0,981	0,993	0,969

Os coeficientes de determinação para as isotermas de Langmuir e Sips são maiores ( $R^2 > 0,98$ ) do que os aplicados ao modelo descrito por Freundlich, o que indica serem modelos de isotermas mais adequados ao sistema de adsorção proposto. Para a magnetita pura os modelos das isotermas não se ajustaram bem, apresentando coeficiente de determinação  $R^2 < 0,970$ . Isso pode ser devido a sua característica compacta e não porosa, com menor capacidade de adsorção de Cr(VI) em concentrações elevadas.

Para o modelo isotérmico Sips, os coeficientes de determinação foram praticamente iguais ao modelo de Langmuir, porém, menor desvio padrão foram obtidos para o modelo de Langmuir. Com a equação de Langmuir é possível avaliar o quão favorável é o processo de adsorção, analisando o parâmetro  $R_L$ , que também indica a natureza da adsorção, descrito pela Eq. (14):

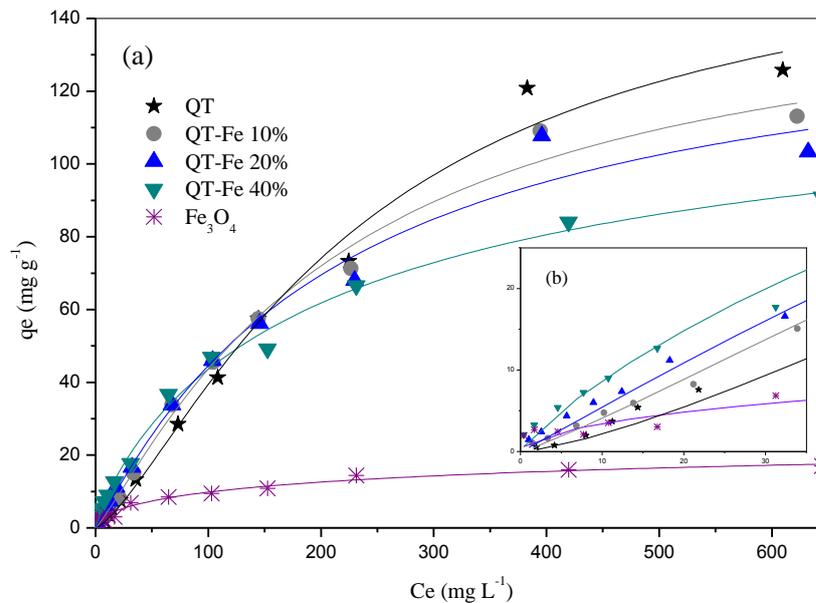
$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (14)$$

em que,  $K_L$  refere-se a constante de Langmuir e  $C_0$  como a concentração inicial adsorvida ( $\text{mg L}^{-1}$ ). Dimensionando esses valores, o parâmetro indica que a isoterma não é favorável se  $R_L > 1$ , linear se  $R_L = 1$ , favorável se  $0 < R_L < 1$ , ou irreversível se  $R_L = 0$  [54]. Os resultados obtidos (Tabela 2) mostraram que trata-se de um processo de adsorção favorável para todos os materiais.

A adequação dos dados de equilíbrio de adsorção com a isoterma de Langmuir implica que todos os locais ativos de adsorção foram praticamente equivalentes e a superfície foi aproximadamente uniforme. Portanto, o Cr(VI) é reduzido pelo Fe(II), e o Cr(III) adsorvido não interage ou compete entre si e o equilíbrio será estabelecido quando uma monocamada do metal forma ligações covalentes com grupamentos nitrogenados ou oxigenados da quitosana. Este modelo é bastante útil para descrever mecanismos de adsorção de natureza química [5] concordando assim com o estudo cinético ajustado para o modelo de pseudossegunda ordem.

Observou-se que a capacidade de adsorção das esferas aumentou progressivamente com o aumento da concentração de íons Cr(VI) e finalmente, alcançou os estados de saturação (Fig. 9a).

Figura 9 - Efeito da concentração de cromo na adsorção ( $2,5 - 750 \text{ mg L}^{-1}$ ); em esferas de quitosana (QT), QT-Fe (10, 20 e 40% m/m) e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (volume da reação 10 mL; temperatura  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ; tempo de contato 24 horas; 10 mg de adsorvente). a) as curvas representam os dados experimentais do modelo isotérmico Langmuir; b) expansão da faixa de concentração de  $0-30 \text{ mg L}^{-1}$ .



A capacidade máxima de adsorção de todos os materiais foi calculada utilizando a equação isotérmica de Langmuir (Tabela 2). A construção das curvas isotermas para o sistema proposto apresentou ainda uma certa particularidade. O pH da solução foi dependente da concentração da solução de cromo inicial. Na Fig. 9b está mostrada a expansão das curvas de adsorção na faixa compreendida entre 0 e  $30 \text{ mg L}^{-1}$ . Nesta região, cuja variação na concentração de cromo não interferiu de forma significativa no valor do pH do meio, foi possível notar que a incorporação de Fe nas esferas melhorou a capacidade de remoção do Cr(VI).

Fato contrário foi observado em concentrações elevadas de cromo, em que a capacidade de remoção do Cr(VI) diminuiu nas esferas QT-Fe em relação a QT. Isso pode ser explicado, devido ao fato que as soluções de Cr foram preparadas sem ajustes de pH.

Para concentrações iniciais superiores a  $50 \text{ mg L}^{-1}$  existe uma conversão da forma  $\text{HCrO}_4^-$  para  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , com a liberação de  $2\text{H}^+$ , conforme pode ser acompanhado pela Fig. 7. Assim, uma vez que a especiação do Cr ocorreu com a variação da  $[\text{H}^+]$ , o pH das soluções diminuiu à medida em que a concentração de Cr aumentou ( $2,5 \text{ mg L}^{-1}$  – pH 5,7 a  $750 \text{ mg L}^{-1}$

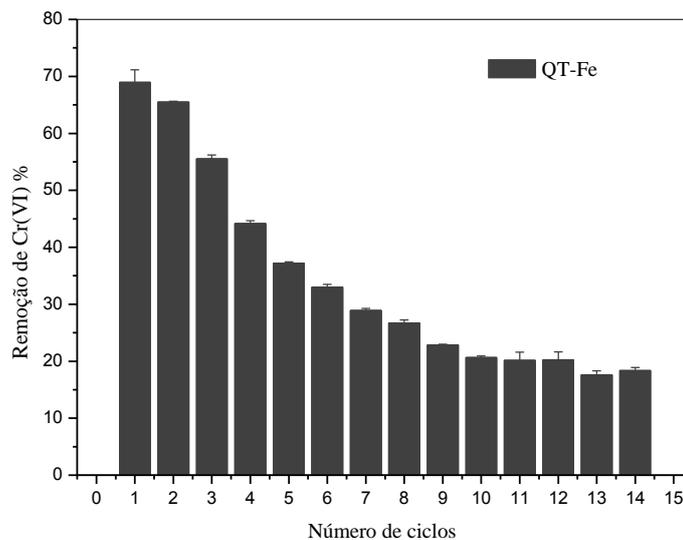
– pH 4,2), acarretando protonação dos grupos funcionais da quitosana, que levou a maior capacidade de remoção ( $qm = 237 \text{ mg g}^{-1}$ ) em relação aos outros materiais. Observou-se também que o aumento do ferro nas esferas diminuiu o  $qm$  nas concentrações elevadas de cromo.

Assim, ficou evidente neste estudo que as esferas de QT e QT-Fe têm um grande potencial para o tratamento de Cr(VI) de águas residuais, devido aos altos valores de  $qm$ , indicando a máxima capacidade de adsorção dos materiais.

### 3. 6. Reutilização das esferas na remoção de Cr(VI)

A reutilização de adsorventes é de grande importância como um processo rentável no tratamento de água. A incorporação de Fe a quitosana ampliou a viabilidade operacional do processo de reutilização das esferas QT-Fe, uma vez que as esferas são magnéticas.

Figura 10 - Número de ciclos das esferas QT-Fe (40% m/m) na remoção do Cr(VI).



As esferas de QT-Fe apresentaram eficiência de remoção de 70% de Cr(VI) no primeiro ciclo (Fig. 10). Após 5 ciclos, a capacidade de remoção de Cr(VI) foi reduzida pela metade do seu valor inicial e após 14 ciclos consecutivos, a remoção de Cr(VI) reduziu-se a 25% do valor inicial. As ligações/interações dos íons Cr ocorreram até que os sítios funcionais da superfície estivessem totalmente ocupados. Com o aumento do número de ciclos, os sítios ativos de adsorção diminuíram, fazendo com que uma menor quantidade de Cr(VI) fosse adsorvido.

Além disso, o Fe(II) pode se oxidar, e o potencial de redução de Cr(VI) a Cr(III) diminuiu a cada ciclo.

#### 4. Conclusões

Um compósito QT-Fe pode ser obtido com a dissolução da quitosana e a coordenação dos íons de Fe. A interação com o ferro diminui as ligações de hidrogênio intra e intermoleculares entre as unidades da quitosana. Na formação do complexo QT-Fe, as cadeias de quitosana tornam-se menos ordenadas, proporcionando a formação do óxido de ferro magnético de baixa cristalinidade, capaz de aumentar a capacidade de adsorção.

As caracterizações dos materiais permitiram a identificação do óxido de ferro nano-microcristalino obtido como Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. A morfologia das esferas QT-Fe apresenta aparência rugosa, responsável por uma grande elevação na área superficial do material. A quitosana pode ter fornecido uma estrutura ou mesmo um modelo para o crescimento de menores partículas de magnetita. O óxido de ferro nano-microcristalino estabilizado por quitosana apresenta maior capacidade de remoção do Cr(VI) aquoso (QT-Fe 40% m/m -112,0 mg g<sup>-1</sup>) que a magnetita pura (19,3 mg g<sup>-1</sup>).

Os estudos cinéticos de adsorção mostram que o Cr adsorvido nas esferas QT-Fe segue o modelo de pseudossegunda ordem, sugerindo que o processo global é controlado por quimissorção. Este processo acontece em etapas, em um primeiro momento ocorre a aproximação das formas aniônicas do Cr(VI) (HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>, forma predominante em pH 5,5) à superfície do adsorvente. Esta aproximação pode acontecer por atração eletrostática (grupos-NH<sub>2</sub> protonados presentes na quitosana) e/ou pelos átomos de Fe(II) e Fe(III). O meio ácido contribui para o aumento da atração eletrostática e também na redução do Cr(VI) pelo Fe(II). No pH de estudo (5,5), os grupos presentes na quitosana não estão totalmente protonados, e o Fe torna-se responsável por grande parte da remoção do Cr. Além do Fe(II), os grupos NH<sub>2</sub> e OH podem contribuir para a redução do Cr(VI) a Cr(III). Neste momento o Cr(III) pode ter sido reduzido na própria superfície do adsorvente e/ou a forma reduzida volta para o meio e é readsorvida.

O compósito sintetizado, QT-Fe (40% m/m), apresenta capacidade de remoção de Cr(VI) em até 5 ciclos consecutivos, além da facilidade de reutilização, pois a incorporação do Fe torna as esferas magnéticas. Dessa forma, esses materiais contendo ferro se mostram promissores no tratamento de efluentes pela alta capacidade de remoção do Cr(VI) aquoso.

**Agradecimentos:** À CAPES, FAPEMIG, CNPq, Programa de Pós-graduação em Agroquímica/UFLA e Rede Mineira de Química.

## Referências

- [1] V. Gopalakannan, N. Viswanathan, Synthesis of magnetic alginate hybrid beads for efficient chromium (VI) removal, *Int. J. Biol. Macromol.* 72 (2015) 862-867.
- [2] C.G. Lee, S. Lee, J.A. Park, C. Park, S.J. Lee, S.B. Kim, B. An, S.T. Yun, S.H. Lee, J.W. Choi, Removal of copper, nickel and chromium mixtures from metal plating wastewater by adsorption with modified carbon foam, *Chemosphere*, 166 (2017) 203-211.
- [3] L. Sun, Z.G. Yuan, W.B. Gong, L.D. Zhang, Z.L. Xu, G.B. Su, D.G. Han, The mechanism study of trace Cr(VI) removal from water using Fe-0 nanorods modified with chitosan in porous anodic alumina, *Appl. Surf. Sci.* 328 (2015) 606-613.
- [4] M.H. Farzana, S. Meenakshi, Photocatalytic aptitude of titanium dioxide impregnated chitosan beads for the reduction of Cr(VI), *Int. J. Biol. Macromol.* 72 (2015) 1265-1271.
- [5] L. Liu, C. Luo, J. Xiong, Z.X. Yang, Y.B. Zhang, Y.X. Cai, H.S. Gu, Reduced graphene oxide (rGO) decorated TiO<sub>2</sub> microspheres for visible-light photocatalytic reduction of Cr(VI), *Journal of Alloys and Compounds*, 690 (2017) 771-776.
- [6] R.S. Vieira, E. Meneghetti, P. Baroni, E. Guibal, V.M.G. de la Cruz, A. Caballero, E. Rodriguez-Castellon, M.M. Beppu, Chromium removal on chitosan-based sorbents - An EXAFS/XANES investigation of mechanism, *Mater. Chem. Phys.* 146 (2014) 412-417.
- [7] A.W. Chen, C. Shang, J.H. Shao, Y.Q. Lin, S. Luo, J.C. Zhang, H.L. Huang, M. Lei, Q.R. Zeng, Carbon disulfide-modified magnetic ion-imprinted chitosan-Fe(III): A novel adsorbent for simultaneous removal of tetracycline and cadmium, *Carbohydrate Polymers*, 155 (2017) 19-27.
- [8] Z.H. Yu, X.D. Zhang, Y.M. Huang, Magnetic Chitosan-Iron(III) Hydrogel as a Fast and Reusable Adsorbent for Chromium(VI) Removal, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 11956-11966.
- [9] C.S. Shen, H. Chen, S.S. Wu, Y.Z. Wen, L.N. Li, Z. Jiang, M.C. Li, W.P. Liu, Highly efficient detoxification of Cr(VI) by chitosan-Fe(III) complex: Process and mechanism studies, *J. Hazard. Mater.* 244 (2013) 689-697.

- [10] C.D. Sampaio, L.S. Frota, H.S. Magalhaes, L.M.U. Dutra, D.C. Queiroz, R.S. Araujo, H. Becker, J.R.R. de Souza, N. Ricardo, M.T.S. Trevisan, Chitosan/mangiferin particles for Cr(VI) reduction and removal, *Int. J. Biol. Macromol.* 78 (2015) 273-279.
- [11] L. Tang, Y. Fang, Y. Pang, G.M. Zeng, J.J. Wang, Y.Y. Zhou, Y.C. Deng, G.D. Yang, Y. Cai, J. Chen, Synergistic adsorption and reduction of hexavalent chromium using highly uniform polyaniline-magnetic mesoporous silica composite, *Chem. Eng. J.* 254 (2014) 302-312.
- [12] J.H. Zhao, J. Liu, N. Li, W. Wang, J. Nan, Z.W. Zhao, F.Y. Cui, Highly efficient removal of bivalent heavy metals from aqueous systems by magnetic porous Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-MnO<sub>2</sub>: Adsorption behavior and process study, *Chemical Engineering Journal*, 304 (2016) 737-746.
- [13] X.B. Zhou, B.H. Lv, Z.M. Zhou, W.X. Li, G.H. Jing, Evaluation of highly active nanoscale zero-valent iron coupled with ultrasound for chromium(VI) removal, *Chem. Eng. J.* 281 (2015) 155-163.
- [14] L.H. Wu, A. Mendoza-Garcia, Q. Li, S.H. Sun, Organic Phase Syntheses of Magnetic Nanoparticles and Their Applications, *Chemical Reviews*, 116 (2016) 10473-10512.
- [15] Y. Huang, J.B. Gong, Q. Zhang, M.Q. Hua, J.B. Wu, Synthesis and characterization of low molecular weight chitosan decorated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as T-2 contrast agent, *Materials Chemistry and Physics*, 180 (2016) 122-127.
- [16] O. Duman, S. Tunc, B.K. Bozoglan, T.G. Polat, Removal of triphenylmethane and reactive azo dyes from aqueous solution by magnetic carbon nanotube-kappa-carrageenan-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite, *Journal of Alloys and Compounds*, 687 (2016) 370-383.
- [17] T. Muthukumaran, J. Philip, Effect of phosphate and oleic acid capping on structure, magnetic properties and thermal stability of iron oxide nanoparticles, *Journal of Alloys and Compounds*, 689 (2016) 959-968.
- [18] F.L. Mi, S.J. Wu, F.M. Lin, Adsorption of copper(II) ions by a chitosan-oxalate complex biosorbent, *Int. J. Biol. Macromol.* 72 (2015) 136-144.
- [19] C.M. Su, Environmental implications and applications of engineered nanoscale magnetite and its hybrid nanocomposites: A review of recent literature, *Journal of Hazardous Materials*, 322 (2017) 48-84.

[20] M. Stratakis, H. Garcia, Catalysis by Supported Gold Nanoparticles: Beyond Aerobic Oxidative Processes, *Chemical Reviews*, 112 (2012) 4469-4506.

[21] I. Bauer, H.J. Knolker, Iron Catalysis in Organic Synthesis, *Chemical Reviews*, 115 (2015) 3170-3387.

[22] P.M.B. Chagas, J.A. Torres, M.C. Silva, A.D. Correa, Immobilized soybean hull peroxidase for the oxidation of phenolic compounds in coffee processing wastewater, *Int. J. Biol. Macromol.* 81 (2015) 568-575.

[23] Cornell; R.M; Schuwertmann, U. The iron oxides. 3th ed. New York: J. Wiley-VCH, 2003.

[24] AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard methods for the examination of water and waste water. 23th ed. Washington, 2000.

[25] H. Beheshti, M. Irani, L. Hosseini, A. Rahimi, M. Aliabadi, Removal of Cr (VI) from aqueous solutions using chitosan/MWCNT/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite nanofibers-batch and column studies, *J. Chem. Eng.* 284 (2016) 557-564.

[26] X.H. Wang, Y.M. Du, L.H. Fan, H. Liu, Y. Hu, Chitosan-metal complexes as antimicrobial agent: Synthesis, characterization and structure-activity study, *Polymer Bulletin*, 55 (2005) 105-113.

[27] R.N. Shinde, A.K. Pandey, R. Acharya, R. Guin, S.K. Das, N.S. Rajurkar, P.K. Pujari, Chitosan-transition metal ions complexes for selective arsenic(V) preconcentration, *Water Research*, 47 (2013) 3497-3506.

[28] C. Spagnol, F.H.A. Rodrigues, A.G.B. Pereira, A.R. Fajardo, A.F. Rubira, E.C. Muniz, Superabsorbent hydrogel composite made of cellulose nanofibrils and chitosan-graft-poly(acrylic acid), *Carbohydrate Polymers*, 87 (2012) 2038-2045.

[29] E.F. Lessa, M.S. Gularte, E.S. Garcia, A.R. Fajardo, Orange waste: A valuable carbohydrate source for the development of beads with enhanced adsorption properties for cationic dyes, *Carbohydrate Polymers*, 157 (2017) 660-668.

[30] E.A. Faria, A.G.S. Prado, Kinetic studies of the thermal degradation of cellulose acetate/niobium and chitosan/niobium composites, *Reactive & Functional Polymers*, 67 (2007) 655-661.

[31] C.Z. Fan, K. Li, Y.L. Wang, X.F. Qian, J.P. Jia, The stability of magnetic chitosan beads in the adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$ , *Rsc Advances* 6 (2016) 2678-2686.

[32] S. Kwan, M. Maric, Thermoresponsive polymers with tunable cloud point temperatures grafted from chitosan via nitroxide mediated polymerization, *Polymer* 86 (2016) 69-82.

[33] N. Cai, C. Li, C. Han, X.G. Luo, L. Shen, Y.A. Xue, F.Q. Yu, Tailoring mechanical and antibacterial properties of chitosan/gelatin nanofiber membranes with  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles for potential wound dressing application, *Applied Surface Science*, 369 (2016) 492-500.

[34] V. Rizzi, P. Fini, F. Fanelli, T. Placido, P. Semeraro, T. Sibillano, A. Fraix, S. Sortino, A. Agostiano, C. Giannini, P. Cosma, Molecular interactions, characterization and photoactivity of Chlorophyll a/chitosan/2-HP-beta-cyclodextrin composite films as functional and active surfaces for ROS production, *Food Hydrocolloids*, 58 (2016) 98-112.

[35] D. Jaikumar, B. Baskaran, V.G. Vaidyanathan, Effect of chromium(III) gallate complex on stabilization of collagen, *International Journal of Biological Macromolecules*, 96 (2017) 429-435.

[36] T.L. Li, B. Geng, N. Zhang, Z.H. Jin, X.H. Qi, Hexavalent Chromium Removal from Water Using Chitosan-Fe(0) Nanoparticles, in: H. Cong, B. Yu, M. Gao (Eds.) 8th China International Nanoscience and Technology Symposium, 2009.

[37] D. Park, Y.S. Yun, J.H. Jo, J.M. Park, Biosorption process for treatment of electroplating wastewater containing Cr(VI): Laboratory-scale feasibility test, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 5059-5065.

[38] WHO - World Health Organization. Guidelines for drinking - water quality., 3rd ed. Geneva: WHO, 2004. 515p.

[39] USEPA. Toxicology Reviews of Hexavalent Chromium, CAS No. 18540-29-9; U.S. Environmental Protection Agency: Washington, DC, 1998.

[40] A.K. Sengupta, D. Clifford, Important process variables in chromate ion-exchange, *Environ. Sci. Technol.* 20 (1986) 149-155.

[41] M.K. Dinker, P.S. Kulkarni, Recent Advances in Silica-Based Materials for the Removal of Hexavalent Chromium: A Review, *J. Chem. Eng. Data*, 60 (2015) 2521-2540.

- [42] J.A. Ko, H.J. Park, S.J. Hwang, J.B. Park, J.S. Lee, Preparation and characterization of chitosan microparticles intended for controlled drug delivery, *Int. J. Pharm.* 249 (2002) 165-174.
- [43] N.N. Thinh, P.T.B. Hanh, L.T.T. Ha, L.N. Anh, T.V. Hoang, V.D. Hoang, L.H. Dang, N.V. Khoi, T.D. Lam, Magnetic chitosan nanoparticles for removal of Cr(VI) from aqueous solution, *Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications*, 33 (2013) 1214-1218.
- [44] W. Yao, P.H. Rao, I.M.C. Lo, W.Q. Zhang, W.R. Zheng, Preparation of cross-linked magnetic chitosan with quaternary ammonium and its application for Cr(VI) and P(V) removal, *J. Environ. Sci-China*, 26 (2014) 2379-2386.
- [45] S. Rajput, C.U. Pittman, D. Mohan, Magnetic magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticle synthesis and applications for lead (Pb<sup>2+</sup>) and chromium (Cr<sup>6+</sup>) removal from water, *Journal of Colloid and Interface Science*, 468 (2016) 334-346. **and Interface Science**, v. 468, p. 334-346, Apr 2016.
- [46] X.S. Lv, J. Xu, G.M. Jiang, X.H. Xu, Removal of chromium(VI) from wastewater by nanoscale zero-valent iron particles supported on multiwalled carbon nanotubes, *Chemosphere*, 85 (2011) 1204-1209.
- [47] Y.Z. Xiao, H.F. Liang, Z.C. Wang, MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/chitosan nanocomposites as a recyclable adsorbent for the removal of hexavalent chromium, *Materials Research Bulletin*, 48 (2013) 3910-3915.
- [48] M. Arshadi, M.J. Amiri, S. Mousavi, Kinetic, equilibrium and thermodynamic investigations of Ni(II), Cd(II), Cu(II) and Co(II) adsorption on barley straw ash, *Water Resour. Ind.* 6 (2014) 1-17.
- [49] M. Bagheri, H. Younesi, S. Hajati, S.M. Borghei, Application of chitosan-citric acid nanoparticles for removal of chromium (VI), *Int. J. Biol. Macromol.* 80 (2015) 431-444.
- [50] J.P. Simonin, On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics, *Chemical Engineering Journal*, 300 (2016) 254-263.
- [51] S.S. Liu, Y.Z. Chen, L. De Zhang, G.M. Hua, W. Xu, N. Li, Y. Zhang, Enhanced removal of trace Cr(VI) ions from aqueous solution by titanium oxide-Ag composite adsorbents, *Journal of Hazardous Materials*, 190 (2011) 723-728.

[52] P. Li, H.Y. Gao, Y.Q. Wang, Uptake of Ni(II) from aqueous solution onto graphene oxide: Investigated by batch and modeling techniques, *Journal of Molecular Liquids*, 227 (2017) 303-308.

[53] Y.Q. Hu, T. Guo, X.S. Ye, Q. Li, M. Guo, H.N. Liu, Z.J. Wu, Dye adsorption by resins: Effect of ionic strength on hydrophobic and electrostatic interactions, *Chemical Engineering Journal*, 228 (2013) 392-397.

[54] K.Y. Foo, B.H. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chem. Eng. J.* 156 (2010) 2-10.

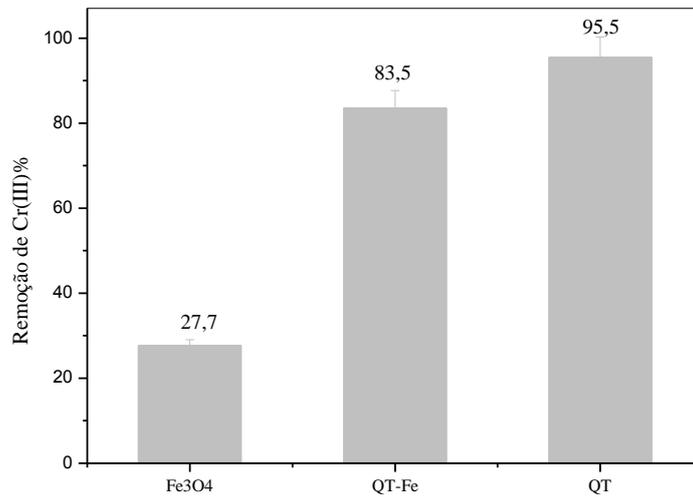
[55] Langmuir, Irving. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. part i. solids. *J. American Chem. Society*, v. 38, n. 11, p. 2221-2295, 1916.

[56] R. Sips, On the structure of a catalyst surface, *J. Chem. Phys.* 16 (1948) 490-495.

[57] O. Pezoti, A.L. Cazetta, K.C. Bedin, L.S. Souza, R.P. Souza, S.R. Melo, V.C. Almeida, Percolation as new method of preparation of modified biosorbents for pollutants removal, *Chem. Eng. J.* 283 (2016) 1305-1314.

## APÊNDICE A

Figura 1A - Remoção do Cr(III) nos materiais QT, QT-Fe, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (10 mL de solução 5 mg L<sup>-1</sup> pH 5,2, 10 mg de adsorventes, temperatura 25 °C, tempo de contato 24 horas).



## APÊNDICE B

Figura 1B - Efeito da força iônica na adsorção do Cr(VI) pelos materiais Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, QT-Fe (40% m/m) e QT (10 mL de solução 5 mg L<sup>-1</sup>, pH 5,4, 10 mg de adsorventes, temperatura 25 °C, tempo de contato 24 horas).

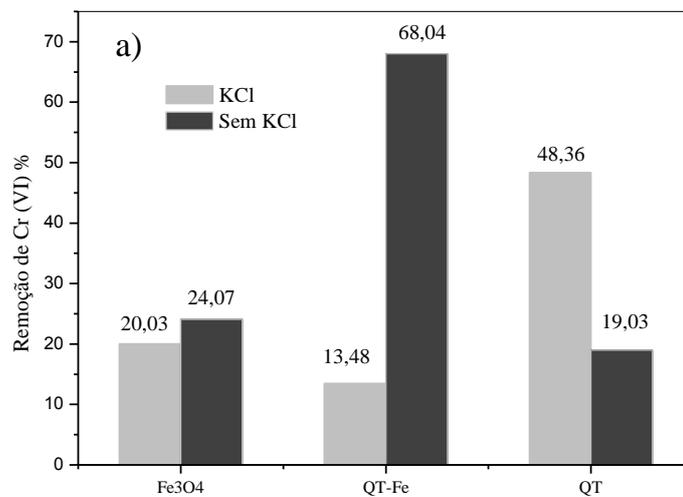
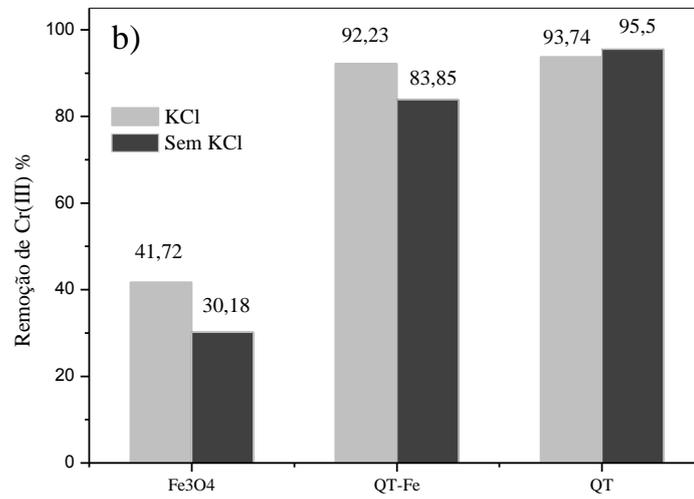


Figura 2B - Efeito da força iônica na adsorção do Cr(III) pelos materiais Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, QT-Fe (40% m/m) e QT (10 mL de solução 5 mg L<sup>-1</sup>, pH 5,0, 10 mg de adsorventes, temperatura 25 °C, tempo de contato 24 horas).



## ARTIGO 2

Artigo dentro das normas da ABNT

### REMOÇÃO DO CROMO(VI) AQUOSO POR COMPÓSITOS HÍBRIDOS QUITOSANA/FERRO: OTIMIZAÇÃO POR METODOLOGIA DA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

*Resumo:* A modificação dos óxidos de ferro com constituintes orgânicos, vem ganhando atenção devido a obtenção de materiais com diversas propriedades estruturais e diferentes aplicações. Neste trabalho, realizou-se a síntese de óxido de ferro estabilizado por quitosana para a aplicação e otimização no processo de remoção do Cr(VI) aquoso. As avaliações estatísticas para otimização dos parâmetros envolvidos no processo de adsorção do Cr(VI), foram realizadas pelo planejamento experimental do tipo compósito central (Central Composite Design – CCD). O cálculo desses efeitos permitiu conhecer, quantitativamente, as variáveis e a interação entre elas que poderiam afetar o processo de remoção do Cr(VI). Verificou-se que todas as variáveis foram estatisticamente significativas. Entretanto, observou-se que a variável que mais afetou a remoção do Cr(VI) foi o pH da solução, seguido da concentração dos íons cromo em solução e a interação entre elas. Verificou-se também que as condições mais favoráveis à remoção do cromo foram: pH 5,0, concentração de Cr(VI) de 130 mg L<sup>-1</sup>, massa do adsorvente 5 mg e teor de Fe(II) de 45% (m/m) nas esferas QT-Fe. A cinética de adsorção realizada nestas condições mostrou que o compósito híbrido quitosana/ferro é um material adsorvente com elevada capacidade de remoção de íons cromo (85,3 mg g<sup>-1</sup>). Portanto, as condições experimentais estudadas são eficientes no processo de adsorção de cromo, além da simplicidade operacional advindo do planejamento estatístico.

#### 1 Introdução

O cromo é um dos metais pesados mais tóxicos descarregados no ambiente por vários efluentes industriais e tem-se tornado um sério problema de saúde (LEE et al., 2017). Na qualidade de um íon hexavalente, esse elemento não apresenta qualquer função metabólica essencial para as plantas e acumula-se predominantemente nas raízes, induzindo a fitotoxicidade, interferindo no crescimento, absorção de nutrientes e fotossíntese (ASHRAF et al., 2017; SHAHID et al., 2017). Como um elemento de transição, o cromo pode ocorrer em diferentes estados de oxidação. No entanto, apenas Cr(III) e Cr(VI) são formas mais estáveis sendo produzidos principalmente, de fontes antropogênicas, como efluentes industriais de

curtumes, galvanização, pintura e indústrias têxteis (BEUKES, ZYL, RAS, 2012; SHAHID et al., 2017). O Cr(VI) tem maior mobilidade no solo, com toxicidade cerca de 10 a 100 vezes maior que o Cr(III). Para os animais, o metal com estado de oxidação  $6^+$  apresenta potencial mutagênico, cancerígeno e teratogênico (PRADO et al., 2016). Portanto, a remoção eficiente de Cr(VI) de ambientes contaminados mostra-se como premissa fundamental do desenvolvimento tecnológico e progresso industrial (CUNHA et al., 2016).

Neste contexto, a adsorção surge como um método reconhecido, como uma forma eficaz e econômica para remover contaminantes em corpos hídricos, devido a sua simplicidade, confiabilidade e segurança (YAO et al., 2014; HALDORAI et al., 2015; VAREDA et al., 2016). Compósitos baseados em óxidos de ferro, em particular na fase magnetita, vêm sendo muito explorados para adsorção de poluentes orgânicos e inorgânicos, devido principalmente, as separações rápidas por meio da utilização de campos magnéticos externos (ROSSI et al., 2014; LINGAMDINNE et al., 2017).

O desenvolvimento de partículas magnéticas requer modificações superficiais para o aprimoramento da capacidade de adsorção a que se destinam. Óxidos de ferro habitualmente apresentam estrutura mássica com reduzida área superficial específica, o que inerentemente afeta de maneira negativa o processo de adsorção. Diante disso, muitos pesquisadores têm se dedicado a diminuir esse tipo de problema associado a outros como a agregação das partículas e por meio da hibridização de constituintes ativos com outros materiais (HAO et al., 2016; LU et al., 2017). A adição de compostos orgânicos juntamente com o óxido de ferro no processo de remoção do Cr(VI), pode ser vantajoso para evitar a precipitação da espécie reduzida de cromo, uma vez que esta pode ser adsorvida na matriz orgânica. Assim, a escolha apropriada do constituinte não mineral com grupos funcionais específicos pode aumentar o desempenho de adsorção por mecanismo de complexação e assim minimizar a capacidade agregante das partículas de magnetita (BUERGE et al., 1999; QIN et al., 2016; LU et al., 2017). Portanto, grupos oxigenados e nitrogenados figuram como principais classes para formação de estruturas coordenadas baseadas na química ácido-base de Lewis. A quitosana é um biopolímero, de baixo custo, renovável e biodegradável, de grande importância econômica e ambiental (SAHU et al., 2014; CHOI; NAM; NAH, 2016). Apresenta-se com excelentes propriedades para a adsorção de metais, principalmente, devido à presença de grupos amino ( $-NH_2$ ) e hidroxilas ( $-OH$ ) em sua matriz polimérica (VIEIRA et al., 2014).

Diante disso, neste trabalho realizou-se a síntese de um material baseado em uma estrutura de óxido de ferro altamente disperso estabilizado por quitosana (QT). O compósito QT-Fe foi formado pela incorporação direta de Fe(II) no gel solúvel do carboidrato. A estrutura

do polímero foi regenerada para a produção de óxidos de ferro magnéticos nanoestruturados QT-Fe em formato esférico. As esferas de quitosana, com diferentes proporções do óxido de ferro, foram testadas na remoção de Cr(VI) em meio aquoso. Para desenvolver um processo de adsorção adequado, há um número de parâmetros que influenciam o processo, como pH, concentração de adsorvato, massa de adsorvente e temperatura, que devem ser estudados. Assim, o planejamento experimental do tipo compósito central (Central Composite Design – CCD) foi utilizado para otimizar todos os parâmetros que afetam a adsorção. Além disso, para que seja conhecida mais detalhadamente a química de superfície do processo, avaliou-se como que os parâmetros independentes podem ao mesmo tempo interferir na capacidade de adsorção do sistema. Este trabalho sucede uma primeira demanda experimental em que foi verificado, em batelada, quais os principais parâmetros que são responsáveis por interferir na adsorção. Agora, cientes dessa demanda, o CCD foi empregado para reduzir o número total de experimentos, a fim de alcançar a otimização geral do processo combinado (NUNES et al., 2012). Neste trabalho, foram investigados os efeitos das variáveis: teor de ferro incorporada nas esferas de quitosana, pH do meio reacional, massa de adsorvente e a concentração dos íons cromo em solução aquosa.

## **2. Material e Métodos**

### **2.1 Design experimental para otimização dos parâmetros multivariados**

Para o design experimental, visando a definição das condições ótimas de adsorção de Cr(VI) aquoso, foram definidos os parâmetros variáveis do teor em massa de ferro nas esferas, da massa de adsorvente, do pH e da concentração dos íons Cr(VI) em solução. Para cada parâmetro, os níveis mínimos e máximos da faixa de estudo foram definidos levando-se em consideração aspectos como viabilidade e praticidade do processo (Tabela 1). Assim, a escolha dos teores de Fe(II) na faixa de 15-45% (m/m), foram definidos, pois valores acima de 50% (m/m) poderiam comprometer a integridade física das esferas; os valores de pH de 5-9 representam a faixa de estudo com maior aplicabilidade técnica e, o sobrenadante remanescente à remoção do cromo estaria dentro ou nas adjacências estabelecidas pela resolução 357 do CONAMA (2011); a massa de adsorvente teve como limites valores entre 20 e 50 mg (SAMPAIO et al., 2015) e em relação a concentração de Cr(VI), as concentrações ficaram no intervalo de 35-100 mg L<sup>-1</sup>, pois acima de 100 mg L<sup>-1</sup> são consideradas elevadas quando trata-se de remoção de metais pesados e o limite de 35 mg L<sup>-1</sup> foi escolhido, uma vez que o programa CCD possibilita extrapolação para concentrações muito menores, como 2,5 mg L<sup>-1</sup>.

Tabela 1 - Os níveis mínimos e máximos para cada variável.

<b>Variável</b>	<b>Nível -</b>	<b>Nível +</b>
<b>X<sub>1</sub> - Teor de Fe(II) (%) nas esferas</b>	15	45
<b>X<sub>2</sub> - pH</b>	5	9
<b>X<sub>3</sub> - Massa de adsorvente (mg)</b>	20	50
<b>X<sub>4</sub> - Concentração de Cr(VI) (mg L<sup>-1</sup>)</b>	35	100

A análise dos efeitos principais e de interação ocorrentes sobre a adsorção, com a variação dos parâmetros na faixa selecionada, foi realizada por planejamento experimental do tipo compósito central (Central Composite Design – CCD). Foram realizados 27 ensaios considerando-se as quatro variáveis definidas, sendo 15 pontos fatoriais, oito pontos axiais e três pontos centrais (Tabela 2), sendo esses últimos realizados com o intuito de se estimar o erro experimental e a reprodutibilidade dos resultados obtidos. O software Chemoface, versão 1.61 (NUNES et al., 2012) foi utilizado para planejamento dos experimentos e otimização do processo de adsorção baseado em critérios de significância estatística.

Os efeitos individuais das variáveis definidas, bem como os efeitos advindos da interação entre essas variáveis sobre o processo de adsorção foram calculados conforme metodologia proposta por Neto et al. (2010). A significância de cada efeito foi definida por comparação direta com o valor do efeito crítico, calculado em relação a variação das repetições no ponto central num intervalo de 95% de confiança, de modo que foi considerado significativo para o processo todo efeito que apresentou valor absoluto maior que o valor calculado para o efeito crítico. A representação gráfica das análises foi realizada com a construção da carta de Pareto.

Com o objetivo de se obter as condições ótimas para o processo e valores quantitativos para a adsorção em qualquer ponto situado dentro da região analisada, os dados experimentais foram ajustados a uma equação de regressão utilizando-se o modelo quadrático, da qual foram construídas as superfícies de resposta para a faixa de valores estudados. A construção gráfica também se facultou pelo uso do software Chemoface (NUNES et al., 2012).

Tabela 2 - Matriz do design experimental de quatro variáveis com a resposta da remoção de cromo.

Ensaio	Teor de Fe(II) (%) nas esferas	pH	Massa de adsorvente (mg)	Concentração de Cr(VI) em solução (mg L <sup>-1</sup> )	Remoção do Cr(VI) q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )
Variáveis	(X <sub>1</sub> )	(X <sub>2</sub> )	(X <sub>3</sub> )	(X <sub>4</sub> )	
1	15	5	20	35	6,55
2	15	5	20	100	17,67
3	15	5	50	35	2,85
4	15	5	50	100	36,20
5	15	9	20	35	7,40
6	15	9	20	100	1,30
7	15	9	50	35	3,30
8	15	9	50	100	1,22
9	45	5	20	35	1,99
10	45	5	20	100	8,82
11	45	5	50	35	20,55
12	45	5	50	100	4,78
13	45	9	20	35	10,22
14	45	9	20	100	3,57
15	45	9	50	35	6,17
16	45	9	50	100	2,97
17	0	7	35	67,5	5,00
18	60	7	35	67,5	1,36
19	30	3	35	67,5	5,17
20	30	11	35	67,5	13,12
21	30	7	5	67,5	2,08
22	30	7	65	67,5	12,61
23	30	7	35	2,5	3,16
24	30	7	35	132,5	0,64
25	30	7	35	67,5	6,43
26	30	7	35	67,5	4,45
27	30	7	35	67,5	4,38

Com o objetivo de se obter as condições ótimas para o processo e valores quantitativos para a adsorção em qualquer ponto situado dentro da região analisada, os dados experimentais foram ajustados a uma equação de regressão utilizando-se o modelo quadrático, da qual foram construídas as superfícies de resposta para a faixa de valores estudados. A construção gráfica também se facultou pelo uso do software Chemoface (NUNES et al., 2012).

## 2.2 Síntese das esferas de quitosana e de óxido de ferro estabilizado por quitosana (QT-Fe)

A solução de quitosana foi preparada solubilizando 3,5 g de quitosana (QT) em 100 mL de solução do ácido acético (2% v/v), sob agitação, durante 1 hora (CHAGAS et al., 2015). Em seguida, nesta solução foram incorporadas diferentes proporções de Fe(II) em relação à massa de quitosana: a) 0,525 g de Fe(II) (QT-Fe 15% m/m); b) 1,05 g de Fe(II) (QT-Fe 30% m/m); c) 1,575 g de Fe(II) (QT-Fe 45% m/m) e d) 2,10 g de Fe(II) (QT-Fe 60% m/m), utilizando o reagente  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (os teores de Fe foram calculados pela metodologia do CCD – Tabela 2). A mistura permaneceu sob agitação até a solubilização completa deste reagente.

Para a produção das esferas, a mistura acima foi gotejada em uma solução de NaOH 2 mol  $\text{L}^{-1}$ , gerando imediatamente a coagulação do gel em formato esférico. A solução de quitosana pura também foi gotejada para a obtenção das esferas do polímero sem a presença do metal. As esferas permaneceram durante 16 horas na solução de base e, em seguida, foram lavadas com água deionizada até a neutralidade. Posteriormente, os materiais foram secos em estufa à 60 °C por 12 horas.

## 2.3 Caracterização dos materiais

A análise morfológica dos materiais foi realizada utilizando um equipamento SEM LEO 440 com um detector OXFORD, operando com feixe de elétrons de 15 kV. Os grupos funcionais de esferas foram determinados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho utilizando transformada de Fourier. Foi utilizado um equipamento Varian-660 IR, Pike acoplado ATR, com 32 scans e resolução 4  $\text{cm}^{-1}$ , na faixa espectral de 400-4.000  $\text{cm}^{-1}$ .

O procedimento para o cálculo do ponto de carga zero (pcz) consistiu em adicionar 10 mg do adsorvente em 10 mL de solução aquosa de KCl 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ , sob 12 diferentes condições de pH inicial (1-12), ajustados com soluções de HCl ou NaOH 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ . Após 24 horas de contato para que o equilíbrio fosse atingido, mantidos em banho termostático à 25 °C, sob agitação mecânica, as soluções foram filtradas e o pH final anotado. O pcz corresponde à faixa de pH no qual a superfície comportou-se como um tampão (PRAHAS et al., 2008).

## 2.4 Testes de remoção do Cr(VI) aquoso

Os experimentos para selecionar a proporção de Fe nas esferas de quitosana, mais adequada para remoção de Cr(VI), foram realizados em frascos contendo 10 mL da solução estoque de Cr(VI) ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) juntamente com os materiais adsorventes (QT-Fe), mantidos sob

agitação mecânica, durante 24 horas, em temperatura de  $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$  (a concentração da solução, pH e massa adsorvente foram ajustados conforme os dados pela metodologia do CCD). Após a adsorção, a concentração de cromo residual na solução foi determinada pelo método colorimétrico, empregando-se 1,5-difenilcarbazida, com leitura no comprimento de onda de máxima absorção do complexo formado, em  $\lambda=540\text{ nm}$  (APHA, 2012). A dosagem de Cr(total) foi realizada após a oxidação do Cr, em meio ácido, com permanganato de potássio em temperatura elevada. O Cr(III) foi calculado pela diferença entre Cr(total) e Cr(VI) na solução. A capacidade de remoção de Cr(VI) foi calculada utilizando a Eq. (1).

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

Em que,  $q_e$  = capacidade de adsorção,  $C_0$  e  $C_e$  = descritos na Eq. (1),  $V$  (L) = volume da solução da amostra e  $m$  (g) = massa do adsorvente.

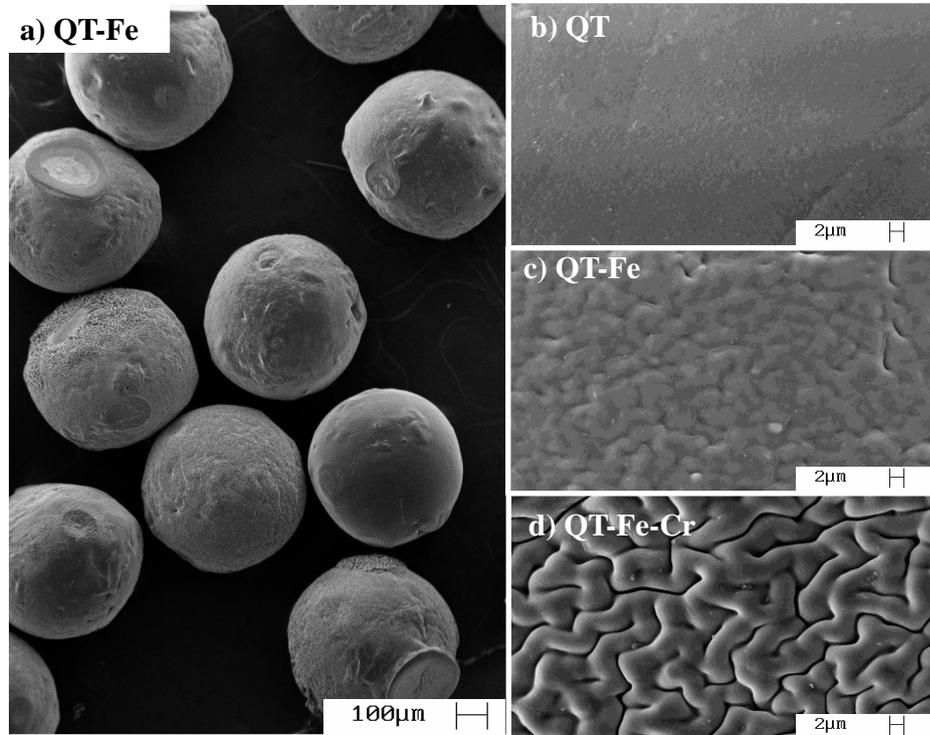
O estudo cinético foi realizado com as melhores condições obtida pela otimização dos parâmetros multivariados por CCD.

### 3 Resultados e Discussão

#### 3.1 Caracterização

A morfologia das esferas foi observada por microscopia eletrônica de varredura (Fig. 1). Na Fig.1a observou-se que o material de QT-Fe (45% m/m) apresentou forma esférica e tamanho homogêneo. A esfera seca exibiu diâmetro médio de cerca de 1,0  $\mu\text{m}$ . Na imagem ampliada da superfície da esfera QT pura (Fig. 1b), observou-se uma estrutura bem lisa e homogênea, proveniente do arranjo bem ordenado das cadeias desse polímero. A presença de grupos funcionais na estrutura da quitosana, tais como  $-\text{NH}_2$  e  $-\text{OH}$ , proporcionou uma regularidade estrutural da cadeia polimérica, devido às fortes interações inter e intramoleculares de ligações de hidrogênio.

Figura 1- Microscopia eletrônica de varredura (MEV), a) Esferas de quitosana(QT)-Fe (45% m/m) (100  $\mu\text{m}$ ) b) QT (2  $\mu\text{m}$ ); c) QT-Fe (45% m/m) (2  $\mu\text{m}$ ); d) QT-Fe (45% m/m), após remoção de Cr(VI) (2  $\mu\text{m}$ ).



Na Fig. 1c está mostrado o material compósito formado pelo óxido de ferro disperso na rede da quitosana (QT-Fe). Diferentemente das esferas formadas por QT pura, a adição do ferro tem efeito bastante pronunciado na morfologia do compósito, uma vez que óxido de ferro formado atribuiu às esferas uma superfície altamente rugosa e irregular na forma de dobras. Essa alteração morfológica observada no material foi provocada, possivelmente, pela reticulação das cadeias de quitosana, que na presença do ferro, utilizaram os grupamentos  $-\text{NH}_2$  e  $-\text{OH}$  para complexarem junto ao metal. A textura altamente rugosa, com um arranjo superficial modificado, contribuiu de forma positiva para que eventos de adsorção fossem otimizados.

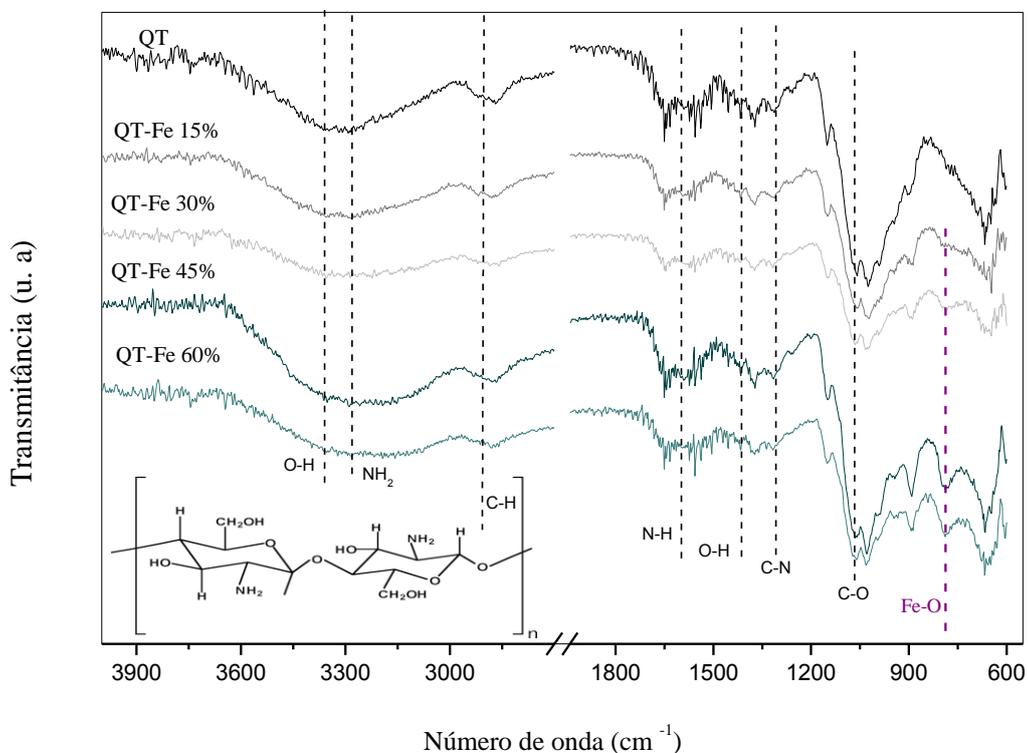
Após a adsorção do Cr(VI) pelas esferas, a superfície foi mais fortemente modificada, o que evidencia que a presença do elemento metálico foi assertivamente responsável por desordenar a morfologia da quitosana pelo afastamento das cadeias fortemente unidas por ligações de hidrogênio (Fig. 1d).

Os resultados da análise por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) da quitosana (QT), QT-Fe (15, 30, 45, 60% m/m) estão apresentados na Fig. 2. Para o material polimérico puro, QT, a banda larga de vibração próximo a  $3.000$  a  $3.600\text{ cm}^{-1}$  pode ser

atribuída às funções O-H e N-H presentes na estrutura do próprio polissacarídeo e ainda provenientes de moléculas de água adsorvida (BEHESHTI et al., 2016). As vibrações de estiramento C-H foram observadas em  $2.862\text{ cm}^{-1}$  e duas bandas em  $1.650$  e  $1.590\text{ cm}^{-1}$  foram atribuídas a grupos amidas (estiramento N-H) presentes na quitosana. As vibrações entre  $1.420$  e  $1.300\text{ cm}^{-1}$  são referentes à deformação axial C-N das funções amida e amina e as bandas entre  $1.153$  e  $897\text{ cm}^{-1}$  são características de estruturas poliméricas (C-O, C-N).

Para os materiais QT-Fe, foram observadas que além das bandas características do polímero também aparece em regiões de baixa frequência, uma nova banda em  $789\text{ cm}^{-1}$ . Esta banda começa a aparecer no material QT-Fe (30% m/m) e fica mais evidente com o aumento de Fe incorporado na quitosana (QT-Fe 45 e 60% m/m). De acordo com Cornell e Schwertmann (2003), essa banda é compatível as vibrações de Fe-O, em estruturas cujo arranjo cristalino está relacionado à rede tridimensional de óxidos, o que confirmou a formação da fase ativa diretamente ligada à matriz de quitosana (BEHESHTI et al., 2016).

Figura 2 - Espectros de infravermelho das esferas de quitosana (QT) e QT-Fe (15, 30, 45 e 60 % m/m).

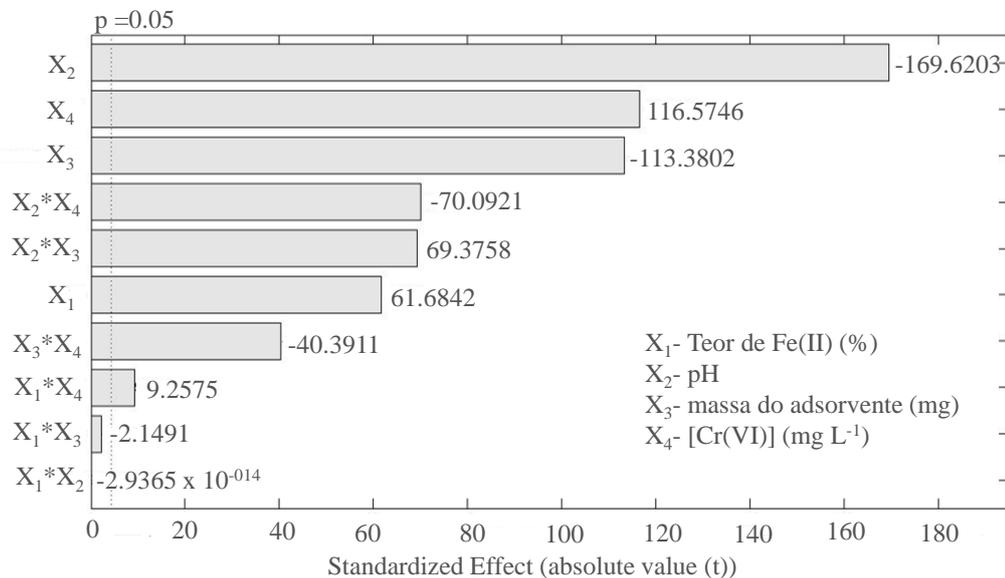


### 3.2 Otimização dos parâmetros multivariados na remoção do Cr(VI) aquoso

A etapa de otimização consistiu em obter a melhor resposta de análise com a investigação de importantes variáveis e de suas interações usando um modelo de segunda ordem. O CCD foi aplicado para a otimização da metodologia de análise de remoção do Cr(VI) aquoso pelo compósito híbrido QT-Fe perante os parâmetros: teor de Fe(II) nas esferas; pH; massa do adsorventes e concentração dos íons cromo em solução. Na Tabela 2 está mostrado a remoção do Cr(VI) aquoso frente aos parâmetros e aos seus respectivos níveis avaliados.

Após a obtenção dos resultados experimentais, o efeito das variáveis e suas interações na remoção do Cr(VI) aquoso foram estatisticamente estimados e os resultados são apresentados no gráfico de Pareto (Fig. 3). O objetivo da construção da carta de Pareto é demonstrar graficamente a significância e a relação dos efeitos advindos da variação dos parâmetros estudados sobre o processo de adsorção. A linha pontilhada está relacionada ao valor de  $p$ , as variáveis ou interações que ultrapassem esta linha são aquelas que representam efeitos significativos na variável de resposta, ou seja, na capacidade de remoção do Cr(VI).

Figura 3 - Carta de Pareto para estudo dos efeitos oriundos da variação dos parâmetros sobre o processo de adsorção do Cr(VI) aquoso.



Foi possível estabelecer que o parâmetro cuja variação mais influenciou os resultados de adsorção foi o pH, apresentando um efeito antagônico (sinal negativo), de modo que maiores taxas de adsorção serão obtidas em meio ácido. Após o pH, o segundo parâmetro mais importante a ser levado em conta na busca pela otimização do processo foi a concentração dos

íons cromo em solução, apresentando um efeito sinérgico (sinal positivo), em que maiores valores de remoção foram obtidos em soluções mais concentradas do metal.

Ainda de acordo com a carta de Pareto, o terceiro parâmetro que se mostrou significativo envolve a massa de catalisador. Nesse caso, menores massas refletem em um aumento na capacidade de remoção do Cr(VI). Entre os parâmetros definidos, a alteração no teor de Fe(II) nas esferas foi menos significativo para o processo de remoção dos íons cromo apresentando um efeito do tipo sinérgico (sinal positivo), de maneira que maiores teores de óxido de ferro na matriz de quitosana levam a maior capacidade de remoção.

Tão importante quanto a análise dos efeitos principais de cada parâmetro, na Fig. 3 também se observou os efeitos que possam surgir da interação entre eles, quando há variação simultânea em seus níveis. Basicamente, um efeito de interação significativo leva à conclusão de que não haverá apenas um único valor otimizado ao variar os demais parâmetros. No presente estudo, os efeitos advindos da variação simultânea de pH e concentração de íons cromo ( $X_2 * X_4$ ), assim como pH e massa de compósito ( $X_2 * X_3$ ) tiveram uma maior interferência sobre os valores de remoção do que a variação individual do teor de ferro na matriz de quitosana, que também foi significativa, mas em um menor grau.

A interação entre o teor de ferro e pH ( $X_1 * X_2$ ), do mesmo modo que as interações entre o teor de ferro e a massa de compósito ( $X_1 * X_3$ ) não foram significativos. Isso indica que o valor ótimo do teor de ferro incorporado nas esferas sofrerá uma variação desprezível nos diferentes valores de pH e massas de compósito. Portanto, o processo foi favorecido em qualquer teor de Fe incorporado (15, 30, 45 e 60 % m/m), em virtude do seu efeito sinérgico quitosana/ferro.

Como para a maioria dos efeitos ocorreu interação significativa, para analisar a predição teórica da condição ótima em cada ponto dentro da faixa analisada, a construção da superfície de resposta mostra-se muito importante pois revela qual valor de um dado parâmetro será o ideal e significativo em função das interações com os demais parâmetros.

A construção da superfície de resposta se dá pela equação de regressão que permita a predição teórica dos valores de adsorção em qualquer ponto situado dentro dos limites definidos para cada parâmetro nos níveis mínimos e máximos. Para o estudo da adsorção dos íons cromo em solução pelo compósito em diferentes condições, a equação de regressão foi obtida com ajuste por modelo quadrático, com  $R^2 = 0,9666$ ,  $F = 24,8312$  e probabilidade de  $1,0717 \times 10^{-6}$ .

De modo geral, bons ajustes são obtidos quando o valor de  $R^2$  se encontra próximo de 1, o que ocorreu neste estudo, além do alto valor do teste F evidenciando que a maior parte da variância na resposta foi explicada adequadamente pelo ajuste realizado pelo modelo quadrático. Além disso, valores de probabilidade abaixo de 0,05 determinam ajuste bem-

sucedido em um intervalo de confiança de 95%, o que reafirma a confiabilidade do ajuste, uma vez que o valor foi da ordem de  $10^{-6}$ . Os coeficientes da equação de regressão bem como seu nível de significância estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Coeficientes e testes de significância das variáveis obtidas para a adsorção de cromo.

Parâmetros	Coeficientes				
	(B)	Erro	t	p	Significância
Constante (B <sub>0</sub> )	27,81	0,4869	57,12	$3,064 \times 10^{-4}$	sim
(X <sub>1</sub> )*	0,086	0,0089	9,639	0,0106	sim
(X <sub>2</sub> )*	-5,140	0,0811	-63,35	$2,491 \times 10^{-4}$	sim
(X <sub>3</sub> )*	-0,6970	0,0093	-75,18	$1,770 \times 10^{-4}$	sim
(X <sub>4</sub> )*	0,2968	0,0041	71,58	$1,951 \times 10^{-4}$	sim
(X <sub>1</sub> ) <sup>2</sup>	$-5,194 \times 10^{-4}$	$8,731 \times 10^{-5}$	-5,949	0,0271	sim
(X <sub>2</sub> ) <sup>2</sup>	0,2417	0,0049	49,22	$4,126 \times 10^{-4}$	sim
(X <sub>3</sub> ) <sup>2</sup>	0,0046	$8,731 \times 10^{-5}$	52,84	$3,579 \times 10^{-4}$	sim
(X <sub>4</sub> ) <sup>2</sup>	$-4,675 \times 10^{-5}$	$1,860 \times 10^{-5}$	-2,513	0,1285	não
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	$-2,116 \times 10^{-16}$	$7,561 \times 10^{-4}$	$-2,798 \times 10^{-13}$	1,000	não
X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	$-2,167 \times 10^{-4}$	$1,008 \times 10^{-4}$	-2,149	0,1646	não
X <sub>1</sub> X <sub>4</sub>	$4,308 \times 10^{-4}$	$4,653 \times 10^{-5}$	9,257	0,0115	sim
X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	0,0525	$7,561 \times 10^{-4}$	69,38	$2,077 \times 10^{-4}$	sim
X <sub>2</sub> X <sub>4</sub>	-0,0245	$3,490 \times 10^{-4}$	-70,09	$2,035 \times 10^{-4}$	sim
X <sub>3</sub> X <sub>4</sub>	-0,0019	$4,653 \times 10^{-5}$	-40,39	$6,124 \times 10^{-4}$	sim

\*X<sub>1</sub> = Teor de Fe(II) % nas esferas, X<sub>2</sub> = pH, X<sub>3</sub> = massa de adsorvente (mg), X<sub>4</sub> = concentração de íons de Cr(VI) em solução (mg L<sup>-1</sup>).

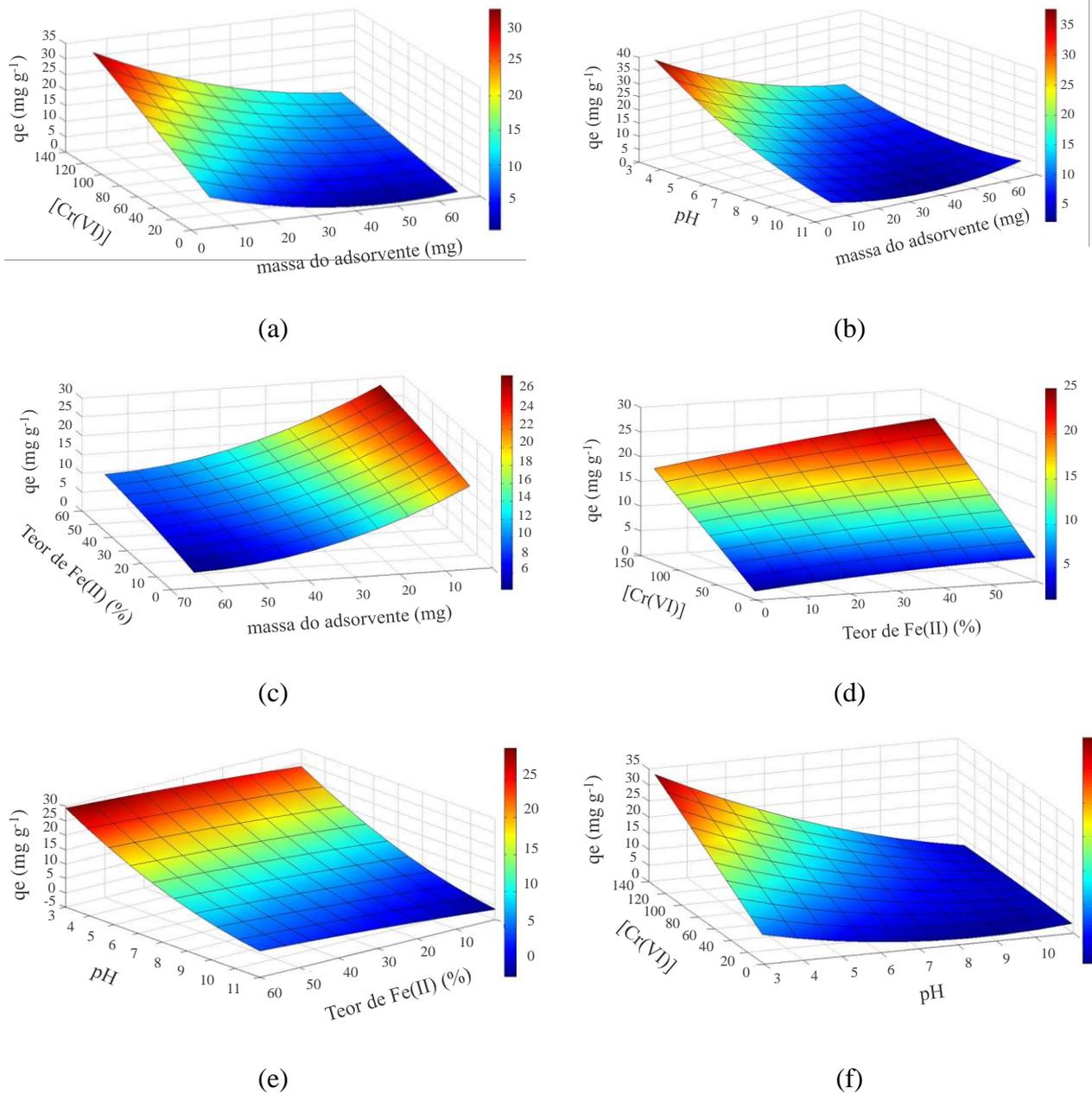
A equação de regressão (Eq. 2), portanto, foi:

$$Y = 27,8076 + 0,0858X_1 - 5,1398X_2 - 0,6968X_3 + 0,2968X_4 - 5,1944 \times 10^{-4}(X_1)^2 + 0,2417(X_2)^2 + 0,0046(X_3)^2 + 4,3077 \times 10^{-4}X_1X_4 + 0,0525X_2X_3 - 0,0245X_2X_4 - 0,0019X_3X_4 \quad (2)$$

Sendo o termo Y a capacidade de remoção de Cr(VI) ( $q_e$  (mg g<sup>-1</sup>)) pelas esferas. Na equação gerada, os coeficientes relacionados ao quadrado da concentração de íons cromo em solução (X<sub>4</sub>), bem como os relacionados aos efeitos de interação entre teor de ferro e pH (X<sub>1</sub>X<sub>2</sub>); teor de ferro e massa de compósito (X<sub>1</sub>X<sub>3</sub>) foram desconsiderados por não serem significativos (Tabela 3).

Com a equação gerada foram construídos gráficos de superfície de resposta apresentados na Fig. 4. Foram construídos seis gráficos 3D, mostrando os efeitos das variáveis (eixos X e Y) para a área obtida (eixo Z) na capacidade de remoção do Cr(VI) aquoso.

Figura 4 - Superfície de resposta obtida por ajuste dos dados com o modelo quadrático e a influência dos parâmetros no processo de adsorção a) concentração de íons cromo e massa de adsorvente; b) pH e massa de adsorvente; c) teor de Fe(II) nas esferas de quitosana (QT) e massa de adsorvente; d) concentração dos íons cromo e teor de Fe (II) nas esferas QT; e) pH e teor de Fe(II) nas esferas QT; f) concentração dos íons cromo e pH.



Na Fig. 4a está retratada a superfície de resposta para a interação entre a massa de adsorvente (5-100 mg) e o aumento da concentração de íons Cr(VI) na solução (2,5-100 mg L<sup>-1</sup>). Neste estudo foi possível observar que a menor quantidade de adsorvente (5 mg) apresenta maior capacidade de remoção em mg de Cr por g de adsorvente. Este efeito também foi observado na Fig. 4b e Fig. 4c, interação da massa de adsorvente com o pH e o aumento do teor de ferro na quitosana. Geralmente, o aumento da massa aumenta a eficiência de remoção em porcentagem, o qual está relacionada com o maior número de sítios de ligação, porém muitas vezes este valor em porcentagem conduz a valores equivocados de adsorção, pois não leva em conta a massa e o volume, sendo então melhor expresso pela capacidade de remoção qe, expresso em mg g<sup>-1</sup>. Com forte embasamento teórico que justifica a utilização do componente qe em detrimento à porcentagem de remoção de metal, tem-se a coerência dos resultados das superfícies de respostas com aqueles obtidos pelos ajustes aos modelos de isotermas de adsorção (WIBOWO et al., 2017; SHEKARE et al., 2017), com viabilidade química de um dado corroborar o segundo. Ademais, pode-se citar a tendência da literatura que aponta para utilização dos dados expressos como a capacidade de acumulação do adsorvente (BHATTI et al., 2017; WU et al., 2017). Por fim, pode-se considerar que será tanto maior a capacidade de remoção do Cr(VI) aquoso quanto menores forem as quantidade dos compósitos QT-Fe, o que viabiliza o processo de adsorção em fins práticos e econômicos.

Ainda de acordo com a análise das superfícies de resposta, à medida que se aumentou a proporção de Fe(II) (15, 30, 45 e 60 % m/m) em relação a massa de quitosana, obteve-se maior capacidade na remoção de Cr(VI) aquoso (Fig. 4c, 4d, 4e). A formação do óxido de ferro na matriz de quitosana aprimora a remoção dos íons cromo, uma vez que a criação de sítios ativos metálicos na superfície do polissacarídeo facilita a redução de Cr(VI) em Cr(III) (Eq. 3). Além disso, é relatado o efeito simultâneo entre o metal e o composto orgânico, com isso ambos podem estar envolvidos na redução do Cr(VI). O Fe(II) potencializa a cinética de redução enquanto que o ligante orgânico participa na adsorção das espécies reduzidas (BUERGE et al., 1999; QIN et al., 2016; LU et al., 2017).



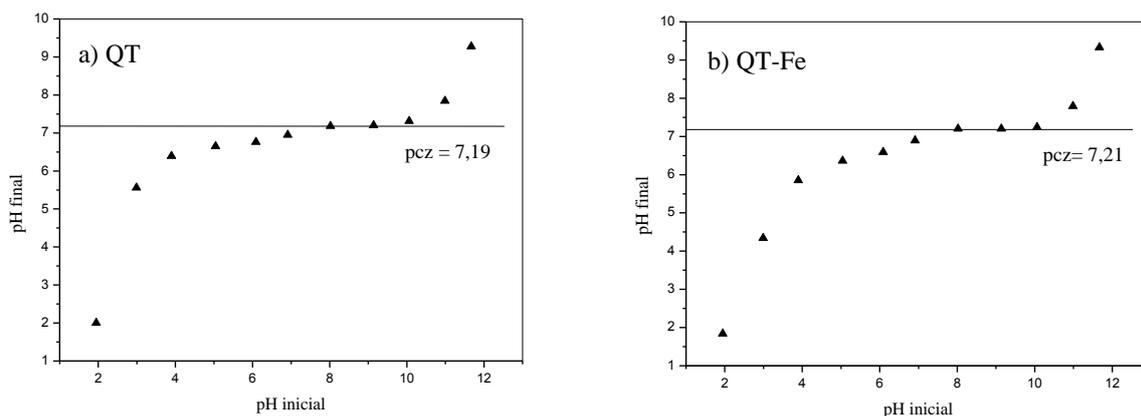
Entretanto, o aumento do teor de ferro incorporado nas esferas, foi o parâmetro que teve menor influência na remoção de cromo. Isso sugere que o processo de adsorção é favorável com qualquer teor de ferro incorporado nas esferas.

O método proposto de otimização dos parâmetros por CCD, na remoção do Cr(VI) aquoso, foi bem sucedido uma vez que o parâmetro mais importante na avaliação da capacidade de adsorventes foi o pH, pois afetou tanto a especiação de íons metálicos na solução, quanto a natureza do adsorvente, especialmente com a protonação/desprotonação dos grupos funcionais presentes na superfície. Neste estudo a capacidade de remoção de Cr(VI) foi maior em meio ácido (Fig. 4 b, e, f), e para melhor compreensão dos resultados foi preciso analisar a especiação do cromo e a superfície do adsorvente.

A distribuição relativa de espécies de Cr(VI) em solução é dependente do pH e concentração de Cr(VI) em solução. No pH 1, o cromo existe na forma de ácido crômico ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ); enquanto que em uma faixa de pH 1- 6, diferentes formas de cromo coexistem, tais como: dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) e cromato de hidrogênio ( $\text{HCrO}_4^-$ ), sendo que o  $\text{HCrO}_4^-$  é predominante e, em valores superiores a 6, a forma cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ). Os íons  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ocorrem quando a concentração de Cr(VI) vai além de  $1 \text{ g L}^{-1}$  (DINKER et al., 2015). Portanto, neste estudo as espécies predominantes foram as formas  $\text{HCrO}_4^-$  e  $\text{CrO}_4^{2-}$ .

Para analisar a carga dos grupos funcionais presentes no compósito QT-Fe foi realizado o cálculo do ponto de carga zero (pcz) para as esferas de QT pura e QT-Fe (Fig. 5).

Figura 5 - Ponto de carga zero (pcz) das esferas de quitosana- QT (a) e das esferas QT-Fe 45% m/m (b).



O valor do pcz para QT e QT-Fe foram semelhantes e próximos a 7,0. Assim, pode-se inferir que em pH abaixo do pcz, tanto os grupos funcionais presentes na estrutura da QT como do óxido de ferro formado em sua matriz possuem carga líquida positiva. Os grupos  $-\text{NH}_2$  e  $-\text{OH}$ , típicos do polímero, estarão completamente protonados ( $-\text{NH}_3^+$  e  $-\text{OH}_2^+$ ), assim como os sítios superficiais de  $\text{FeOH}_2^+$  irão exercer forte atração aos íons de Cr(VI) carregados negativamente, presentes na solução como  $\text{HCrO}_4^-$ , resultando da maior remoção de Cr(VI) em

meio ácido. Além disso, de acordo com a Eq. (3), os íons  $H^+$  são necessários e consumidos durante a reação (LV et al., 2011; XIAO et al., 2013).  $H^+$  e Fe(II) podem favorecer a redução de Cr(VI) para Cr(III). Uma vez reduzidos à forma trivalente, os íons de Cr(III) são adsorvidos na matriz orgânica, neste caso na formação da ligação covalente  $-H_2N-Cr(III)$ , pelos elétrons não ligantes do nitrogênio, em uma ligação coordenada específica.

Já a diminuição da capacidade de adsorção em pH mais alto pode ser explicada tanto devido à competição dos ânions  $HCrO_4^-$  e  $OH^-$  disponíveis no meio para serem adsorvidos nas superfícies do sólido (YAO et al., 2014), quanto pela diminuição de números de sítios com carga positiva que agora não são mais formados com o aumento do pH do meio.

Outro parâmetro importante avaliado pela análise das superfícies de resposta foi a alta capacidade de remoção dos compósitos QT-Fe em relação a alta concentração de íons cromo em solução (Fig. 4 a, d, f). Assim, as melhores condições para adsorção de íons cromo frente aos parâmetros otimizados foi de 5 mg do compósito QT-Fe (60% m/m) em solução de Cr(VI)  $130\text{ mg L}^{-1}$  e em meio ácido (considerando o pH 5,0 ideal, pois este representa o pH da solução de  $130\text{ mg L}^{-1}$  sem necessidade de ajuste deste parâmetro, o que viabiliza o processo de adsorção). Deste modo o estudo cinético foi realizado nestas condições, exceto para o teor de ferro nas esferas, que foi de 45% (m/m), por que teores de 60% (m/m) poderiam comprometer a integridade física das esferas, além disso, o processo de adsorção mostrou-se favorável em qualquer teor de ferro incorporado.

### 3.3 Estudo cinético

Avaliar os parâmetros cinéticos é um dos mais importantes fatores para descrever a eficiência de um processo de adsorção. O modelo cinético não só pode estimar a taxa de adsorção, mas também pode fornecer indícios sobre possíveis mecanismos envolvidos no processo (ARSHADI et al., 2014). Neste trabalho, os dados experimentais foram aplicados a dois tipos de equação para descrever o processo controlado pela reação de adsorção do contaminante em solução aquosa na interface com o adsorvente sólido: (i) pseudoprimeira ordem, (ii) pseudossegunda ordem (SIMONIN et al., 2016).

A forma não linear da cinética de pseudoprimeira ordem está mostrada na Eq. (4)

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (4)$$

em que,  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) é a constante de pseudoprimeira ordem;  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) denotam a quantidade de adsorção nos adsorventes usados no equilíbrio e em qualquer tempo,

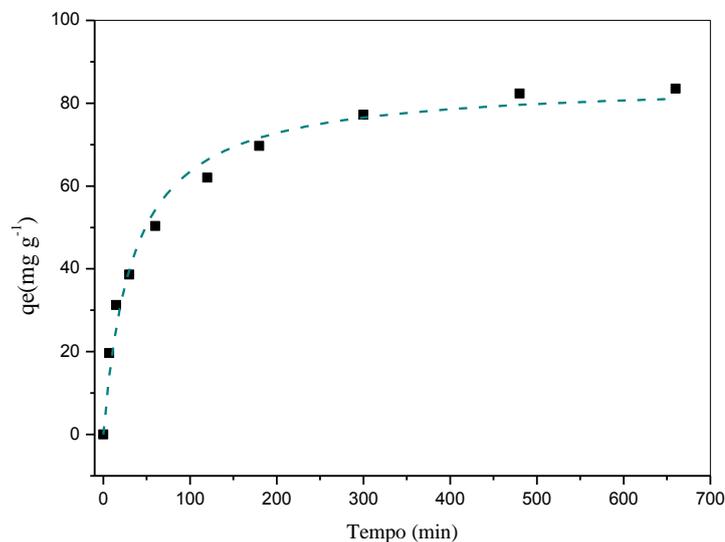
respectivamente e  $t$  (min). Já a forma não linear de cinética de pseudossegunda ordem está apresentada Eq. (5).

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (5)$$

em que,  $k_2$  ( $\text{g} (\text{mg min})^{-1}$ ) é a constante do modelo de adsorção pseudossegunda ordem. Os significados para  $q_e$  e  $q_t$  são equivalentes aos da pseudoprimeira ordem.

O resultado experimental para cinética de adsorção do Cr(VI) pelas esferas QT-Fe (45% m/m) está mostrado na Fig.6 e indica um processo de adsorção rápida, no qual a maior taxa de adsorção ocorreu nos primeiros 60 minutos de contato entre adsorvente e adsorvato e o equilíbrio de adsorção entre as esferas e os íons Cr(VI), foi atingido em 200 minutos.

Figura 6 - Efeito do tempo de contato na remoção do Cr(VI) em esferas QT-Fe (45% m/m) (5 mg de adsorvente; 10 mL de solução Cr(VI)  $130 \text{ mg L}^{-1}$ ; em pH 5,0, temperatura  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ). A curva representa os dados experimentais ajustados pelo modelo de pseudossegunda ordem.



Os modelos cinéticos foram aplicados e avaliados por regressão (Tabela 4). O melhor ajuste dos dados experimentais foi expresso pela comparação do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e o desvio padrão (SD). Todos esses parâmetros estatísticos foram calculados utilizando o software OriginPro 8.0 (graphing and data analysis software). Os melhores ajustes dos modelos cinéticos foram aqueles que obtiveram o maior valor de  $R^2$  e menores valores em relação SD.

Tabela 4 - Parâmetros cinéticos de adsorção calculados por modelos cinéticos pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem: análise de regressão não-linear.

<b>Modelos</b>	<b>Parâmetros</b>	<b>QT-Fe (45% m/m)</b>
<b>Pseudoprimeira ordem</b>	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	2,16
	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ ) $\pm$ SD	$76,7 \pm 3,53$
	$R_1^2$	0,938
<b>Pseudossegunda ordem</b>	$k_2$ ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	$3,41 \times 10^{-4}$
	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ ) $\pm$ SD	$85,3 \pm 2,54$
	$R_2^2$	0,983

O modelo cinético de segunda ordem foi o que forneceu melhores ajustes aos dados experimentais, indicando a presença de interações químicas. Notoriamente, o material QT-Fe (45% m/m) apresentou elevada capacidade de remoção do Cr(VI) de 85,3  $\text{mg g}^{-1}$ , sendo este valor muito maior que os apresentados na Tabela 2, o que indica que as condições experimentais por CCD, quando otimizadas e aplicadas ao mesmo tempo potencializou o processo de adsorção, aumentando a capacidade cinética de adsorção do material. Além disso, a elevada capacidade de remoção dos íons cromo pelas esferas de QT-Fe foi evidenciada, quando comparada a outros materiais adsorventes (Tabela 5).

Tabela 5 - Comparação da capacidade de remoção de Cr(VI) em diferentes adsorventes

<b>Material</b>	<b>Concentração de íons Cr(VI) (<math>\text{mg L}^{-1}</math>)</b>	<b>Capacidade de remoção <math>q_e</math> (<math>\text{mg g}^{-1}</math>)</b>	<b>Referência</b>
<b>Quitosana/Fe(II)</b>	130	85,3	<b>Presente estudo</b>
<b>Oxido de grafeno/magnetita</b>	100	10,4	Vu et al. (2017)
<b>Magnetita (<math>\text{Fe}_3\text{O}_4</math>)</b>	100	17,2	Rajput et al. (2016)
<b>Nanopartículas de magnetita</b>	180	55,5	Thinh et al. (2013)
<b>Quitosana/nanopartículas Fe(III)</b>	100	69,8	Lu et al. (2017)
<b>Quitina/magnetita</b>	50	10,7	Salam (2017)
<b>Quitosana/silício</b>	100	28,8	Shi et al. (2017)

O modelo de pseudossegunda ordem descreve bem processos de adsorção química, envolvendo doação ou troca de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente, como forças covalentes e de troca iônica (SIMONIN et al., 2016). O bom ajuste ao modelo de pseudossegunda ordem sugere a adsorção química como passo limitante e não a transferência de massa nos estágios iniciais do processo (SEN GUPTA; BHATTACHARYYA, 2011).

O modelo de pseudosegunda ordem também supõe que duas reações estejam ocorrendo, em série ou em paralelo, sendo uma mais rápida, fazendo com que o equilíbrio seja alcançado rapidamente, e outra mais lenta, que pode continuar por um longo período de tempo. Isso sugere que a remoção de Cr(VI) ocorra, possivelmente, em duas etapas a atração eletrostática dos íons de cromo e posteriormente a redução do Cr(VI), e a forma reduzida é adsorvida provavelmente, pela formação da ligação covalente  $-H_2N-Cr(III)$ .

#### 4 Conclusões

O compósito híbrido QT-Fe diferenciou-se das esferas formadas por QT pura, por apresentar uma morfologia altamente rugosa e irregular, o que contribui de forma positiva para que o processo de remoção do Cr(VI) seja otimizado por planejamento estatístico.

A análise estatística aplicada (CCD) indicou que todas as variáveis avaliadas foram significativas (pH, concentração de íons cromo, massa do adsorvente e teor de Fe(II) nas esferas) e apresentaram efeito na capacidade de remoção do Cr(VI) aquoso. O pH foi o parâmetro de maior importância, indicando que o processo de adsorção foi mais favorável em pH ácido. Conforme observado e discutido neste trabalho, a combinação entre pH e concentração dos íons cromo foi de extrema relevância para a eficiência da reação.

As condições otimizadas dos parâmetros influenciaram a capacidade de remoção dos íons cromo, sendo que a combinação entre elas foi importante para o favorecimento da cinética de adsorção. O modelo de pseudosegunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais indicando que o processo de adsorção segue por interações químicas e ocorre em etapas, primeiramente a atração eletrostática da forma aniônica de cromo pelo adsorvente QT-Fe, posteriormente o cromo é reduzido e novamente adsorvido na matriz orgânica do compósito.

Portanto, a análise estatística aplicada para os parâmetros avaliados se mostra adequada, permitindo, além da escolha das melhores condições para a remoção de cromo, também seja possível se trabalhar em aplicações futuras, que estejam dentro dos limites estabelecidos neste estudo, aliado à simplicidade operacional advindo do planejamento estatístico.

**Agradecimentos:** À CAPES, FAPEMIG, CNPq, Programa de Pós-graduação em Agroquímica/UFLA e Rede Mineira de Química.

## Referências

APHA, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, American Public Health Association, Washington, 21st edn, 2012.

ASHRAF, A. et al. Chromium(VI) sorption efficiency of acid-activated banana peel over organo-montmorillonite in aqueous solutions. **International Journal of Phytoremediation**, Boca Raton, v. 19, n. 7, p. 605-613, 2017.

ARSHADI, M.; AMIRI, M. J.; MOUSAVI, S. Kinetic, equilibrium and thermodynamic investigations of Ni(II), Cd(II), Cu(II) and Co(II) adsorption on barley straw ash. **Water Resources and Industry**, Amsterdam, v. 6, p. 1-17, Aug 2014.

BEHESHTI, H. et al. Removal of Cr (VI) from aqueous solutions using chitosan/MWCNT/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite nanofibers-batch and column studies. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 284, p. 557-564, Jan 2016.

BEUKES, J. P.; VAN ZYL, P. G.; RAS, M. Treatment of Cr(VI)-containing wastes in the South African ferrochrome industry-a review of currently applied methods. **Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy**, Johannesburg, v. 112, n. 5, p. 347-352, May 2012.

BHATTI, I. A. et al. Chromium adsorption using waste tire and conditions optimization by response surface methodology. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Amsterdam, v. 5, n. 3, p. 2740-2751, Jun 2017.

BUERGE, I. J.; HUG, S. J. Influence of mineral surfaces on Chromium(VI) reduction by Iron(II). **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 33, n. 23, p. 4285-4291, Dec 1999.

CHAGAS, P. M. B. et al. Immobilized soybean hull peroxidase for the oxidation of phenolic compounds in coffee processing wastewater. **International Journal of Biological Macromolecules**, Guildford, v. 81, p. 568-575, Nov 2015.

CHOI, C.; NAM, J. P.; NAH, J. W. Application of chitosan and chitosan derivatives as biomaterials. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Easton, v. 33, p. 1-10, Jan 2016.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA (Brasil). Resolução nº 430 que altera a resolução nº 537, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre a classificação dos corpos

d'água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, dá outras Providências. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 18 mar. 2011 seção 3, p. 7.

CORNELL; R.M; SCHUWERTMANN, U. The iron oxides. 3th ed. New York: J. Wiley-VCH, 2003.

CUNHA, G. D. et al. Recycling of chromium wastes from the tanning industry to produce ceramic nanoparticles. **Green Chemistry**, Piccadilly, v. 18, n. 19, p. 5342-5356, 2016.

DINKER, M. K.; KULKARNI, P. S. Recent Advances in Silica-Based Materials for the Removal of Hexavalent Chromium: A Review. **Journal of Chemical and Engineering Data**, Washington DC, v. 60, n. 9, p. 2521-2540, Sep 2015.

HALDORAI, Y. et al. Response surface methodology for the optimization of lanthanum removal from an aqueous solution using a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/chitosan nanocomposite. **Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials**, v. 195, p. 20-29, May 2015.

HAO, C. et al. Liquid phase-based ultrasonic-assisted synthesis of G-ZnO nanocomposites and its sunlight photocatalytic activity. **Materials & Design**, Oxford, v. 89, p. 864-871, Jan 2016.

LEE, C. G. et al. Removal of copper, nickel and chromium mixtures from metal plating wastewater by adsorption with modified carbon foam. **Chemosphere**, Oxford, v. 166, p. 203-211, Jan 2017.

LINGAMDINNE, L. P. et al. Biogenic reductive preparation of magnetic inverse spinel iron oxide nanoparticles for the adsorption removal of heavy metals. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 307, p. 74-84, Jan 2017.

LU, J. et al. Nano iron oxide impregnated in chitosan bead as a highly efficient sorbent for Cr(VI) removal from water. **Carbohydrate Polymers**, Amsterdam, v. 173, p. 28-36, 2017/10/01/ 2017.

LV, X. S. et al. Removal of chromium(VI) from wastewater by nanoscale zero-valent iron particles supported on multiwalled carbon nanotubes. **Chemosphere**, Oxford, v. 85, n. 7, p. 1204-1209, Nov 2011.

Neto, B. B.; Scarminio, I. S.; Bruns, R. E. Como Fazer Experimentos. Editora Bookman, 4ª Edição, 2010.

NUNES, C. A. et al. Chemoface: a Novel Free User-Friendly Interface for Chemometrics. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 23, n. 11, p. 2003-2010, Nov 2012.

PRADO, C. et al. Differential physiological responses of two *Salvinia* species to hexavalent chromium at a glance. **Aquatic Toxicology**, Amsterdam, v. 175, p. 213-221, Jun 2016.

PRAHAS, D. et al. Activated carbon from jackfruit peel waste by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 140, n. 1-3, p. 32-42, Jul 2008.

QIN, J. X. et al. Functionalization of metal-organic frameworks with cuprous sites using vapor-induced selective reduction: efficient adsorbents for deep desulfurization. **Green Chemistry**, Piccadilly, v. 18, n. 11, p. 3210-3215, Jun 2016.

ROSSI, L. M. et al. Magnetic nanomaterials in catalysis: advanced catalysts for magnetic separation and beyond. **Green Chemistry**, Piccadilly, v. 16, n. 6, p. 2906-2933, 2014.

SAHU, P. K. et al. Chitosan: An Efficient, Reusable, and Biodegradable Catalyst for Green Synthesis of Heterocycles. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 53, n. 6, p. 2085-2091, Feb 2014.

SAMPAIO, C. D. et al. Chitosan/mangiferin particles for Cr(VI) reduction and removal. **International Journal of Biological Macromolecules**, Guildford, v. 78, p. 273-279, Jul 2015.

SEN GUPTA, S.; BHATTACHARYYA, K. G. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v. 162, n. 1-2, p. 39-58, Feb 2011.

SHAHID, M. et al. Chromium speciation, bioavailability, uptake, toxicity and detoxification in soil-plant system: A review. **Chemosphere**, Oxford, v. 178, p. 513-533, Jul 2017.

SHEKARI, H. et al. Synthesis of nickel ferrite/titanium oxide magnetic nanocomposite and its use to remove hexavalent chromium from aqueous solutions. **Surfaces and Interfaces**, Amsterdam, v. 8, p. 199-205, Jan 2017.

SIMONIN, J. P. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 300, p. 254-263, Sep 2016.

VAREDA, J. P.; VALENTE, A. J. M.; DURAES, L. Heavy metals in Iberian soils: Removal by current adsorbents/amendments and prospective for aerogels. **Advances in Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v. 237, p. 28-42, Nov 2016.

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

WIBOWO, E. et al. Reduction of seawater salinity by natural zeolite (Clinoptilolite): Adsorption isotherms, thermodynamics and kinetics. **Desalination**, Amsterdam, v. 409, p. 146-156, May 2017.

WU, Y. H. et al. Adsorption of hexavalent chromium onto Bamboo Charcoal grafted by Cu<sup>2+</sup>-N-aminopropylsilane complexes: Optimization, kinetic, and isotherm studies. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Easton, v. 46, p. 222-233, Feb 2017.

XIAO, Y. Z.; LIANG, H. F.; WANG, Z. C. MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/chitosan nanocomposites as a recyclable adsorbent for the removal of hexavalent chromium. **Materials Research Bulletin**, New York, v. 48, n. 10, p. 3910-3915, Oct 2013.

YAO, W. et al. Preparation of cross-linked magnetic chitosan with quaternary ammonium and its application for Cr(VI) and P(V) removal. **Journal of Environmental Sciences**, Mansoura, v. 26, n. 12, p. 2379-2386, Dec 2014.

### ARTIGO 3

Artigo a ser submetido à Revista Journal of Hazardous Materials

#### UTILIZAÇÃO DO PASSIVO AMBIENTAL DA REMOÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE COMO CATALISADOR VERDE PARA DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS

*Resumo:* O presente estudo refere-se à utilização do passivo gerado após remoção do cromo hexavalente do meio aquoso, como um material com propriedades catalíticas adequadas para aplicação na degradação oxidativa de compostos orgânicos problema. O material inicialmente utilizado como adsorvente foi um compósito preparado pela modificação das fases cristalinas de óxidos de ferro juntamente com a quitosana (QT-FeCr). As caracterizações químicas e morfológicas dos materiais foram realizadas utilizando as análises de MEV acoplado com EDS. As esferas QT-FeCr utilizadas na degradação do corante azul de metileno (AM) mostraram excelente potencial de degradação (93,6 %). Observou-se que as cinéticas de degradação do AM foram favorecidas com o aumento da temperatura e do oxidante H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A presença de Cr na superfície do catalisador foi responsável pelo aumento da atividade catalítica, quando comparado com os materiais QT-Fe e magnetita pura. Este material mostrou-se também estável, sem a liberação das fases ativas de Fe ou Cr, com a catálise exclusiva em fase heterogênea. Além disso, as esferas QT-FeCr apresentaram estabilidade catalítica por diversos ciclos reacionais consecutivos com viabilidade técnica e econômica.

#### 1 Introdução

O conceito de “simbiose industrial” oferece uma abordagem inovadora envolvendo reciclagem inter-industrial, pelo qual uma indústria aproveita os resíduos de outra como matéria-prima, reduzindo assim o valor do *input* no sistema como um todo, bem como a quantidades de recursos extraídos do meio ambiente [1, 2].

A incorporação deste modelo nas indústrias de processamento no Brasil ainda é uma realidade limitada. Os resíduos da indústria de curtimento, por exemplo, constituem uma fonte importante de poluentes de metais pesados, especialmente cromo. Apenas 60-70% do cromo aplicado reage com os materiais processados, então cerca de 30-40% são liberados como resíduos sólidos e líquidos [3,4]. As espécies de cromo Cr(III) e Cr(VI) são os mais comuns e estáveis encontrados em efluentes. As duas formas possuem diferentes aspectos químicos e toxicológicos [5]. Atualmente, esses resíduos não têm valor comercial e são armazenados em

instalações que requerem grandes investimentos financeiros e apresentam riscos para o meio ambiente [4]. No contexto atual, os resíduos ricos em substâncias potencialmente tóxicas como os metais pesados podem ser usados como matérias-primas para produzir pigmentos cerâmicos e catalisadores [6].

Diante desse cenário, o presente estudo organiza de forma coerente e cíclica a recuperação do elemento traço ou metal pesado, a princípio tomado como um agente contaminante em meio aquoso. O material inicialmente utilizado na adsorção do metal é um compósito preparado por meio da modificação das fases cristalinas de óxidos de ferro juntamente com a quitosana. A quitosana é um biopolímero oxibiodegradável e de baixo custo, resíduo da indústria pesqueira, que pode funcionar como agente estabilizador e dispersante, melhorando a atividade catalítica dos óxidos de ferro [7-9].

Os processos de remoção de metais pesados por adsorção já são bem conhecidos na literatura [10, 11]. Contudo, atualmente há pouca preocupação com o fechamento do ciclo de contaminação, como, por exemplo, o que fazer com o passivo ambiental gerado, com o adsorvente contaminado que é originado após a saturação e perda de atividade dos materiais. Cria-se frequentemente um processo que meramente discute a transferência de fase do contaminante e que não promove a remediação do meio como premissa de trabalho. A remoção do cromo hexavalente por um processo de adsorção forte e irreversível na superfície do material QT-Fe torna viável a utilização desse material, em um segundo momento, como catalisador na degradação Fenton.

Trabalhos recentes mostram que a atividade catalítica dos óxidos de ferro é fortemente influenciada pela presença de diferentes metais na sua estrutura, que pode promover maior geração de radicais e aumentar a eficiência na oxidação de compostos orgânicos [12-15]. Os efeitos sinérgicos e/ou cooperativos de catalisadores bimetálicos são alguns dos aspectos mais fascinantes na pesquisa de catálise. Esses catalisadores são geralmente compostos de uma espécie principal ativa e o chamado promotor [16,17]. Nesse contexto, o cromo que outrora atuava como antagonista do sistema ambiental passa ter papel fundamental como promotor para ativação do ferro na formação de radicais hidroxila e oxidação do contaminante orgânico. O cromo possui características interessantes para aplicação em catálise, tais como: (i) diferentes estados de oxidação, que podem coexistir dependendo das condições reacionais, e (ii) alta reatividade para a ativação do  $H_2O_2$  em processos oxidativos avançados (POA) [18-21]. Entre os POA, os processos tipo-Fenton têm-se destacado por ser possível obter radicais hidroxilas a partir de oxidantes e catalisadores com forte apelo ambiental, como peróxido de hidrogênio,

um oxidante puramente verde, associado a alguma forma de ferro imobilizada e/ou conjugada a um segundo elemento metálico [15, 22, 23].

Neste trabalho foi proposto uma etapa contínua ao ciclo de adsorção anteriormente realizado, em um processo fechado de adsorção-catálise, em que o cromo removido por adsorção em uma primeira etapa torna-se promotor no ciclo catalítico na etapa seguinte. O compósito QT-Fe é formado pela incorporação direta de  $\text{Fe}^{2+}$  no gel solúvel de quitosana. A estrutura do polímero é regenerada para a produção de óxidos de ferro magnéticos nanoestruturados QT-Fe em formato esférico. As esferas QT-Fe são utilizadas como adsorventes na remoção do Cr(VI) aquoso. O material compósito híbrido formado por QT-Fe agora com o cromo imobilizado em sua estrutura (QT-FeCr) é utilizado em processos Fenton na degradação do azul de metileno e parâmetros como temperatura, quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  são otimizados, além do estudo da reutilização e regeneração das esferas como materiais com propriedades catalíticas.

## **2 Material e Métodos**

### **2.1 Preparação dos Catalisadores**

A solução de quitosana foi preparada solubilizando 3,5 g de quitosana (QT) em 100 mL de solução do ácido acético (2% v/v), sob agitação, durante 1 hora [24]. Em seguida, nesta solução foram introduzidos 1,40 g (QT-Fe 40% m/m) utilizando o reagente  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . A mistura permaneceu sob agitação até a solubilização completa do sal.

Para a produção das esferas, a mistura acima foi gotejada em uma solução de NaOH 2 mol  $\text{L}^{-1}$ , gerando imediatamente a coagulação do gel em formato esférico. A solução de quitosana pura também foi gotejada para a obtenção das esferas de quitosana pura. As esferas permaneceram durante 16 horas na solução de NaOH 2 mol  $\text{L}^{-1}$  e, em seguida, foram lavadas com água deionizada até a neutralização da solução. Posteriormente, as esferas foram secas a 60 °C.

Após a obtenção das esferas QT-Fe, estas foram utilizadas na remoção do Cr(VI) aquoso. Foram adicionados 500 mg das esferas QT-Fe em 500 mL de solução de Cr(VI) 100 mg  $\text{L}^{-1}$ , sob agitação por 24 horas. Após a adsorção, a concentração de cromo residual na solução foi determinada pelo método colorimétrico empregando-se 1,5-difenilcarbazida, em 540 nm [25]. A dosagem de Cr(total) foi realizada após a oxidação do Cr, em meio ácido com permanganato de potássio, em temperatura elevada. O Cr(III) foi calculado pela diferença entre Cr(total) e Cr(VI) na solução. Em seguida, as esferas foram lavadas e secas a 60 °C, obtendo-se o material utilizado neste trabalho e designado por QT-FeCr.

## 2.2 Preparação da magnetita pura

As partículas de magnetita utilizadas como padrão de comparação foram sintetizadas de acordo com a metodologia clássica de precipitação proposta por Cornell e Schwertmann [26]. Esse material foi tomado como padrão na avaliação de ganhos estruturais e morfológicos das esferas QT-Fe. Para a síntese,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (6,36 g) e  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (2,34 g) foram solubilizados numa proporção molar de 2:1 em 200 mL de água deionizada degaseificada e a mistura ficou sob agitação mecânica e borbulhando  $\text{N}_2$  durante 25 minutos. Adicionou-se 25 mL de hidróxido de amônio gota a gota para aumentar o pH e a solução passou de coloração castanha para preta. Subsequentemente, as partículas foram separadas magneticamente, lavadas com água deionizada e secas em estufa à 60 ° C.

## 2.3 Caracterização dos catalisadores

A avaliação da morfologia dos materiais foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um equipamento EVO MA15 com um detector operando com feixe de elétrons de 20 kV, acoplado ao sistema de energia dispersiva (EDS) Xflash 6 L10. As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio foram obtidas a 77K em um equipamento Quantachrome (NOVA1200). As amostras foram previamente degaseificadas por 12 horas a 100°C. A área superficial específica foi calculada utilizando a equação BET. A distribuição de tamanhos de poros foi calculada a partir da isoterma de adsorção de  $\text{N}_2$  usando o método HK. As esferas foram caracterizadas por difração de raio X (DRX), utilizando um difratômetro de raios X (XPERT-PRO), equipado com um monocromador de grafite e radiação  $\text{CoK}\alpha$  (1,789 Å), a corrente de 30 mA e tensão de 30 kV. As medições de calorimetria de varredura diferencial (DSC) foram realizadas em 25-390 °C utilizando um equipamento DSC Q20 2151 (TA Instruments), a uma taxa de aquecimento de 10 °C  $\text{min}^{-1}$  sob atmosfera de ar sintético.

## 2.4 Reações catalíticas

Testes iniciais de otimização dos parâmetros experimentais para oxidação da molécula modelo de azul de metileno foram realizados em frascos de 30 mL contendo solução 50 mg  $\text{L}^{-1}$  de uma molécula modelo (corante azul de metileno (AM)), 30 mg dos materiais (QT-Fe, QT-FeCr e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), 300  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% (concentração no meio reacional de 97,8  $\text{mmol L}^{-1}$ ) sob agitação em banho de temperatura controlada (início  $25 \pm 0,5$  °C) e alíquotas foram retiradas ao longo do tempo de 240 min. A eficiência da degradação do corante AM foi monitorada por espectroscopia de UV-visível ( $\lambda = 665$  nm), a concentração do corante foi calculada utilizando

curva analítica. Antes da degradação, as amostras ficaram sob agitação até atingir um equilíbrio de adsorção (nenhuma adsorção significativa, em 24 horas, foi detectável). Controles foram realizados com o corante e  $\text{H}_2\text{O}_2$  na mesma concentração dos testes de degradação, sem a presença dos catalisadores.

Foram também otimizados parâmetros reacionais como o efeito da temperatura na cinética (25, 40, 40, 60 °C, mantidos em banho termostaticado) e da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (13,0 a 97,8  $\text{mmol L}^{-1}$ ) sobre a degradação do azul de metileno.

Para avaliação da viabilidade técnica do material, foi estudado o processo de reutilização do catalisador. Esse estudo foi realizado com 30 mL da solução do composto padrão na concentração de 50  $\text{mg L}^{-1}$ , 30 mg das esferas QT-FeCr, 75  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% sob agitação magnética constante, durante 60 minutos, na temperatura pré-estabelecida de 60 °C. Em seguida, as esferas foram filtradas, lavadas com água deionizada e colocadas novamente nas mesmas condições reacionais iniciais. Os ciclos foram realizados até que a atividade final foi reduzida a aproximadamente 30% da atividade inicial, obtida no primeiro ciclo de reação.

Ao final de cada ciclo de degradação do composto modelo, foram realizados os testes de lixiviação no sobrenadante. Realizaram-se testes de quantificação do Cr (total) pelo método colorimétrico 1,5 difenilcarbazida [25] e de ferro pelo método colorimétrico ortofenantrolina [27]. O teste de lixiviação da fase ativa também foi realizado no sobrenadante, após a degradação do corante [28]. Em seguida, a solução remanescente foi aquecida para eliminação de possíveis quantidades de  $\text{H}_2\text{O}_2$  residuais. A solução foi acrescida de uma carga de corante (até a concentração de 50  $\text{mg L}^{-1}$ ), juntamente com o  $\text{H}_2\text{O}_2$  e colocada sob as mesmas condições reacionais iniciais, com agitação durante 3 horas, a 60 °C.

O estudo de regeneração do catalisador QT-FeCr foi realizado ao final de 6 ciclos reacionais. Para regeneração da atividade, 100 mg das esferas foram imersas em 5 mL de álcool etílico (PA) durante 24 horas em agitação magnética. As esferas foram filtradas e secas a 60 °C por 12 horas. Após esse período, o material foi reutilizado em um novo ciclo catalítico.

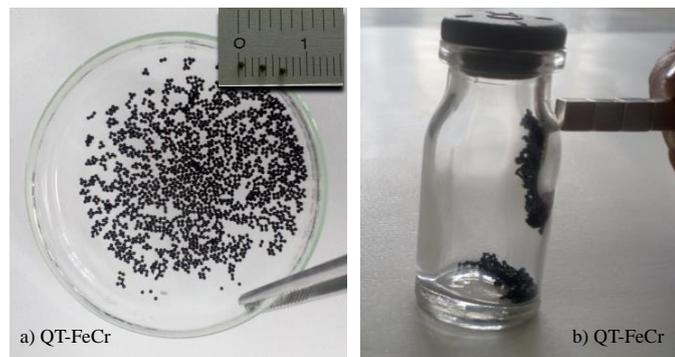
### 3 Resultados

#### 3.1 Caracterização

Na Fig. 1 está apresentada imagens fotográficas das matérias catalíticas esféricas de QT-FeCr. As esferas secas de QT-FeCr apresentam coloração preta, típica do óxido de ferro em fase magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Fig.1a). Na inserção superior à direita da Fig.1a, pode-se observar que esse material apresenta distribuição de tamanho milimétrico, com cerca de 1,0 mm de

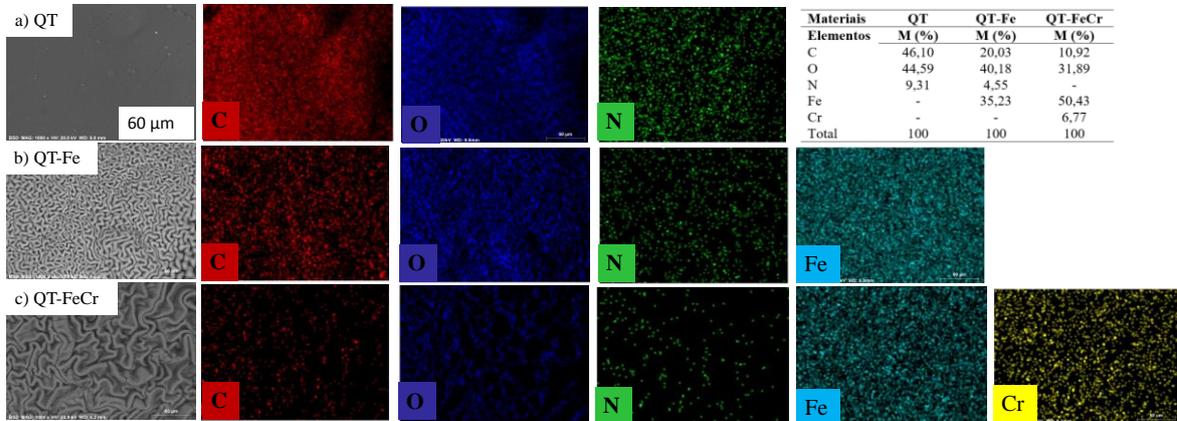
diâmetro. Esse material é magnético (Fig. 1b), o que faz com que o processo de recuperação no meio reacional seja mais fácil e simples.

Figura 1 - Imagens fotográficas de esferas de QT-FeCr a) as esferas e na inserção mostram tamanho da esfera seca de 1 mm de diâmetro, b) magnetismo.



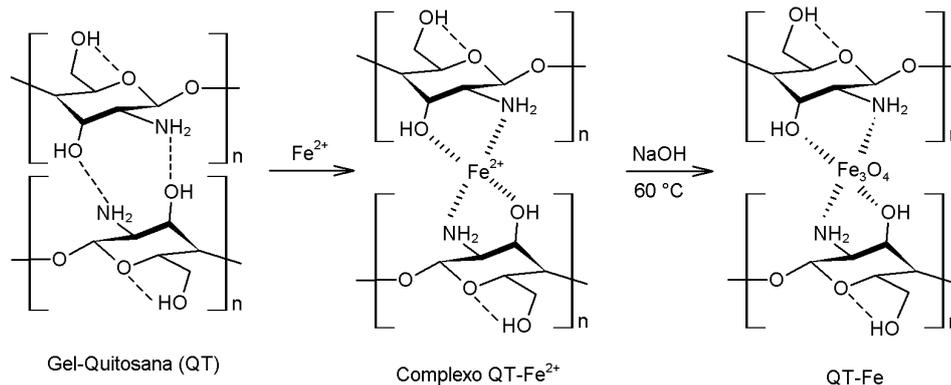
Na Fig. 2 está apresentada a morfologia superficial das esferas obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e também os resultados da análise por mapeamento químico dos principais elementos que constituem as esferas, realizados com sistema de energia dispersiva (EDS) acoplado ao MEV. O mapeamento EDS dos elementos C, N, O, Fe e Cr encontra-se ao lado de suas respectivas imagens obtidas por MEV. Na imagem ampliada da superfície da esfera QT pura (Fig. 2a) obtida por microscopia eletrônica de varredura, observou-se uma estrutura lisa e homogênea, proveniente, possivelmente, do arranjo bem ordenado das cadeias desse polímero. O mapeamento do elemento nitrogênio na superfície da esfera de QT, mostrado em verde, reflete uma distribuição de forma homogênea em toda superfície do material. Além do nitrogênio, também de forma bastante uniforme, foram identificados os elementos oxigênio e carbono presentes na estrutura da quitosana.

Figura 2 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Sistema de Energia dispersiva (EDS) a) Quitosana (QT) (60  $\mu\text{m}$ ); b) QT-Fe (60  $\mu\text{m}$ ); c) QT-Fe após remoção Cr(VI) (60  $\mu\text{m}$ ).



A presença de grupos funcionais na estrutura da quitosana, tais como  $-\text{NH}_2$  e  $-\text{OH}$ , proporcionou uma regularidade estrutural da cadeia polimérica, devido às fortes interações inter e intramoleculares caracterizada pelas ligações de hidrogênio, mostradas pelo esquema disponível na Fig. 3.

Figura 3 - Esquema de síntese das esferas de QT-Fe, a magnetita forma-se durante o início da nucleação em condições alcalinas.



Na Fig. 2b está mostrado o material composto híbrido sintetizado pela dispersão do óxido de ferro na rede tridimensional da quitosana (QT-Fe). A adição do ferro tem efeito bastante acentuado na morfologia final do composto híbrido, uma vez que óxido de ferro formado atribui às esferas uma superfície altamente rugosa, com um exterior bastante irregular, apresentando áreas mais protuberantes intercaladas com pequenos vales, ricas em sulcos, que

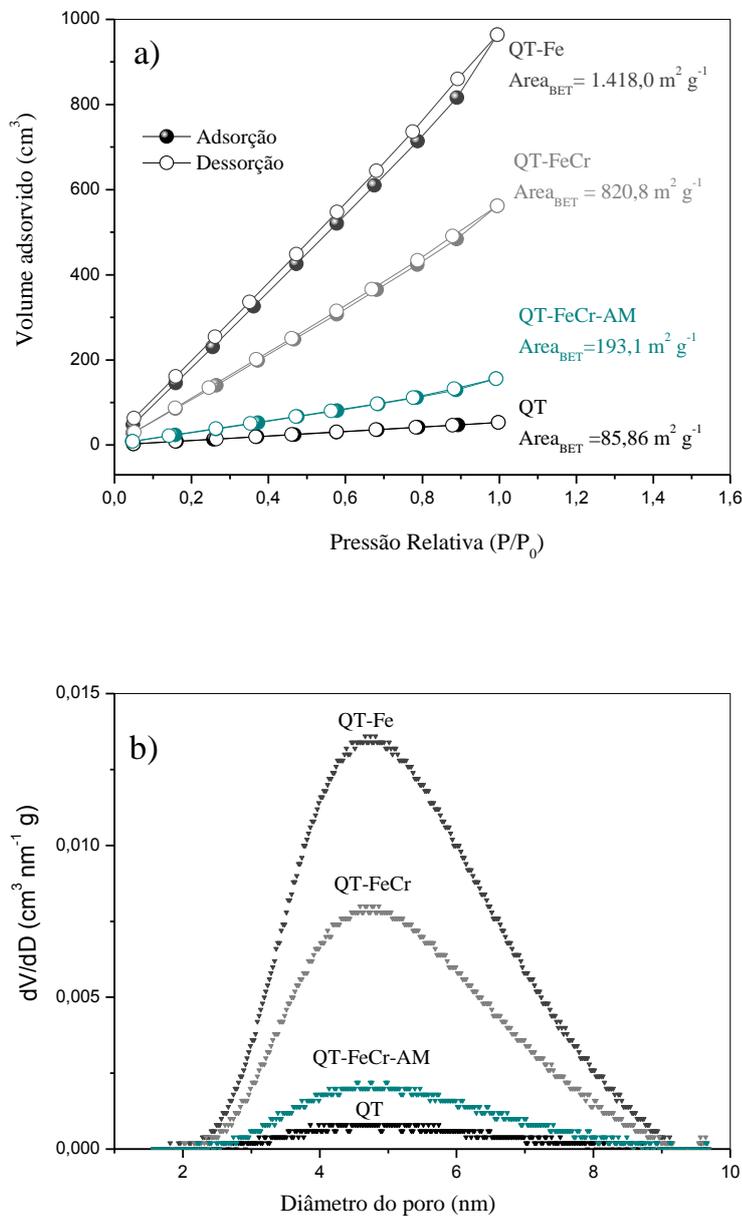
conferem às esferas um aspecto enrugado. O mapeamento químico por EDS mostra a dispersão homogênea do elemento Fe em azul, por toda a superfície dos materiais híbridos, evidenciando uma formação bem dispersa do óxido por toda estrutura do polímero. Pelo esquema da Fig. 3, pode-se observar que a síntese das esferas QT-Fe promove a ruptura das interações intermoleculares de hidrogênio, para que agora o metal, que atua como um ácido de Lewis, possa ocupar o sítio ligante das bases, provocando a alteração morfológica no material, evidenciada pelo afastamento das cadeias da quitosana. Na presença de Fe(II) ocorre o rompimento das ligações de hidrogênio entre as cadeias do polímero e, as novas ligações entre metal com os grupamentos  $-NH_2$  e  $-OH$ , levam a formação do complexo quitosana/Fe. Uma vez presente em meio fortemente alcalino, o ferro é convertido à forma de óxido

Notoriamente, as rugosidades presentes na superfície das esferas QT-Fe e o aumento do grau de desordem observado na morfologia contribuiu de forma positiva para que eventos de adsorção e, possivelmente, catálise, fossem otimizados. O material híbrido foi aplicado com resultados bastante satisfatórios na remoção do Cr(VI) aquoso. As esferas QT-Fe apresentaram elevada capacidade de remoção do elemento metálico ( $112,0 \text{ mg g}^{-1}$ ), em um processo químico e irreversível, em que o cromo fica firmemente ligado à estrutura do carboidrato [29].

A concepção de que a incorporação do elemento metálico foi responsável por desordenar a estrutura da quitosana pelo afastamento das cadeias fortemente unidas por ligações de hidrogênio foi reforçada quando se observou os perfis das superfícies das esferas após a adsorção de Cr(VI) em meio aquoso (Fig. 2c), comparadas à superfície QT-Fe (Fig. 2b). As fissuras presentes na porção externa do material estão mais acentuadas e os vales mais destacados. O mapeamento do Cr, em amarelo, mostra que, de maneira análoga ao Fe, esse elemento metálico também encontra-se disperso em toda superfície das esferas QT-FeCr.

As curvas de adsorção/dessorção de  $N_2$  e a distribuição do tamanho de poros dos materiais QT, QT-Fe, QT-FeCr e QT-FeCr-AM estão apresentadas na Fig. 4. O aumento progressivo do volume de  $N_2$  adsorvido em todo o intervalo de  $P/P_0$  pode ser atribuído a natureza mesoporosa dos materiais. A leve inclinação observada a uma alta pressão relativa ( $p/p_0 > 0,8-1$ ), pode ser atribuída a condensação capilar de mesoporos [30]. Os materiais apresentaram diâmetro de poros na faixa de 2-9 nm, com tamanho médio de poros de 5 nm (Fig. 4b), que os caracterizam como mesoporosos [31].

Figura 4 - Isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> a 77K e área superficial BET; b) distribuição do tamanho dos poros das esferas de quitosana (QT); QT-Fe; QT-FeCr e QT-FeCr-AM.



As isotermas dos materiais assemelham ao modelo de isoterma do Tipo IVa de acordo com a classificação padrão da IUPAC (Internacional Union of Pure and Applied Chemistry). Neste tipo de isoterma a condensação capilar é acompanhada de histerese, sendo que no presente estudo os loops de histerese não estão bem definidos aproximando-se mais ao tipo H3. Loops deste tipo são dados por agregados não rígidos de partículas semelhantes a placas [31].

Com os dados das isotermas foram calculados os valores da área superficial dos materiais (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) utilizando a equação do modelo BET (Fig. 4a). A formação do óxido de ferro

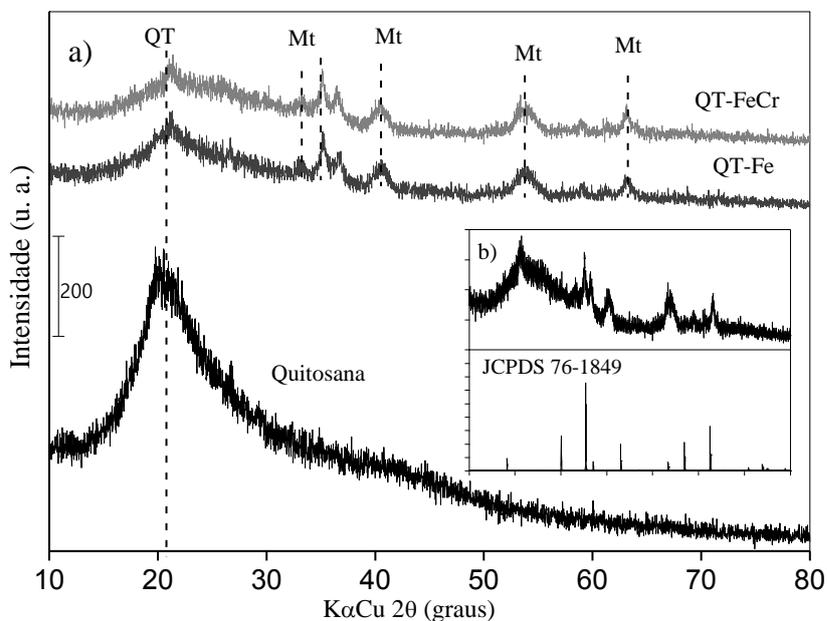
na matriz da quitosana provocou um aumento da área superficial ( $1.418,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Este valor, é quase 17 vezes superior ao encontrado para a amostra de quitosana ( $85,86 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Isto corrobora com as imagens obtidas por MEV (Fig. 2 a e b) na qual, observou-se uma mudança acentuada na morfologia da quitosana na presença do metal. A aparência altamente rugosa e irregular do composto híbrido QT-Fe elevou a área superficial do material e também o volume adsorvido de  $\text{N}_2$ , este aumento favorece processos de adsorção uma vez que a quantidade de sítios ativos disponíveis na superfície do material aumenta. Da mesma maneira, que a adsorção dos íons cromo pelo composto QT-Fe acarretou a redução da área superficial ( $820 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), sugerindo que os sítios ativos que estavam disponíveis foram ocupados pelo metal, diminuindo a superfície de contato.

É importante ressaltar que a área superficial dos compostos híbridos (QT-Fe e QT-FeCr) foi extremamente elevada em comparação aos óxidos de ferro mássicos como magnetita ( $10\text{-}70 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ )[32-34]. Esta modificação estrutural do óxido de ferro proporciona melhores propriedades tanto adsorventes como catalítica do material.

O catalisador QT-FeCr após a degradação do corante azul de metileno (QT-FeCr-AM), teve sua área superficial diminuída. Este resultado está discutido na seção de reutilização do catalisador (subitem 3.2.3).

A formação do óxido de ferro estruturado na matriz de quitosana foi identificado como magnetita (Mt) com a análise dos parâmetros de rede obtidos por difração de raio X (Fig. 5 a e b). O difratograma da QT pura apresenta sinais de reflexões em  $2\theta = 10^\circ$  e  $20^\circ$  característico de polímeros semicristalinos. O alargamento deste sinal pode ser atribuído a uma estrutura com baixo grau de cristalinidade e está diretamente relacionado às fortes interações intra e intermolecular, caracterizado pelas ligações de hidrogênio formadas entre os grupos funcionais da quitosana [35].

Figura 5 - Difração de raio X (DRX) esferas de quitosana (QT), esferas QT-Fe (40% m/m); QT-FeCr e dados de referência da  $Fe_3O_4$  (JCPDS 76-1849).

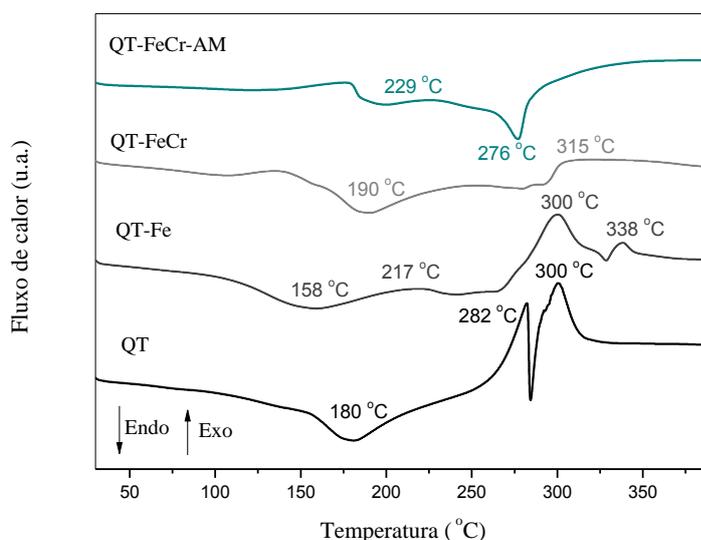


No perfil DRX da quitosana após a interação com os íons metálicos (Fe/Cr), observou-se redução na cristalinidade, representando assim uma estrutura mais amorfa. Esse comportamento refere-se à formação de complexos QT-Metal e a nova organização nas estruturas do polímero após interação com o íon metálico, em que os sinais de difração diminuem de intensidade (Fig. 5a). Uma vez que as ligações de hidrogênio que antes mantinham unidas as cadeias de quitosana foram quebradas pelo metal, houve formação de quelatos com  $-NH_2$  ou  $-OH$ , causando distorções no arranjo cristalino (Fig. 3) [36].

O material após a incorporação do Fe, houve o aparecimento de novos sinais de difração em  $2\theta = 18.27, 35.4, 37.04, 43.04, 47.12, 53.39, 56.91, 62.49, 65.70^\circ$ , que de acordo com a base de dados indexados, essas reflexões são características do ordenamento cúbico da fase  $Fe_3O_4$  (JCPDS 76-1849, Fig.5 b). As interações da quitosana com o Fe, faz com que os sinais tivessem um deslocamento quando comparados com materiais puros de  $Fe_3O_4$  [37]. A fase magnetita encontrada pelo perfil cristalino do compósito híbrido sugeriu que o Fe(II) foi parcialmente oxidado a Fe(III) durante a síntese das esferas. Cristalitos primários ou nanocristais de  $Fe_3O_4$  formam-se na rede polimérica da quitosana no início da nucleação em condições alcalinas (Fig. 3).

Na Fig. 6 estão apresentados os resultados de DSC para os materiais QT, QT-Fe, QT-FeCr e QT-FeCr-AM. Nas curvas de DSC algumas temperaturas associadas à eventos endotérmicos e exotérmicos foram identificadas.

Figura 6 - DSC das esferas de quitosana (QT), QT-Fe, QT-FeCr e após a degradação do azul de metileno QT-FeCr-AM (Taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  sob atmosfera de ar sintético).



Para QT observou-se três eventos térmicos: o primeiro, endotérmico antes de  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , correspondente a evaporação de água residual absorvida devido à natureza hidrofílica de seus grupos funcionais. Os eventos com sinais em  $282\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , exotérmicos são correspondentes a degradação oxidativa das cadeias poliméricas da quitosana, o primeiro sinal refere-se a perda de grupos  $\text{NH}_2$ , o segundo sinal a reações intercadeia do polímero e de grupos acetil.

Em relação a QT-Fe observou-se que o evento endotérmico ocorreu em temperatura inferior ao da quitosana, indicando maior facilidade em desidratar, que pode estar associado a natureza hidrofílica dos grupos Fe-OH. A formação da magnetita no compósito pode ser evidenciada pelo processo exotérmico que ocorreu na temperatura de  $217\text{ }^{\circ}\text{C}$ , relativo a oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$  para  $\text{Fe}^{3+}$ . Em relação aos sinais exotérmicos em  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $338\text{ }^{\circ}\text{C}$  são referentes a degradação das cadeias poliméricas da quitosana. A presença de metais induziu reorganização das cadeias poliméricas nas esferas, afetando o processo de degradação térmica, e estes eventos passam a ocorrer em temperaturas mais elevadas. Tal efeito pode ser atribuído a variação nos grupos aminos da quitosana, em que ocorre as ligações para a formação do complexo metal/quitosana [38]. Desta forma nas curvas dos materiais QT-FeCr e QT-FeCr-

AM, a degradação oxidativa das cadeias poliméricas deve estar ocorrendo em temperaturas acima de 350 °C. Na curva referente ao material QT-FeCr-AM após a degradação do corante, o sinal endotérmico em 276 °C pode ser atribuído a termodesorção de intermediários que foram produzidos e adsorvidos na superfície do catalisador durante a reação catalítica. Este resultado é relevante pois pode representar uma das formas de regenerar a superfície do catalisador.

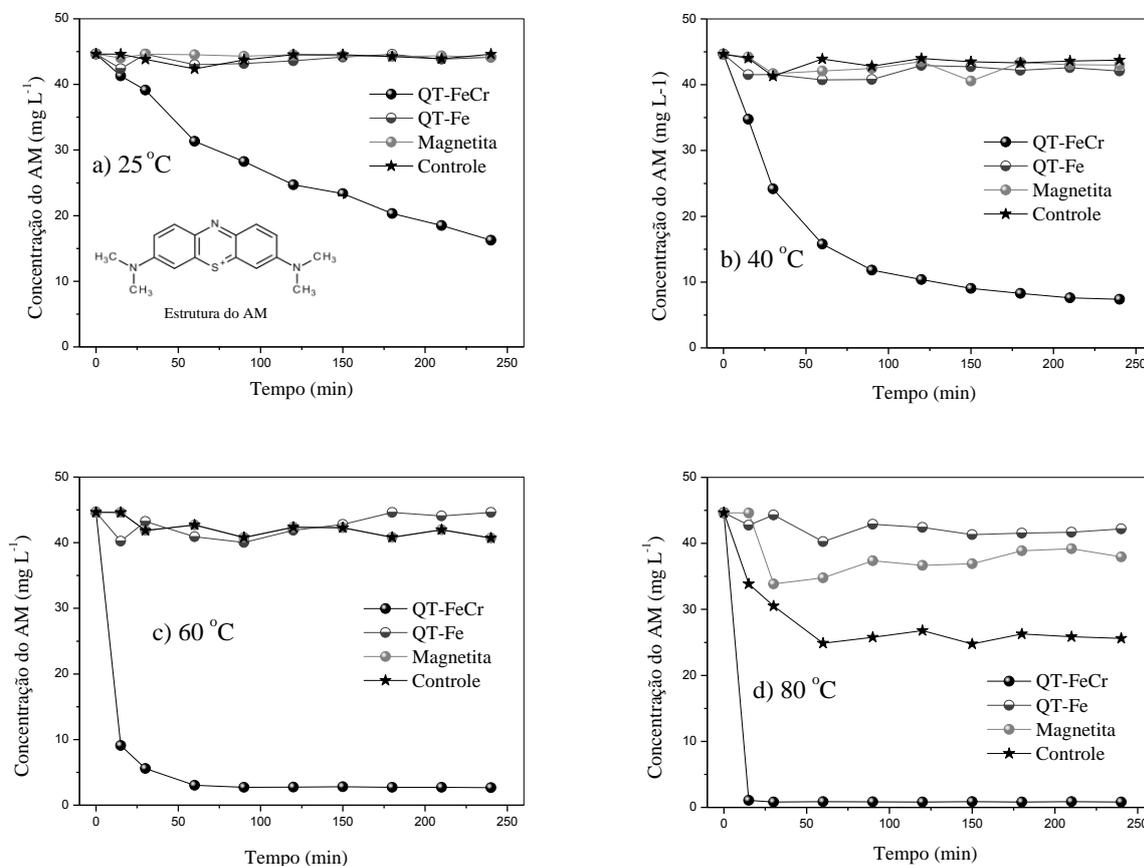
Como parte de um processo cíclico, em um planejamento seguindo um modelo de “simbiose industrial” que vise a criação de grandes clusters industriais autossustentáveis, com minimização de resíduos e máxima eficiência atômica, esses compósitos que eram tomados como passivos ambientais da remediação do cromo hexavalente foram utilizados como materiais com propriedades catalíticas para degradação oxidativa de compostos orgânicos, tomando como base a molécula sonda de azul de metileno. Os resultados da otimização do processo de oxidação são mostrados nos passos seguintes.

## **3.2 O desempenho do catalisador no processo Fenton**

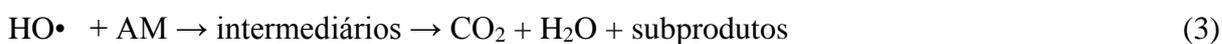
### **3.2.1 Efeito da temperatura**

O efeito da temperatura na degradação do azul de metileno está mostrado na Fig. 7. O azul de metileno (estrutura do AM Fig. 7a) é um composto usado como molécula orgânica sonda, considerado como composto modelo de produto têxtil com característica corante. Fig. 6 está demonstrado o que ocorreu com a concentração do azul de metileno ao longo do tempo de reação na presença dos catalisadores (QT-Fe, QT-FeCr e magnetita pura) em diferentes temperaturas.

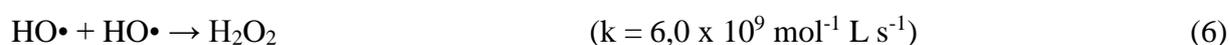
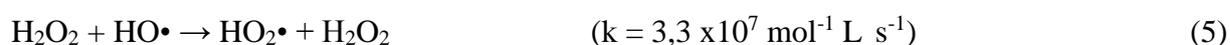
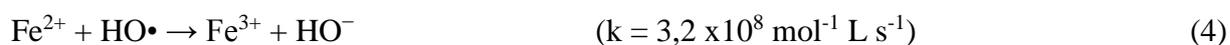
Figura 7 - Efeito da temperatura na degradação oxidativa do azul de metileno -AM ( $0,01 \text{ g L}^{-1}$  QTFeCr, QT-Fe, magnetita e controle ( $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{corante}$  e sem catalisador) /solução de AM  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 6,0,  $\text{H}_2\text{O}_2$   $97,8 \text{ mmol L}^{-1}$ ) a)  $25^\circ\text{C}$ ; b)  $40^\circ\text{C}$ ; c)  $60^\circ\text{C}$ ; d)  $80^\circ\text{C}$ .



Observou-se pelos perfis cinéticos de degradação dos materiais QT-Fe e magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) que não houve degradação significativa do AM ao longo dos 240 minutos de reação nas temperaturas de 25, 40 e  $60^\circ\text{C}$ . Já a  $80^\circ\text{C}$ , ao final de 240 minutos de reação, QT-Fe e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  apresentaram degradações de cerca de 5,43% e 14,9%, respectivamente. Curiosamente, o teste controle ( $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{corante}$ , sem catalisador) apresentou taxa de descoloração do AM de 42,6%, superior aos sistemas com a presença dos catalisadores QT-Fe e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Para explicar os resultados, cabe recordar que o processo Fenton baseia-se na ativação do  $\text{H}_2\text{O}_2$  segundo mecanismo proposto Haber Weiss [39] para formar o radical  $\text{HO}\cdot$  [12, 40-41]:



Na presença de um substrato orgânico (AM) Eq. (3), o radical hidroxila abstrai um átomo de hidrogênio de AM e gera um radical orgânico (AM•), que posteriormente sofre uma série de transformações químicas para formar vários produtos de oxidação (intermediários). Na ausência de qualquer eliminação competitiva de HO• ou AM•, o uso de excesso de concentração de Fe<sup>2+</sup> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> deve, em princípio, converter completamente a molécula orgânica em CO<sub>2</sub>, água e sais inorgânicos. No entanto, a alta reatividade não específica do radical HO• para substratos orgânicos e inorgânicos resultam em vários processos competitivos que afetam negativamente o processo Fenton Eq (4-6):



Para melhorar a eficiência de oxidação, várias modificações da reação Fenton estão sendo realizadas e classificadas como processos tipo-Fenton ou Fenton-like [12, 41]. Assim, as esferas QT-FeCr apresentaram maior degradação do AM em todas as temperaturas avaliadas. A presença do Cr aumentou fortemente a atividade catalítica do óxido. E, combinado ao ganho catalítico proveniente da incorporação do segundo metal na estrutura do compósito híbrido, a cinética de degradação do AM foi favorecida pelo aumento da temperatura, sendo que em 80 °C a degradação do AM foi de 97,60% em apenas 15 minutos de reação.

Liao e colaboradores [42] já mencionaram o efeito antagônico conseguido em processos que se baseiam na química Fenton quando realizados em temperaturas mais elevadas. Por um lado, temperaturas mais elevadas mostram-se como parâmetros favoráveis à química Fenton, porque promovem mais facilmente tanto a formação do radical hidroxila como também conseguem valorizar a taxa de regeneração do par Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> Eq (1 e 2); por outro lado sabe-se também que valores de temperaturas próximos ou maiores que 80 °C tendem a facilitar a lixiviação metálica e ocorrência de reações paralelas em fase homogênea. Além disso, temperaturas mais elevadas, neste caso maiores ou iguais a 80 °C, levam a decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> predominantemente a H<sub>2</sub>O e O<sub>2</sub>, limitando a formação dos grupos oxidantes típicos dos processos oxidativos avançados, (HO•), disponíveis para oxidação. Esse processo pode ser visualizado pela Eq. (5) [43]. Muito embora um dos produtos formados tenha também característica radicalar, a ressonância do elétron desemparelhado entre os dois átomos de oxigênio diminui muito o poder oxidante do radical hidroperoxila (HO<sub>2</sub>•) frente ao radical

hidroxila ( $\text{HO}\cdot$ ). Assim, a condição de reação foi mantida a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  para as próximas análises, uma vez que o controle nesta temperatura não apresenta degradação da molécula orgânica.

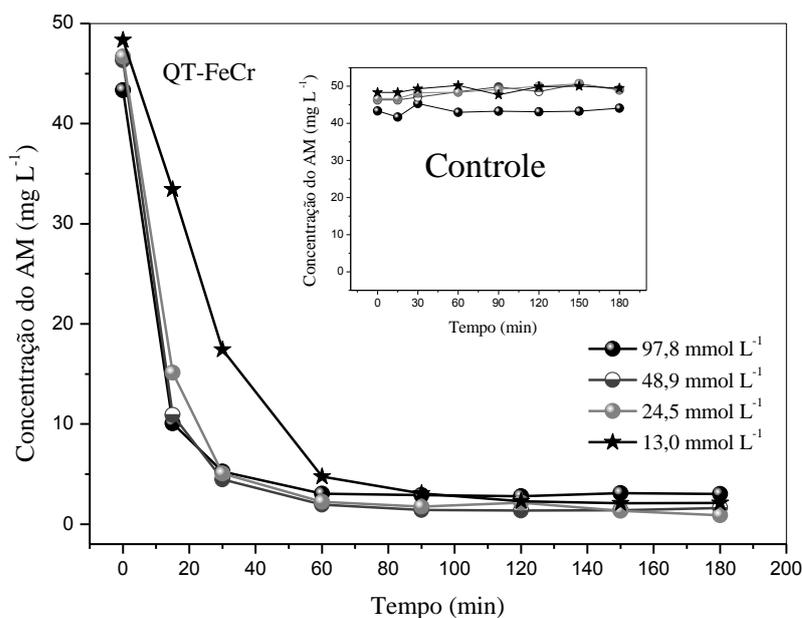
### 3.2.2 Efeito da quantidade de $\text{H}_2\text{O}_2$

O efeito da quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na degradação é um parâmetro importante, visto que geralmente, a degradação aumenta com o aumento da quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  devido a maior geração de radicais  $\text{HO}\cdot$  (Eq 1 e 2). Porém, o excesso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode não ser vantajoso devido ao efeito de eliminação de radical hidroxila em que, o  $\text{H}_2\text{O}_2$  reage com radical hidroxila resultando na produção do radical  $\text{H}_2\text{O}\cdot$  Eq. (5) ou moléculas de  $\text{O}_2$  Eq. (7) que tem menor potencial de oxidação do que o radical hidroxila [23,40].



Dessa forma, o efeito da quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na degradação do AM foi investigado e está apresentado na Fig. 8.

Figura 8 - Efeito da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $13,0$  a  $97,8\text{ mmol L}^{-1}$ ) na degradação do azul de metileno - AM ( $0,01\text{ g L}^{-1}$  QT-FeCr e controle ( $\text{H}_2\text{O}_2$  + corante e sem catalisador)/ solução de AM  $50\text{ mg L}^{-1}$ , pH  $6,0$ ; temperatura  $60\text{ }^\circ\text{C}$ .



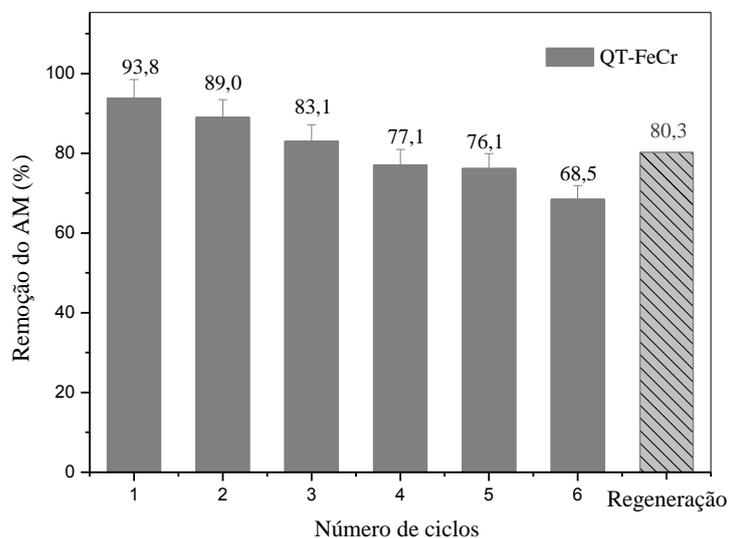
Os resultados dos testes da variação na concentração do oxidante mostraram que, em concentrações menores de  $\text{H}_2\text{O}_2$  não houve degradação do AM pelos materiais QT-Fe e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , não sendo eficientes na degradação do AM (resultados não mostrados). Já para as esferas QT-FeCr foi observado que mesmo em concentrações menores de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a degradação do corante foi praticamente a mesma em 60 minutos de reação (em média 93,6% de degradação do AM).

Segundo Soon and Hameed [44-45], a estequiometria e a *via* química para remoção de corantes sintéticos em solução aquosa ainda não são totalmente claras no processo catalítico Fenton heterogêneo [46]. Portanto, as concentrações utilizadas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  neste estudo foram menores do que a concentração de  $97,8 \text{ mmol L}^{-1}$ , pois concentrações mais elevadas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  podem reduzir a eficiência de degradação, devido a eliminação de  $\text{HO}\cdot$  [41, 47]. Isso porque ao final do estudo de temperatura foi observado que as esferas QT-FeCr ficaram quebradiças, comportamento que foi associado a alta concentração de oxidante. Nas concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de  $24,5 \text{ mmol L}^{-1}$  e de  $13,0 \text{ mmol L}^{-1}$ , as esferas mantiveram seu formato ao final de 180 minutos de reação. Com isso, a concentração de  $13,0 \text{ mmol L}^{-1}$  foi escolhida para a análise de reutilização das esferas, devido à manutenção do formato das esferas, além de garantir eficiência de degradação e minimizar o gasto com a demanda de oxidante.

### 3.2.3 Reutilização das esferas QT-FeCr

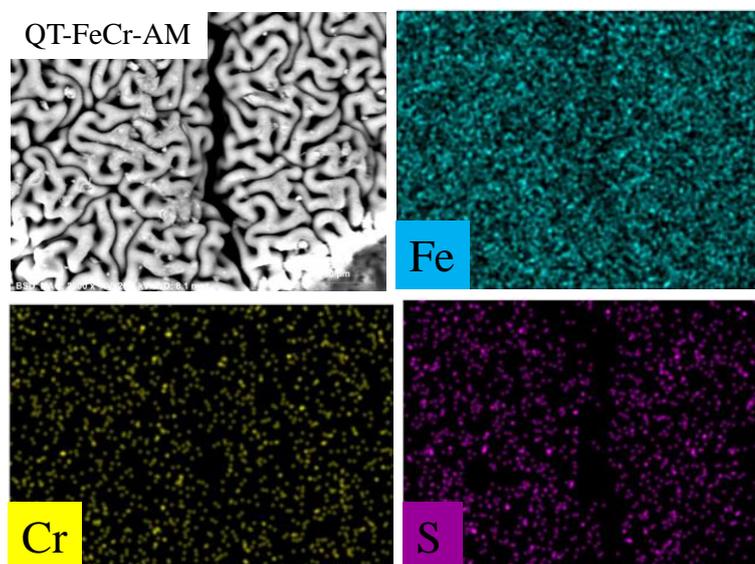
A reutilização de catalisadores é de grande importância na avaliação da viabilidade técnica e operacional para implementação de um material com propriedades catalíticas. A fim de investigar a estabilidade a longo prazo do catalisador, utilizou-se as esferas QT-FeCr em ciclos consecutivos de 60 minutos de reação (Fig. 9). As esferas de QT-FeCr apresentaram eficiência de degradação de 93,8% do AM no primeiro ciclo. No segundo ciclo reacional a taxa de remoção do AM diminuiu em 5,1%, quando submetida a uma nova recarga do corante. A atividade catalítica ligeiramente diminuída do catalisador é esperada frente a experimentos consecutivos, o que pode ser atribuído ao lixiviado do componente ativo do catalisador e/ou envenenamento do mesmo devido a intermediários formados durante a reação [23].

Figura 9 - Número de ciclos das esferas QT-FeCr na degradação do azul de metileno - AM ( $0,01 \text{ g L}^{-1}$  QT-Fe-Cr/ solução de AM  $50 \text{ mg L}^{-1}$ ; temperatura  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ; tempo de contato 60 minutos;  $13 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e a regeneração do catalisador QT-FeCr após o sexto ciclo de reutilização.



Neste estudo, ao final de cada ciclo, para investigar a possibilidade de reações homogêneas por espécies de Fe e Cr lixiviadas, foram realizadas as dosagens pelos métodos colorimétricos, após as reações. As concentrações de Fe e Cr estavam todas abaixo do limite de detecção da técnica. Portanto, a atividade catalítica diminuída após os ciclos consecutivos pode ser considerada como envenenamento dos sítios ativos do catalisador, provocado pelos intermediários produzidos durante a reação catalítica. Isso torna-se mais evidente com os resultados da análise de MEV acoplado ao EDS (Fig. 10).

Figura 10 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Sistema de energia dispersiva (EDS QT-FeCr), após a degradação do azul de metileno (30  $\mu\text{m}$ ).



A análise morfológica das esferas QT-FeCr-AM mostrou que a superfície mantém a aparência irregular e rugosa similar ao material caracterizado anteriormente à degradação do corante (Fig. 2c). Além disso, o perfil da análise elementar obtido pelo mapeamento químico mostrou a presença dos elementos Fe e Cr em toda superfície do catalisador, sem a presença de zonas escuras, que indicaria a ausência dos metais, sendo esta a primeira evidência de lixiviação de metais.

Além desses dados, os resultados do mapeamento EDS, após o sexto ciclo de reação para as esferas QT-FeCr, apresentaram um perfil tipicamente diferenciado daquele exibido na Fig. 2c. Esses materiais mostraram na cinética de descoloração, uma eficiência de remoção do AM de 68,5% no sexto ciclo de reutilização, sendo então perdida 27% da sua efetividade catalítica inicial. Conjuntamente a essa perda de atividade, as esferas foram monitoradas por EDS e em sua superfície pode ser identificado quantidades significativas de enxofre. Se for observada a estrutura do AM mostrada na Fig. 7a, o S observado incorporado ao material, possivelmente está relacionado, como previsto por Whang e colaboradores [23], há intermediários de reações que ficam fortemente adsorvidos no catalisador e acabam por formar os denominados venenos dos sítios catalíticos. A adsorção desses intermediários na superfície do catalisador também provocou a redução de aproximadamente 77% de sua área superficial (Fig. 4a), este envenenamento impede a ação do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , uma vez que os sítios ativos diminuem a cada ciclo catalítico.

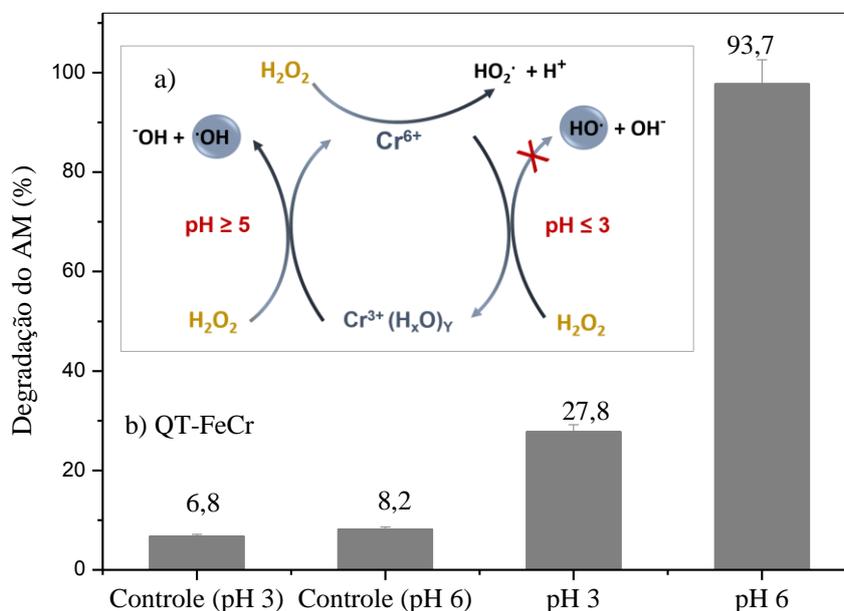
Após o sexto ciclo de remoção de AM, o material foi submetido a uma proposta de regeneração da atividade. Após o passo proposto de dessorção dos intermediários de reação, pode-se observar um incremento de 11,8% na atividade do material, obtendo-se remoção de 80,3% do AM (Fig. 9). Os resultados demonstram que o catalisador sintetizado exibe um bom desempenho de reutilização após a regeneração do catalisador.

### 3.4 Proposta de mecanismo para o catalisador QT-FeCr

O  $\text{Fe}^{2+}$  presente na estrutura do compósito QT-FeCr é extremamente importante para as reações Fenton heterogêneo, em que o mecanismo de formação dos radicais *via* decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  segue a proposta de Haber-Weiss. Trabalhos também sugerem que tanto o  $\text{Cr}^{6+}$  como  $\text{Cr}^{3+}$  podem participar de processos conhecidos como Fenton-like, atuando como doadores de elétrons para formar radicais  $\text{HO}\cdot$  [18, 20, 21, 48, 49]. Por outro lado, existe ainda a possibilidade de ganho cinético advindo da maior facilidade na transferência de elétrons durante o processo de recuperação do  $\text{Fe}^{2+}$  [19]. Neste estudo acredita-se que após remoção do  $\text{Cr}^{6+}$  aquoso, a forma reduzida ( $\text{Cr}^{3+}$ ) esteja presente em maior quantidade na superfície do catalisador QT-FeCr.

No caso do processo Fenton estar ocorrendo pelo  $\text{Cr}^{3+}$ , a forma do Cr trivalente exibe um mecanismo de reação com  $\text{H}_2\text{O}_2$  que é dependente pH (Fig. 11 a). O pH pode influenciar na formação dos intermediários reativos assim como na formação de radicais hidroxilas. Em pH abaixo de 3 o  $\text{Cr}^{3+}$  não reage com o  $\text{H}_2\text{O}_2$ , mas apresenta reatividade máxima em pH acima de 5 [21, 49]. Assim, para melhor elucidação do mecanismo de reação, foi realizado um estudo da degradação do AM pelas esferas QT-FeCr em pH 3,0 (solução do corante ajustada com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ ) e pH 6,0 (solução do corante sem ajuste de pH), o resultado está mostrado na Fig. 11b.

Figura 11 - a) Esquema do POA com base no ciclo redox Cr(III)/Cr(VI) presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (adaptado de BOKARE e colaboradores [21]. b) Efeito do pH na degradação do azul de metileno - AM ( $0,01 \text{ g L}^{-1}$  QT-FeCr e controle ( $\text{H}_2\text{O}_2$  + corante e sem catalisador)/ solução de AM  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , temperatura  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

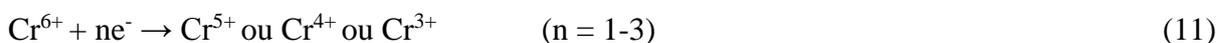


Os resultados demonstram que em pH 3,0 a degradação do AM pelo catalisador QT-FeCr reduziu 70,3% da sua atividade em relação ao pH 6,0, isso indica que a geração de radicais  $\text{HO}^\bullet$  pode ocorrer com a reação do  $\text{Cr}^{3+}$  presente na superfície do catalisador e  $\text{H}_2\text{O}_2$ . A formação de radicais hidroxilas iniciada em  $\text{pH} \geq 5$ , está de acordo com relatos da literatura em que a atividade do  $\text{Cr}^{3+}$  é totalmente inibida em pH 3 e, aumenta com o aumento de pH. A reatividade inesperada dependente do pH é atribuída à formação de espécies superficiais polinucleares altamente reativas de  $\text{Cr}^{3+}$  (Fig. 11a). Esses complexos são espécies intermediárias, formadas durante a variação da superfície induzida pelo pH. Todos estes oligômeros reagem com  $\text{H}_2\text{O}_2$  e geram  $\text{HO}^\bullet$ , o grau de oligomerização é diretamente proporcional ao aumento de pH da solução [21, 49].

A geração de radicais  $\text{HO}^\bullet$  ocorre por meio da formação de intermediários de cromo reativos como  $\text{Cr}^{4+}$  e  $\text{Cr}^{5+}$  pela oxidação de um elétron sequencial de  $\text{Cr}^{3+}$ , a uma série de reações com o  $\text{H}_2\text{O}_2$  Eq. (8-10):



Em comparação com o  $\text{Cr}^{3+}$ , a forma Cr hexavalente exibe um mecanismo de reação não dependente do pH. A geração de radicais segue uma *via* sequencial, semelhante ao sistema  $\text{Cr}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  Eq (11-13).



Usando  $\text{H}_2\text{O}_2$  como oxidante e redutor, a oxidação de  $\text{Cr}^{3+}$  para  $\text{Cr}^{6+}$  e, a subsequente regeneração, pode ocorrer facilmente com a redução direta do  $\text{Cr}^{6+}$  [ $E_0(\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_2) = +0,68 \text{ V}$ ] e [ $E_0(\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}) = +1,35 \text{ V}$ ], uma vez que cada conversão redox [ $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$  e  $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ ] é acompanhada pela formação  $\text{HO}\bullet$ .

Outro mecanismo de reação cujos resultados mostram que possivelmente acontece em paralelo, porém não na mesma extensão, é proposto com base na transferência de elétrons entre as espécies  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ . Neste segundo mecanismo, entra em cena, principalmente, os valores do potenciais redox dos metais envolvidos no material. Nele, as espécies  $\text{Cr}^{3+}$  ativam o  $\text{H}_2\text{O}_2$  formando espécies de  $\text{HOO}\bullet$ ,  $\text{O}_2\bullet^-$  e  $\text{Cr}^{2+}$  Eq (14) e (15). Assim, os íons de  $\text{Cr}^{2+}$  reduzidos podem participar da formação direta de radicais hidroxilas na reação Fenton heterogênea, apresentando-se como uma reação termodinamicamente favorável Eq (16) [50].



A presença do cromo nas esferas QT-FeCr, favorece a formação de radicais hidroxila, que explica o maior potencial em relação aos demais materiais. Além disso, a formação das espécies de  $\text{Cr}^{2+}$  podem reduzir o  $\text{Fe}^{3+}$  para produzir espécies ativas de  $\text{Fe}^{2+}$  para a reação Fenton-like ativada por ferro, Eq (17).



Novamente, a reação é termodinamicamente favorável uma vez que o potencial do  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  (0,771 V) é maior do que o potencial de redução do  $\text{Cr}^{3+}$  para  $\text{Cr}^{2+}$  (-0,408V), portanto o  $\text{Fe}^{2+}$  formado pode gerar radicais para degradação do azul de metileno. A presença do Cr nas esferas QT-Fe estaria ajudando na regeneração das espécies ativas de  $\text{Fe}^{2+}$ , que é o cátion mais ativo na reação Fenton-like [18,20] e muitas vezes a etapa limitante do processo, que pode impedir que o ciclo catalítico fique completo.

#### 4 Conclusões

A proposta de um ciclo contínuo de adsorção-catálise é bem-sucedida, uma vez que o cromo removido por adsorção em uma primeira etapa torna-se promotor no ciclo catalítico na etapa seguinte. O elemento pesado, resíduo altamente perigoso, passa a ter funcionalidade imobilizado na estrutura de um catalisador e é utilizado com grande potencial na degradação do corante azul de metileno.

As cinéticas de degradação do AM são favorecidas pelo aumento da temperatura e pela presença do Cr nas esferas (QT-FeCr). A forma reduzida ( $\text{Cr}^{3+}$ ), presente na superfície das esferas, é fundamental para o aumento da atividade catalítica do óxido de ferro. Este aumento na degradação é relacionado as reações redox  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$  em processos Fenton-like envolvendo intermediários reativos  $\text{Cr}^{4+}$  e  $\text{Cr}^{5+}$  dependentes do pH da solução. O duplo papel do  $\text{H}_2\text{O}_2$  como agente oxidante do  $\text{Cr}^{3+}$  e redutor do  $\text{Cr}^{6+}$  pode manter estável o ciclo redox  $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{6+}-\text{Cr}^{3+}$ . A formação de radicais também pode estar relacionada com a transferência de elétrons pelo acoplamento dos pares redox  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  com  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ , aos quais podem regenerar as espécies ativas de  $\text{Fe}^{2+}$  de forma mais eficiente. Este material mostra-se também estável, sem a liberação das fases ativas de Fe ou Cr, com a catálise exclusiva em fase heterogênea.

Além disso, as esferas QT-FeCr apresentam estabilidade catalítica por diversos ciclos reacionais consecutivos, mostrando-se como uma excelente alternativa, com viabilidade técnica e econômica e, sobretudo, com grande apelo ambiental à remediação sequencial de problemas reais de característica inorgânica-orgânica, o que faz da proposta uma tecnologia verde e economicamente sustentável.

**Agradecimentos:** À CAPES, FAPEMIG, CNPq, Programa de Pós-graduação em Agroquímica/UFLA e Rede Mineira de Química.

## Referências

- [1] M.R. Ghali, J.-M. Frayret, C. Ahabchane, Agent-based model of self-organized industrial symbiosis, *Journal of Cleaner Production*, 161 (2017) 452-465.
- [2] L. Fraccascia, I. Giannoccaro, V. Albino, Rethinking Resilience in Industrial Symbiosis: Conceptualization and Measurements, *Ecological Economics*, 137 (2017) 148-162.
- [3] M. Kılıç, Ç. Kırbıyık, Ö. Çepelioğullar, A.E. Pütün, Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by bio-char, a by-product of pyrolysis, *Applied Surface Science*, 283 (2013) 856-862.
- [4] D.R.S. Cruz, B.T.J. Santos, G.C. Cunha, L.P.C. Romao, Green synthesis of a magnetic hybrid adsorbent (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NOM): Removal of chromium from industrial effluent and evaluation of the catalytic potential of recovered chromium ions, *Journal of Hazardous Materials*, 334 (2017) 76-85.
- [5] M. Shahid, S. Shamshad, M. Rafiq, S. Khalid, I. Bibi, N.K. Niazi, C. Dumat, M.I. Rashid, Chromium speciation, bioavailability, uptake, toxicity and detoxification in soil-plant system: A review, *Chemosphere*, 178 (2017) 513-533.
- [6] G.D. Cunha, J.A. Peixoto, D.R. de Souza, L.P.C. Romao, Z.S. Macedo, Recycling of chromium wastes from the tanning industry to produce ceramic nanopigments, *Green Chemistry*, 18 (2016) 5342-5356.
- [7] M. Stratakis, H. Garcia, Catalysis by Supported Gold Nanoparticles: Beyond Aerobic Oxidative Processes, *Chemical Reviews*, 112 (2012) 4469-4506.
- [8] P.K. Sahu, P.K. Sahu, S.K. Gupta, D.D. Agarwal, Chitosan: An Efficient, Reusable, and Biodegradable Catalyst for Green Synthesis of Heterocycles, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53 (2014) 2085-2091.
- [9] I. Bauer, H.J. Knolker, Iron Catalysis in Organic Synthesis, *Chemical Reviews*, 115 (2015) 3170-3387.
- [10] J.P. Vareda, A.J.M. Valente, L. Duraes, Heavy metals in Iberian soils: Removal by current adsorbents/amendments and prospective for aerogels, *Advances in Colloid and Interface Science*, 237 (2016) 28-42.

- [11] C.F. Carolin, P.S. Kumar, A. Saravanan, G.J. Joshiba, M. Naushad, Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5 (2017) 2782-2799.
- [12] S.R. Pouran, A.A.A. Raman, W. Daud, Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions, *Journal of Cleaner Production*, 64 (2014) 24-35.
- [13] L.C.R. Esteves, T.R.O. Oliveira, E.C. Souza, C.A. Bomfeti, A.M. Goncalves, L.C.A. Oliveira, F. Barbosa, M.C. Pereira, J.L. Rodrigues, A fast and environment-friendly method for determination of chemical oxygen demand by using the heterogeneous Fenton-like process ( $H_2O_2/Fe_{3-x}Co_xO_4$  nanoparticles) as an oxidant, *Talanta*, 135 (2015) 75-80.
- [14] P.L. dos Santos, I.R. Guimaraes, A.M. Mesquita, M.C. Guerreiro, Copper-doped akaganeite: Application in catalytic Cupro-Fenton reactions for oxidation of methylene blue, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 424 (2016) 194-202.
- [15] A. Gogoi, M. Navgire, K.C. Sarma, P. Gogoi,  $Fe_3O_4-CeO_2$  metal oxide nanocomposite as a Fenton-like heterogeneous catalyst for degradation of catechol, *Chemical Engineering Journal*, 311 (2017) 153-162.
- [16] J. Laine, J. Brito, F. Severino, G. Castro, P. Tacconi, S. Yunes, J. Cruz, SURFACE COPPER ENRICHMENT BY REDUCTION OF COPPER CHROMITE CATALYST EMPLOYED FOR CARBON-MONOXIDE OXIDATION, *Catalysis Letters*, 5 (1990) 45-54.
- [17] A. Wang, X.Y. Liu, C.-Y. Mou, T. Zhang, Understanding the synergistic effects of gold bimetallic catalysts, *Journal of Catalysis*, 308 (2013) 258-271.
- [18] F. Magalhaes, M.C. Pereira, S.E.C. Botrel, J.D. Fabris, W.A. Macedo, R. Mendonca, R.M. Lago, L.C.A. Oliveira, Cr-containing magnetites  $Fe_{3-x}Cr_xO_4$ : The role of  $Cr^{3+}$  and  $Fe^{2+}$  on the stability and reactivity towards  $H_2O_2$  reactions, *Applied Catalysis a-General*, 332 (2007) 115-123.
- [19] X. Liang, Y. Zhong, H. He, P. Yuan, J. Zhu, S. Zhu, Z. Jiang, The application of chromium substituted magnetite as heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of aqueous cationic and anionic dyes, *Chemical Engineering Journal*, 191 (2012) 177-184.
- [20] Y.H. Zhong, X.L. Liang, Z.S. He, W. Tan, J.X. Zhu, P. Yuan, R.L. Zhu, H.P. He, The constraints of transition metal substitutions (Ti, Cr, Mn, Co and Ni) in magnetite on its catalytic

activity in heterogeneous Fenton and UV/Fenton reaction: From the perspective of hydroxyl radical generation, *Applied Catalysis B-Environmental*, 150 (2014) 612-618.

[21] A.D. Bokare, W. Choi, Review of iron-free Fenton-like systems for activating H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in advanced oxidation processes, *Journal of Hazardous Materials*, 275 (2014) 121-135.

[22] W.R.P. Barros, J.R. Steter, M.R.V. Lanza, A.C. Tavares, Catalytic activity of Fe<sub>3-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>4</sub> (0 ≤ x ≤ 0.25) nanoparticles for the degradation of Amaranth food dye by heterogeneous electro-Fenton process, *Applied Catalysis B-Environmental*, 180 (2016) 434-441.

[23] J. Wang, C. Liu, J.S. Li, R. Luo, X.R. Hu, X.Y. Sun, J.Y. Shen, W.Q. Han, L.J. Wang, In-situ incorporation of iron-copper bimetallic particles in electrospun carbon nanofibers as an efficient Fenton catalyst, *Applied Catalysis B-Environmental*, 207 (2017) 316-325.

[24] P.M.B. Chagas, J.A. Torres, M.C. Silva, A.D. Correa, Immobilized soybean hull peroxidase for the oxidation of phenolic compounds in coffee processing wastewater, *International Journal of Biological Macromolecules*, 81 (2015) 568-575.

[25] AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard methods for the examination of water and waste water. 23th ed. Washington, 2000.

[26] M. Cornell, U. Schwertmann, The iron oxides: structure, properties, reactions, in: *Occurrences And Uses*, 2. ed., Wiley-Vch, Weinheim, 2003.

[27] ABNT, NBR 13934 Água – Determinação de ferro – método colorimétrico de ortofenantrolina, Rio de Janeiro – RJ, 1997.

[28] R.A. Sheldon, M. Wallau, I. Arends, U. Schuchardt, Heterogeneous catalysts for liquid-phase oxidations: Philosophers' stones or Trojan horses?, *Accounts of Chemical Research*, 31 (1998) 485-493.

[29] P.M.B. Chagas, L. B. Carvalho, I.R. Guimarães, A. A. Caetano, A.D. Correa, Óxido nanoestruturado estabilizado por quitosana: compósito híbrido como adsorvente para a remoção de cromo(VI) , (2017) (para publicação).

[30] K.S.K. Reddy, A. Al Shoaibi, C. Srinivasakannan, A comparison of microstructure and adsorption characteristics of activated carbons by CO<sub>2</sub> and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation from date palm pits, *New Carbon Materials* 27 (2012) 344-351.

- [31] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry* 87 (2015) 1051-1069.
- [32] G. Ren, L. Yang, Z.Y. Zhang, B.H. Zhong, X.S. Yang, X.L. Wang, A new green synthesis of porous magnetite nanoparticles from waste ferrous sulfate by solid-phase reduction reaction, *Journal of Alloys and Compounds* 710 (2017) 875-879.
- [33] X.P. Wei, H.H. Wu, F. Sun, Magnetite/Fe-Al-montmorillonite as a Fenton catalyst with efficient degradation of phenol, *Journal of Colloid and Interface Science* 504 (2017) 611-619.
- [34] J.H. Zhang, C.H. Zhang, G.L. Wei, Y. Li, X.L. Liang, W. Chu, H.P. He, D.Y. Huang, J.X. Zhu, R.L. Zhu, Reduction removal of hexavalent chromium by zinc-substituted magnetite coupled with aqueous Fe(II) at neutral pH value, *Journal of Colloid and Interface Science* 500 (2017) 20-29.
- [35] H. Beheshti, M. Irani, L. Hosseini, A. Rahimi, M. Aliabadi, Removal of Cr (VI) from aqueous solutions using chitosan/MWCNT/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite nanofibers-batch and column studies, *Chemical Engineering Journal*, 284 (2016) 557-564.
- [36] X.H. Wang, Y.M. Du, L.H. Fan, H. Liu, Y. Hu, Chitosan-metal complexes as antimicrobial agent: Synthesis, characterization and structure-activity study, *Polymer Bulletin*, 55 (2005) 105-113.
- [37] Z.H. Yu, X.D. Zhang, Y.M. Huang, Magnetic Chitosan-Iron(III) Hydrogel as a Fast and Reusable Adsorbent for Chromium(VI) Removal, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52 (2013) 11956-11966.
- [38] V. Rizzi, P. Fini, F. Fanelli, T. Placido, P. Semeraro, T. Sibillano, A. Fraix, S. Sortino, A. Agostiano, C. Giannini, P. Cosma, Molecular interactions, characterization and photoactivity of Chlorophyll a/chitosan/2-HP-beta-cyclodextrin composite films as functional and active surfaces for ROS production, *Food Hydrocolloids*, 58 (2016) 98-112.
- [39] Haber, F., Weiss, J., 1934. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *Proc. Royal Soc. Lond. Ser. A*, 332 e 351.
- [40] O. Acisli, A. Khataee, S. Karaca, A. Karimi, E. Dogan, Combination of ultrasonic and Fenton processes in the presence of magnetite nanostructures prepared by high energy planetary ball mill, *Ultrasonics Sonochemistry*, 34 (2017) 754-762.

- [41] K.Y. Li, Y.Q. Zhao, M.J. Janik, C.S. Song, X.W. Guo, Facile preparation of magnetic mesoporous Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C/Cu composites as high performance Fenton-like catalysts, *Applied Surface Science*, 396 (2017) 1383-1392.
- [42] Q. Liao, J. Sun, L. Gao, Degradation of phenol by heterogeneous Fenton reaction using multi-walled carbon nanotube supported Fe(2)O(3) Catalysts, *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 345 (2009) 95-100.
- [43] J.A. Melero, G. Calleja, F. Martinez, R. Molina, M.I. Pariente, Nanocomposite Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SBA-15: An efficient and stable catalyst for the catalytic wet peroxidation of phenolic aqueous solutions, *Chemical Engineering Journal*, 131 (2007) 245-256.
- [44] A.N. Soon, B.H. Hameed, Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process, *Desalination*, 269 (2011) 1-16.
- [45] A.N. Soon, B.H. Hameed, Degradation of Acid Blue 29 in visible light radiation using iron modified mesoporous silica as heterogeneous Photo-Fenton catalyst, *Applied Catalysis a-General*, 450 (2013) 96-105.
- [46] A.M. Mesquita, I.R. Guimaraes, G.M.M. de Castro, M.A. Goncalves, T.C. Ramalho, M.C. Guerreiro, Boron as a promoter in the goethite (alpha-FeOOH) phase: Organic compound degradation by Fenton reaction, *Applied Catalysis B-Environmental*, 192 (2016) 286-295.
- [47] L.J. Xu, J.L. Wang, Magnetic Nanoscaled Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub> Composite as an Efficient Fenton-Like Heterogeneous Catalyst for Degradation of 4-Chlorophenol, *Environmental Science & Technology*, 46 (2012) 10145-10153.
- [48] A.D. Bokare, W.Y. Choi, Chromate-Induced Activation of Hydrogen Peroxide for Oxidative Degradation of Aqueous Organic Pollutants, *Environmental Science & Technology*, 44 (2010) 7232-7237.
- [49] A.D. Bokare, W. Choi, Advanced Oxidation Process Based on the Cr(III)/Cr(VI) Redox Cycle, *Environmental Science & Technology*, 45 (2011) 9332-9338.
- [50] G.L. Wei, X.L. Liang, Z.S. He, Y.S. Liao, Z.Y. Xie, P. Liu, S.C. Ji, H.P. He, D.Q. Li, J. Zhang, Heterogeneous activation of Oxone by substituted magnetites Fe<sub>3</sub>-xM<sub>x</sub>O<sub>4</sub> (Cr, Mn, Co, Ni) for degradation of Acid Orange II at neutral pH, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 398 (2015) 86-94.