



JOÃO CARLOS SOUZA DIAS SILVA

**SÍNTESE DE ÓXIDOS DE FERRO MODIFICADOS E
APLICADOS NA REMEDIAÇÃO DE CR (VI)**

LAVRAS – MG

2020

JOÃO CARLOS SOUZA DIAS SILVA

**SÍNTESE DE ÓXIDOS DE FERRO MODIFICADOS E
APLICADOS NA REMEDIAÇÃO DE CR (VI)**

Monografia apresentada à Universidade Federal de
Lavras, como parte das exigências do Curso de
Química, para a obtenção do título de Licenciado.

Profª. Dra. Iara do Rosário Guimarães Carvalho
Orientadora

LAVRAS – MG
2020

JOÃO CARLOS SOUZA DIAS SILVA

**SÍNTESE DE ÓXIDOS DE FERRO MODIFICADOS E
APLICADOS NA REMEDIAÇÃO DE CR (VI)**

**SYNTHESIS OF IRON OXIDES MODIFIED AND APPLIED IN
THE REMEDIATION OF CR (VI)**

Monografia apresentada à Universidade Federal de
Lavras, como parte das exigências do Curso de
Química, para a obtenção do título de Licenciado.

Aprovado em 26 de agosto 2020

Dr. Jonas Leal Neto — UFLA

Me. Aline Aparecida Caetano — UFLA

Profa. Dra. Iara do Rosário Guimarães Carvalho

Orientadora

LAVRAS – MG

2020

*A minha mãe, Abigail e a minha família, por todo
carinho e amor incondicional.*

Dedico

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a minha mãe Abigail, in memoriam, por todos os ensinamentos adquiridos através de sua sabedoria.

A Universidade Federal de Lavras, ao departamento de Química pela infraestrutura e oportunidades oferecidas durante essa caminhada.

A todos as professoras e professores que auxiliaram no conhecimento que construí ao longo dos anos.

A minha orientadora Iara, por incitar a minha curiosidade em conhecer a natureza que nos cerca e por auxiliar nos meus estudos compartilhando seus saberes.

Aos meus irmãos, Fernanda e Filipe, por terem me ajudado e apoiado durante todos esses anos.

A minha amiga Pricila e meu amigo André por toda pré-disposição em me auxiliar nos experimentos compartilhando seus saberes.

A todos os demais amigos que de certa forma contribuíram nessa caminhada árdua, incitando ainda mais a minha força de vontade e dedicação.

Ao programa PIBIC pelo apoio financeiro das pesquisas.

A minha namorada, Érika, e minha filha, Heloísa, por todo respeito, apoio, companheirismo, paciência e compreensão das minhas ausências devido ao tempo dedicado aos estudos.

Grato!

“A ciência atua na fronteira entre o conhecimento e a ignorância sem medo de admitir que não sabemos. Não há nenhuma vergonha nisso. A única vergonha é fingir que temos todas as respostas.”

Neil DeGrasse Tyson

Resumo

Os óxidos de ferro vêm sendo bastante estudados devido as suas propriedades químicas e físicas, principalmente a goethita por possuir uma reatividade química alta associada a uma capacidade de adsorção elevada. A incorporação de metais na estrutura da goethita tem um papel importante, pois altera as propriedades físicas e químicas do óxido tornando-o mais eficiente na adsorção. Além disso, a incorporação de polímeros pode também auxiliar na estabilidade dos óxidos de ferro. O cromo é metal tóxico que pode ser encontrado de forma natural em rochas, solos e águas ou devido a atividades industriais. O cromo possui diversas espécies, porém as mais comuns são o cromo trivalente que é um micronutriente essencial para o organismo humano, entretanto em doses altas pode ser prejudicial à saúde, além disso o cromo hexavalente que apresenta uma toxicidade elevada, sendo considerada uma espécie carcinogênica e mutagênica. Diante disso, o objetivo desse trabalho é a síntese de óxido de ferro nanoestruturado modificado com cobalto e com o polímero polietilenoglicol (PEG) para a adsorção de cromo hexavalente. Foram sintetizados óxidos de ferro na fase goethita pura e goethitas dopada com 10% de cobalto em relação a massa de ferro e com a adição de 10% em relação a massa de ferro e cobalto do agente polimérico polietilenoglicol (PEG). Em seguida foram realizados testes de cinética de adsorção, sendo avaliado alguns parâmetros como pH, o efeito da dosagem de adsorvente e a isoterma de adsorção. Os resultados obtidos na cinética mostraram que o equilíbrio foi alcançado em aproximadamente 60 min de contato, em que o material dopado com cobalto apresentou uma eficiência maior do que os outros materiais, tendo uma capacidade de adsorção (q_e) de aproximadamente 4,56 mg g⁻¹ e o material puro apresentou um q_e de 2,678 mg g⁻¹. Os resultados do efeito do pH mostraram que em meio ácido os materiais apresentaram um desempenho melhor do que meio básico. Quanto a dose de adsorvente, a maior capacidade de remoção do cromo, foi obtida em menores massa do adsorvente. Diante desses resultados pode-se considerar que a incorporação do metal na estrutura da goethita aumentou a capacidade adsortiva do óxido, supomos que devido ao aumento da área de superfície e volume do poro em que os parâmetros de pH e a dosagem do adsorvente são importantes para a remoção do cromo.

Palavras-chaves: Goethita. Cromo. Adsorção

Sumario

1. INTRODUÇÃO.....	8
2. REFERENCIAL TEÓRICO.....	10
2.1 CROMO	10
2.2 ADSORÇÃO	13
2.3 ÓXIDOS DE FERRO	14
2.4 GOETHITA.....	15
2.5 ÓXIDOS DOPADOS	17
2.6 POLÍMEROS E ÓXIDOS DE FERRO MICRO-NANOESTRUTURADOS.....	17
3. METODOLOGIA.....	19
3.1 PREPARAÇÃO DOS ÓXIDOS DE FERRO	19
3.1.1 GOETHITA PURA.....	19
3.1.2 GOETHITA DOPADA COM COBALTO	19
3.1.3 GOETHITA COM O PEG ₂₀₀₀₀	19
3.1.4 GOETHITA DOPADA COM COBALTO E COM A INSERÇÃO DO PEG ₂₀₀₀₀	20
3.2 TESTES DE REMOÇÃO DO CROMO HEXAVALENTE	20
3.2.1 CINÉTICA DE REMOÇÃO DE CR (VI)	20
3.2.2 ANÁLISE DE PH	21
3.2.3 ANÁLISE DE MASSA DE ADSORVENTE	21
3.2.4 ISOTERMA DE REMOÇÃO DO CR (VI)	22
4. RESULTADOS	23
4.1 TESTES CATALÍTICOS	23
4.1.1 CINÉTICA.....	23
4.1.2 EFEITO DO PH	28
4.1.3 EFEITO DA MASSA DE ADSORVENTE	31
4.1.4 ISOTERMA DE ADSORÇÃO	33
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	36
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	37

1. INTRODUÇÃO

Com o aumento da industrialização e do crescimento populacional, houve mais críticas com a questão da contaminação do meio ambiente. Dentre os contaminantes, os metais tóxicos vêm poluindo as águas e os solos de forma crescente e agressiva, tornando-se contaminantes bastante perigosos e preocupantes. A atuação humana na geração desses metais ocorre com as atividades industriais que tem ocasionado problemas alarmantes na sociedade, ainda mais com possíveis efeitos crônicos que causam a saúde humana.

O cromo é um metal que vem sendo utilizado industrialmente desde a sua descoberta. As atividades mais comuns estão relacionadas a mineração, indústrias de cromagem e de curtimento de couro. A alta aplicação deste elemento gera diversos problemas ambientais devido à grande quantidade de resíduos que são depositados em aterros e efluentes. Desta forma, concentrações significativas de cromo são detectadas nos solos e ambientes aquáticos devido as atividades antropológicas, ocasionando problemas na saúde humana devido a contaminação de águas e alimentos que são consumidos, por isso, a legislação brasileira impôs regras severas às industriais (FREITAS; MELNIKOV, 2006; VAIOPOULOU; GIKAS, 2020). Portanto torna-se de suma importância métodos que possam auxiliar na recuperação e/ou remoção de resíduos e efluentes industriais contendo este elemento.

Os óxidos de ferro apresentam diversas propriedades como magnéticas, elétricas, morfológicas e físico-químicas que os tornam importantes nos campos envolvendo adsorção e catálise. Esses materiais vêm sendo utilizados em diversos processos industriais devido a sua eficiência, abundância e baixo custo (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013; XING; GRAHAM; YU, 2020). A goethita (α -FeOOH) é a fase de óxidos de ferro mais comum e abundante, encontrada em diversos solos, sedimentos marinhos e em depósitos de minérios (Khan et al., 2019). Uma característica importante da goethita é a sua elevada reatividade química. Pois, ela possui uma estrutura pouco compacta e com canais abertos tornando-a um material com alta capacidade de adsorção e fixação de íons em soluções. A incorporação de espécies metálicas na estrutura cristalina da goethita possui um grande interesse devido às diversas aplicações ambientais (GUIMARÃES, 2011).

Diante disso, a inserção de metais na estrutura dos óxidos de ferro, especificamente na goethita, altera suas propriedades físicas e sua reatividade química. As mudanças ocorridas nessas propriedades podem ter um impacto significativo na capacidade adsorviva nos solos devido a sua abundância natural. Assim, os focos nas propriedades da goethita dopada com

cátions metálicos podem ser de extrema importância do ponto de vista ambiental (KHAN *et al.*, 2019). Além da dopagem, a incorporação de polímeros durante a síntese dos óxidos pode proporcionar mais funcionalidade, estabilidade, aumento da área superficial que pode elevar a capacidade de adsorção destes materiais (RAJAN; SHARMA; SAHU, 2020).

Portanto a proposta deste estudo foi realizar a síntese de óxidos de ferro, mais especificamente a goethita parcialmente substituídas por cobalto e ainda estabilizada com polímero polietilenoglicol (PEG). Os materiais foram testados na remoção de cromo aquoso.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 CROMO

Uma das maiores preocupações com o meio ambiente está associada a geração de resíduos e efluentes contendo metais tóxicos como o cromo. O surgimento do cromo no ambiente é resultado da mineração do minério de cromita, produção de aço inoxidável, pigmentos, o curtimento de couro e o refino de petróleo. Ele também está presente em solos, águas, rochas, na flora e em gases vulcânicos (GOMEZ; CALLAO, 2006; WU *et al.*, 2007).

Entretanto, o maior impacto no ambiente é devido a projetos de mineração. O cromo afeta o solo, o ar e a água nos sítios de mineração através da drenagem ácida, erosão de solos e resíduos de minas e lixiviação de contaminantes. O cromo entra no ecossistema pelas atividades antropogênicas como descartes industriais sem tratamento, corantes e pigmentos, preservação de madeiras e resíduos refratários de células solares (NAYAK *et al.*, 2020).

Um exemplo é o vale de Sukinda, uma das cidades indianas que mais sofre com a degradação ambiental, problema transcorrido da mineração de cromita. Nos trabalhos de Nayak *et al.* (2020), foram detectadas altas concentrações de cromo que estão representadas no Quadro 1. Nota-se que em quase todos os componentes as concentrações de cromo estavam acima do limite máximo permitido.

Quadro 1 – Concentrações de cromo e seus limites de permissão no vale de Sukinda
(continua).

Quadro 1 – Concentrações de cromo e seus limites de permissão no vale de Sukinda (continua).

Componentes	Limite máximo de Cr permitido	Concentração observada no vale	Unidade
Ar	100 na forma de Cr e 10 na forma insolúvel	130	$\mu\text{g.m}^{-3}$
Poeira (zona de trabalho)	120	20000	$\mu\text{g.m}^{-3}$
Local de trabalho	10	52 – 187	$\mu\text{g.m}^{-3}$
Água fresca	0,0001 - 0.05	5 – 11	mg L^{-1}
Água subterrânea	< 0.001	0.023 – 1.35	mg L^{-1}
Água da superfície	0.001 – 0.01	0.012 – 3.4	mg L^{-1}

Quadro 1– Concentrações de cromo e seus limites de permissão no vale de Sukinda (conclusão).

Sedimentos na água do rio	200	30 – 104	mg L ⁻¹
Solo	10 – 50	47	mg.kg ⁻¹
Segmentos de solo de arrozais	350	6 – 190	mg.kg ⁻¹
Arrozais	1	0.001 – 142	mg.kg ⁻¹
Peixes	0.15	3 – 37.93	mg.kg ⁻¹
Leite	0.01	< 0.001 – 0.69	mg.kg ⁻¹
Frutas e vegetais	2.3	5 – 28	mg.kg ⁻¹

Fonte: Nayak et al. (2020)

No ambiente, o cromo pode sofrer alterações químicas que podem gerar espécies químicas mais tóxicas do que o próprio íon isolado, essas toxicidades dependem do estado de oxidação e da forma química (VALE *et al.*, 2011).

Diante disso, o cromo pode surgir em várias espécies químicas devido ao seu processamento, como o cromo metálico, o cromo trivalente e o cromo hexavalente. O cromo metálico (Cromo 0) é encontrado em ligas, como aço inoxidável e também em objetos cromados. É um aditivo muito eficiente que concede a materiais novas propriedades, resistência a desgaste, corrosão e a temperatura, além de fornecer força, cor e dureza (GOMEZ; CALLAO, 2006). Cromo trivalente (Cromo III) é encontrado em águas naturais na forma hidrolisada $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{OH}_2^+$. É um micronutriente essencial ao corpo humano, e ao combinar com várias enzimas pode produzir açúcar, proteína e gordura. Também é utilizado na área industrial na forma de produtos comerciais como corantes, pigmentos e sais de tinta para curtimento de couro (GOMEZ; CALLAO, 2006). O cromo hexavalente (cromo VI) é

majoritariamente encontrado na forma de cromato (CrO_4^{2-}), mas também pode ser encontrado como cromato de hidrogênio ($HCrO_4^-$) ou dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$) dependendo do pH e da concentração do meio. Além disso, é usado em diversos processamentos industriais (GOMEZ; CALLAO, 2006; OU *et al.*, 2020).

Dentre as espécies relatadas, o cromo (VI) é classificado como tóxico e perigoso para a saúde devido as propriedades carcinogênicas e mutagênicas, sendo que a concentração máxima permitida em águas destinadas ao consumo é de $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ (TOLEDO; PESSOA; FONTES, 2013).

Em meio básico temos a predominância do cromo na forma de cromato e em meio extremamente ácido com valores de pH menores que 1, predomina-se o ácido crômico (H_2CrO_4). Nas faixas de pH entre 2 e 6, temos majoritariamente o cromo nas espécies cromato de hidrogênio e dicromato (TOLEDO; PESSOA; FONTES, 2013).

Quando o ambiente subterrâneo está contaminado por cromato, é necessário realizar processos para que seja removido ou reduzido a Cr (III), devido a sua menor toxicidade (OU *et al.*, 2020).

Portanto, a remediação de locais contaminados por cromo é essencial para impedir a migração da área de contaminação e, conseqüentemente, o aumento dessa área contaminada comprometendo ainda mais o ecossistema (OU *et al.*, 2020). Com base nisso, o uso de cromo nas indústrias tem sido objeto de intenso estudo, devido a sua circulação e de suas emissões na atmosfera, assim como de seu transporte e transformação (FREITAS; MELNIKOV, 2006) e um dos métodos mais eficazes para a remoção de cromo, é o processo de adsorção.

2.2 ADSORÇÃO

A adsorção é um processo o qual certo sólido tem a capacidade de concentrar na sua superfície determinadas substâncias como fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos. Os componentes adsorvidos concentram-se sobre a superfície externa, ou seja, quanto maior for esta superfície externa, mais favorável será a adsorção. Devido a isso, geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

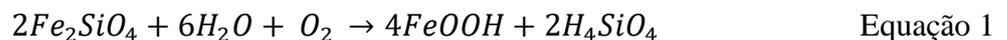
A adsorção depende de vários fatores como a área superficial, as propriedades do adsorvente e do adsorvato, a temperatura do sistema e o pH do meio. Área superficial, tamanho do poro, densidade e grupos funcionais presente na superfície são características do

adsorvente. Já a polaridade, tamanho da molécula, solubilidade e acidez ou basicidade são dependências da natureza do adsorvato (NASCIMENTO et al., 2014).

Além disso, o aumento da área superficial específica amplifica o processo de adsorção. Com a diminuição das partículas, a área superficial específica será maior e, com isso, a remoção do adsorvato poderá ser maior. Partículas maiores possuem uma maior resistência difusional ao transporte de massa e grande parte da superfície interna da partícula não poderá ser utilizada para a adsorção (SEKAR; SAKTHI; RENGARAJ, 2004). Com isso, diversos materiais estão sendo utilizados em processos de adsorção, dentre eles, os óxidos de ferro vêm sendo estudados e usados para a remoção de cromo por adsorção.

2.3 ÓXIDOS DE FERRO

Os nove elementos químicos mais abundantes na litosfera são o oxigênio, silício, alumínio, ferro, cálcio, sódio, potássio, magnésio e titânio. Dentre esses, apenas o ferro e o oxigênio têm seus estados de oxidação alterados devido a variação do potencial de oxidação no ambiente. Essas alterações desses elementos podem ser explicadas por reações de oxidação-redução nas quais são formados os óxidos de ferro hidratados e anidros. Um exemplo de reação redox causada pelo intemperismo é (YAPP, 2001):



A equação mostra dois pontos importantes: (a) as interações entre a água e rocha fazem parte da formação de óxidos de ferro e (b) a maior parte dos óxidos de ferro se formam em ambientes superficiais ou próximos da superfície (YAPP 2001).

Na crosta terrestre o elemento ferro é um dos mais predominantes, sendo 30% da massa total do planeta. A forma ferrosa é mais predominante, mas essa forma não se mantém na superfície, pois é oxidada (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003). Com isso, os principais minérios de ferros de ocorrência natural são hematita, goethita e magnetita. A maioria dos óxidos e oxihidroxidos de ferro são cristalinos. O ordenamento da estrutura e o tamanho do cristal são variáveis e dependem das condições em que os cristais foram formados (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

As diferentes características físico-químicas desses óxidos os tornam mais ou menos favoráveis para reações oxidativas e em processos de adsorção. A área superficial, tamanho do poro, volume do poro e estrutura cristalina são os principais efeitos na atividade dos óxidos (POURAN; RAMAN; DAUD, 2014).

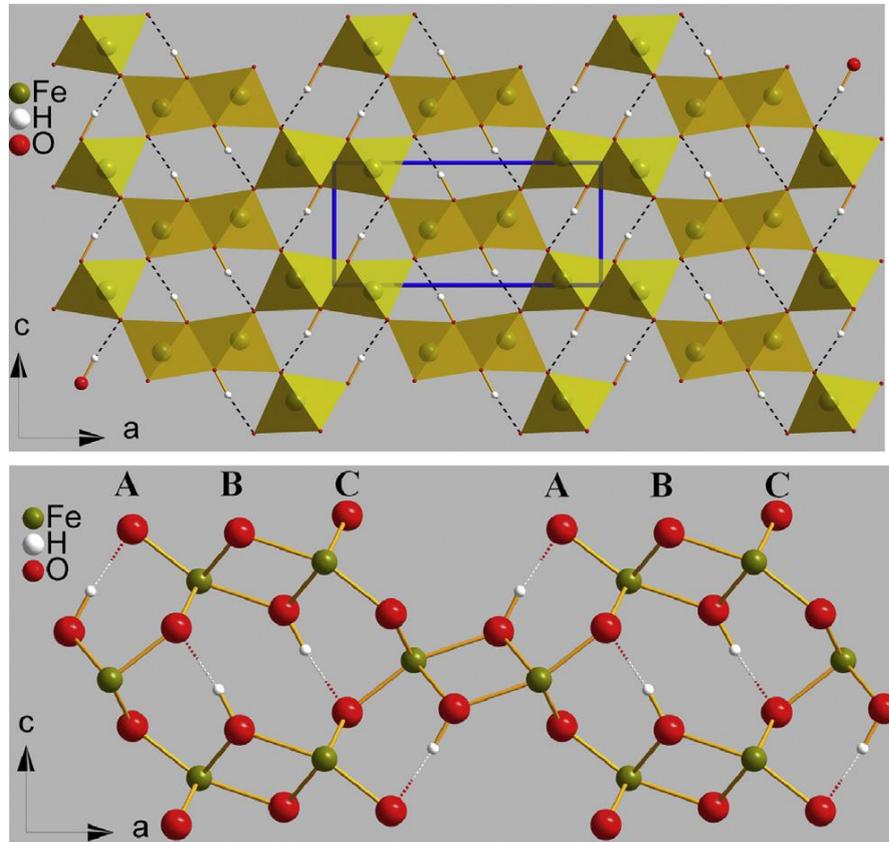
2.4 GOETHITA

A goethita é um óxido dos grupos oxihidroxidos com a forma α -FeOOH, e uma das fases mais comuns e reativas encontrada em diversos solos e rochas (GHOSE et al., 2010). Possui uma forma ortorrômbica com cada íon Fe^{3+} coordenado com três íons O^{2-} e três íons OH^- , formando octaedros (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003; OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013). A energia livre de Gibbs para a formação da goethita é de $\Delta G = -492,1$ kJ/mol, o potencial padrão de redução é $E_0 = 0,71$ V e sua densidade é de $4,37$ g/cm³ (VODYANITSKII, 2010). É um dos óxidos mais termodinamicamente estáveis na temperatura ambiente, opera em uma ampla faixa de pH, tem um custo relativamente baixo e é ambientalmente seguro (LIU; CHEN; FROST, 2014; POURAN; RAMAN; DAUD, 2014).

A goethita formada pelo intemperismo possui estrutura pouco cristalina e é rica em deformações e impurezas, gerando uma superfície ativa. Além disso, apresenta partículas do tamanho de nanômetros de largura e microns de comprimento tanto para a formação natural quanto para a síntese de forma análoga em laboratório. Com tais tamanhos, a goethita possui área superficial que pode variar de 10 a 132 m² g⁻¹ dependendo das condições ambientais e sintéticas. (LIU; CHEN; FROST, 2014).

De acordo com Liu, Chen e Frost (2014), na estrutura da goethita há presença de grupos funcionais que vêm sendo investigados. Além desses grupos, a goethita possui uma estrutura superficial complicada, especialmente em relação a distribuição de água/grupo hidroxila adsorvida. A estequiometria da interface proposta é $(\text{H}_2\text{O}) - (\text{H}_2\text{O}) - \text{OH}_2 - \text{OH} - \text{Fe} - \text{O} - \text{O} - \text{Fe} - \text{R}$ (R sendo uma molécula de água), que indica a presença de duas camadas de água adsorvida e dois terminais hidroxila, um radical hidroxila e um grupo água. A estrutura da goethita pode ser observada na Figura 1. As moléculas interfaciais possuem configurações altamente específicas na superfície da goethita. Essas propriedades físico-químicas conferem à goethita um grande potencial como adsorvente devido a sua larga área superficial e sítios superficiais ativos.

Figura 1: Estrutura (010) da goethita (Figura A) e (Figura B) modelo de bola e palito (A linha azul representa as células unitárias e as linhas tracejadas representam as ligações de hidrogênio).



Fonte: Liu, Chen e Frost (2014)

Além disso, o modo de síntese dos óxidos e da própria goethita pode ser muito favorável para melhorar essas propriedades e, conseqüentemente, a sua capacidade adsortiva. Segundo Campos *et al.* (2015) dependendo do modo de síntese dos óxidos o tamanho dessas partículas varia de 1 a 100 nm (escala nanométrica), e apresentam propriedades controláveis e específicas diferentes daquelas na escala macroscópica. A mudança nas propriedades se deve a dois principais fatores: (i) efeitos na superfície ou efeito na diminuição do tamanho (partículas menores possuem uma maior proporção de átomos na superfície); (ii) pela modificação quântica de confinamento na estrutura eletrônica.

Sabe-se que a razão entre o número de átomos na superfície e o número de átomos maciços aumenta significativamente com a redução do tamanho da partícula. Como os átomos na superfície possuem menos coordenação em relação aos átomos maciços, materiais

nanoestruturados possuem diferentes propriedades físicas, químicas, óticas, mecânicas e elétricas (CAMPOS *et al.*, 2015).

Portanto, a sua abundância e suas propriedades físico-químicas especiais têm atraído muitos estudos sobre a estrutura, superfície, propriedades que possam melhorar a capacidade de adsorção da goethita (LIU; CHEN; FROST, 2014).

2.5 ÓXIDOS DOPADOS

Nas últimas décadas, grandes estudos têm sido feitos para entender o efeito do uso de metais de transições (Co, Ni e Mn e outros) para substituir parcialmente o ferro nos óxidos. A dopagem é uma estratégia comum para melhorar as propriedades dos óxidos e oxihidroxidos, produzindo materiais híbridos com propriedades desejadas em várias aplicações (INOHARA *et al.*, 2018).

Além disso, a dopagem por metais produz deformações nos óxidos e proporciona um papel significativo no desempenho dos materiais, pois altera a quantidade de poros, volume de poros e número de sítios ativos na superfície do material (CAO *et al.*, 2016; POURAN; RAMAN; DAUD, 2014). Entretanto, segundo Khan *et al.* (2019), a substituição isomórfica do Fe por outros íons metálicos pode ser feita dentro do limite de uma proporção específica de metal para Fe.

Uma das formas de sintetizar um oxido metálico substituído, como a goethita, é necessário precipitar a mistura M-Fe (M- metal) a partir da solução dos íons metálicos por adição de base. A ferridrita-M obtida é considerada como um M-Fe hidróxido com substituições na superfície e na estrutura interna do óxido. A incorporação do dopante antecede a adsorção da espécie solúvel no núcleo em crescimento do óxido. Depois da adsorção, os íons são dessolvatados e incorporados na estrutura do óxido (CORNELL; SCHWERTMANN, 2000; GUIMARAES, 2011).

2.6 POLÍMEROS E ÓXIDOS DE FERRO MICRO-NANOESTRUTURADOS

Os materiais nanoestruturados são substâncias sólidas projetadas quase átomo por átomo dentro de um padrão definido para produzir composições únicas que não podem ser encontradas de forma natural. Uma barreira crítica na síntese destes materiais em nanoescala é

a propensão das moléculas se agregarem para reduzir a energia associada à alta proporção entre superfície e volume (WINNIK *et al.*, 1995).

Portanto, o desenvolvimento de nanopartículas de óxido de ferro tem a tendência de se agregarem devido a forças de London, interações dipolo-dipolo e pela atração por causa das forças magnéticas. Contudo, uma estratégia para aumentar a estabilidade coloidal e dispersão é a presença de um polímero que fornece estabilização impedindo a aglomeração na etapa de nucleação evitando o crescimento das partículas. Para evitar a agregação das partículas, uma repulsão estérica ou eletrostática pode ser produzida por revestimento com polímeros (ABUSHRIDA *et al.*, 2020; ANTARNUSA; SUHARYADI, 2020; WEN *et al.*, 2019).

O polietilenoglicol é uma classe de polímeros sintéticos com unidades de etileno glicol (HO-CH₂-CH₂-OH) repetidas. Podem ser usados em formulações farmacêuticas, tópicas e orais. A escolha do polietilenoglicol para este trabalho foi devido a sua biocompatibilidade, não tóxico e de baixo custo. O polímero, além de ajudar na estabilidade do óxido de ferro, pode também aumentar a área superficial e melhorar a capacidade de adsorção. O aumento da área superficial específica amplifica o processo de adsorção. Com a diminuição das partículas e o processo de dopagem podem ser modificações interessantes para a remoção do cromo aquoso.

3. METODOLOGIA

3.1 PREPARAÇÃO DOS ÓXIDOS DE FERRO

Foram preparados 4 materiais baseados em óxidos de ferro com protocolo de síntese para a fase goethita utilizando uma metodologia modificada de Schwertmann & Cornell (2000). Foram sintetizados a goethita pura, goethita dopada com cobalto, goethita com a inserção do polietilenoglicol (PEG) e goethita dopada com cobalto e PEG.

3.1.1 GOETHITA PURA

Para a síntese da goethita pura foram gotejado lentamente 0,2 L de solução de KOH 5 mol L⁻¹ em 0,1 L de solução contendo 1 mol de ferro (Nitrato de Ferro (Fe (NO₃)₃.9H₂O)) sob agitação magnética constante. Após término do gotejamento adicionou-se na solução resultante cerca de 2 L de água deionizada.

Essa solução final foi deixada em repouso por 72 horas na estufa a 60°C. Em seguida o material foi lavado até a neutralização e seco na estufa a 60°C por aproximadamente 48 horas. Após esse período de 48 horas, o material passou por um processo de moagem com um pistilo e um almofariz.

3.1.2 GOETHITA DOPADA COM COBALTO

A metodologia usada para essa síntese foi a mesma da goethita pura, porém, com a adição de 10% de cobalto (CoCl₂.6H₂O) em relação a massa de ferro.

3.1.3 GOETHITA COM O PEG₂₀₀₀₀

A metodologia usada para essa síntese seguiu a mesma da goethita pura, entretanto, adicionou-se 10% em relação a massa de ferro do polímero PEG₂₀₀₀₀, onde o valor de 20000 é referente a massa molecular do polímero.

3.1.4 GOETHITA DOPADA COM COBALTO E COM A INSERÇÃO DO PEG₂₀₀₀₀

A metodologia também foi a mesma utilizada para a goethita pura, porém, com a inserção dos 10% de cobalto em relação de ferro e agora também inseriu-se 10% em relação a massa de ferro de polímero, o PEG₂₀₀₀₀ (Polietilenoglicol).

3.2 TESTES DE REMOÇÃO DO CROMO HEXAVALENTE

Para os testes, foram utilizados 10 mg dos adsorventes e 10 mL de solução de Cr (VI) na concentração de 5 mg L⁻¹ (solução preparada a partir de solução de dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇), em pH natural = 5, mantidos sob agitação durante vários intervalos de tempo em temperatura ambiente a fim de se obter o ponto de equilíbrio. Para se obter a concentração de cromo residual na solução foi utilizado o método colorimétrico usando 1,5-difenilcarbazida, em 540nm (APHA, 2000). A dosagem do Cr (total) foi realizada após a oxidação do Cr (III), em meio ácido com permanganato de potássio em temperatura de ebulição. O Cr (III) foi calculado pela diferença entre Cr (total) e Cr (VI) na solução. A capacidade de remoção foi calculada utilizando a equação abaixo.

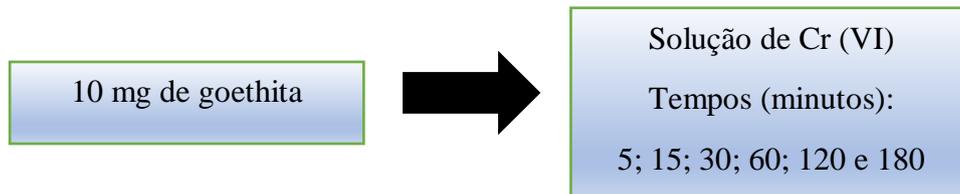
$$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)} = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad \text{Equação 2}$$

Em que C₀ (mgL⁻¹) e C_e (mgL⁻¹) representam as concentrações iniciais e no equilíbrio, respectivamente, V (L) o volume de adsorvato e m (g) a massa do material adsorvente.

3.2.1 CINÉTICA DE REMOÇÃO DE CR (VI)

Para a cinética foram utilizados 10 mg dos materiais e 10mL de solução de Cr(VI) 5mg L⁻¹ em pH 5 em que foram retiradas as alíquotas em diversos intervalos de tempos deixado sob agitação por 180 minutos conforme a Figura 2. A cada término de tempo o material foi retirado da agitação e passava por centrifugação por 10 minutos a 3200 rpm. Após a centrifugação, a dosagem de Cr(total) realizada e a capacidade de remoção do material foi calculado por meio da equação 2.

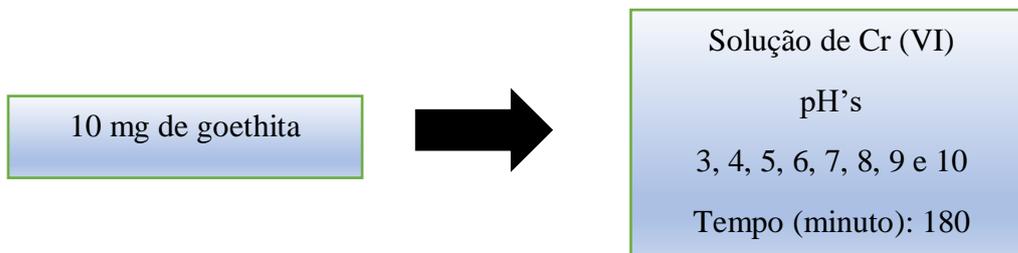
Figura 2 - Representação esquemática da cinética de remoção do Cr (VI).



3.2.2 ANÁLISE DE PH

Foram realizados testes de remoção do Cr (VI) em diferentes valores de pH para verificação da influência do pH no processo de adsorção. Para a análise de pH foi utilizado 10mg dos materiais e 10mL de solução de cromo (VI) 5 mg L^{-1} em diversos pH conforme a Figura 3 e deixado sob agitação até o equilíbrio encontrado na cinética (180 minutos). Após o termino da agitação, o material passava por centrifugação e realizados os testes de cromo total.

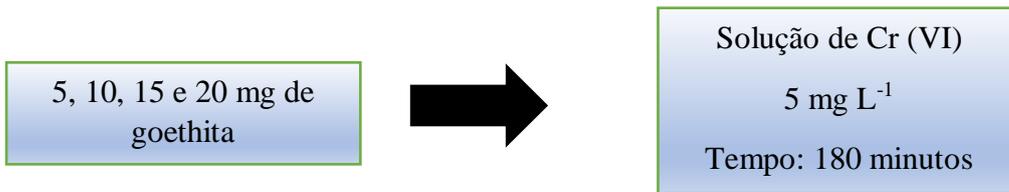
Figura 3 - Representação esquemática do teste para análise de pH.



3.2.3 ANÁLISE DE MASSA DE ADSORVENTE

Para a análise de massa foram utilizadas várias massas de material conforme a Figura 4 e 10 mL de solução de cromo (VI) 5 mg L^{-1} em pH 5 e deixado sob agitação durante o mesmo tempoda cinética (180 minutos).

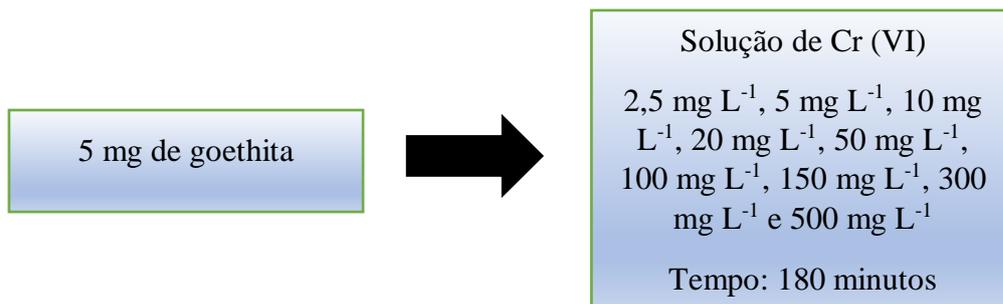
Figura 4 - Representação esquemática do teste de massa do adsorvente.



3.2.4 ISOTERMA DE REMOÇÃO DO CR (VI)

Para a isoterma foram utilizado 5mg dos materiais e diversas soluções de Cromo (VI) com diferentes concentrações conforme a Figura 5, sem ajuste de pH e deixado sob agitação durante o mesmo tempo da cinética.

Figura 5: Representação esquemática da isoterma de remoção do Cr (VI).



4. RESULTADOS

Uma das características marcantes dos óxidos de ferro é a sua coloração. Até certo ponto, essas cores podem ser um primeiro diagnóstico do tipo de mineral, tamanho e forma do cristal e até mesmo impurezas na estrutura do sólido. Mesmo pequenas diferenças de cor podem ser efetivamente distinguidas a olho nu, o que torna essa propriedade uma ferramenta útil na síntese, mesmo embora a identificação das fases do mineral seja confirmada por outros métodos (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

Figura 6: Coloração do material Goethita Pura (direita) e Goethita-Cobalto (esquerda).



Fonte: Do autor (2020).

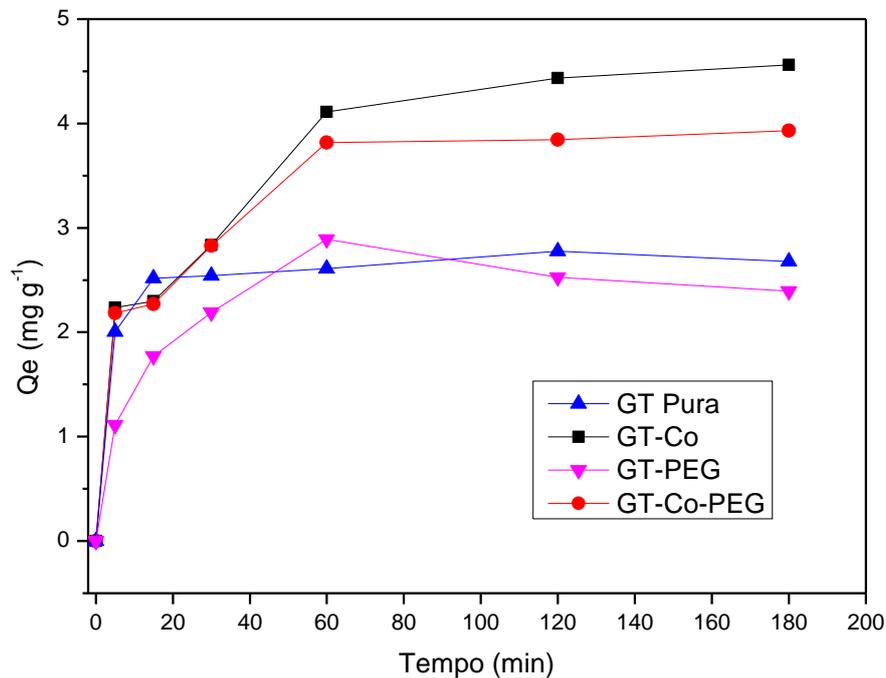
4.1 TESTES CATALÍTICOS

4.1.1 CINÉTICA

Os testes cinéticos de adsorção foram realizados com duas finalidades: *(i)* analisar quanto tempo levaria para alcançar o equilíbrio na remoção de cromo total (cromo (VI) e se ocorreu a redução do cromo hexavalente a cromo (III) e *(ii)* comparar a eficiência dos materiais quanto a remoção do metal.

O resultado para a remoção de cromo é mostrado na Figura 7 abaixo:

Figura 7: Cinética de adsorção dos materiais GT-Co, GT-Co-PEG, GT Pura e GT-PEG com 10 mg de material, 10 mL de solução de cromo 5 mg L⁻¹ à temperatura ambiente.



De acordo com os dados mostrados na Figura 7, é possível perceber que os materiais começaram a alcançar o equilíbrio com cerca de 60 minutos de contato com a solução de cromo. Os materiais dopados obtiveram os melhores resultados, a goethita dopada com cobalto obteve um q_e de aproximadamente $4,5 \text{ mg g}^{-1}$, seguido da goethita com cobalto e com a adição do PEG ($3,9 \text{ mg g}^{-1}$) e com valores inferiores $2,67 \text{ mg g}^{-1}$ e $2,39 \text{ mg g}^{-1}$ para goethita pura e goethita PEG respectivamente.

Estudos na literatura mostram que a inserção de um íon dopante, como o Co^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} dentre outros, na estrutura do material pode aumentar sua capacidade adsorptiva (LAKSHMIPATHIRAJ *et al.*, 2006; MOHAPATRA *et al.*, 2006; ZHANG; YANG; HUANG, 2003)

Esses íons são incorporados na estrutura cristalina da goethita, podendo causar um aumento da área superficial e conseqüentemente aumenta o volume de poros presente na superfície do material. Khan *et al.* (2019) obtiveram um aumento de $0,04 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ no volume do poro e acréscimo de $91,83 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ na área superficial da goethita com a dopagem com Cu^{2+} em comparação com a goethita pura e conseqüentemente, o material dopado apresentou melhores resultados na adsorção que a goethita pura.

Mustafa, Khan e Zaman (2010) reportaram aumento na área superficial e no volume dos poros e também melhores resultados com o material dopado com cobalto comparado com o material puro.

Mohapatra *et al.* (2006) também obtiveram um aumento na área superficial específica da goethita com a dopagem de metais como o cobalto para a adsorção de cromo, além disso, também foi possível perceber que, conforme o aumento da porcentagem de cobalto inserido na estrutura da goethita houve um aumento na área porém, há um limite entre a razão de metal dopante e de Fe. Estudos na literatura mostraram que a quantidade de 10% de dopante é considerada boa, visto que nesses estudos foram realizados testes com materiais com 5%, 10% e 15% de dopante e o material que obteve uma maior atividade catalítica foi com 10% de substituição isomórfica (CAETANO *et al.*, 2020)

Khan *et al.* (2019) reportaram que o aumento da área superficial e do volume de poro pode ser ocasionada pela diferença do raio iônico do metal dopante e do raio iônico do Fe^{3+} . É como o raio iônico do cobalto é maior que o do ferro, onde o raio iônico do $\text{Co(II)} = 0,075 \text{ nm}$ e a do $\text{Fe(III)} = 0,067 \text{ nm}$ (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003), a incorporação do cobalto na estrutura da goethita faz com que ocorra um deslocamento das camadas superiores em relação aquelas na goethita pura. As variações das distâncias interatômicas podem ser compensadas, em grande parte, pelo relaxamento e conformidade para manter a estrutura básica dos cristais da goethita. A presença do íon afeta os parâmetros unitários das células do cristal de goethita. E além disso, segundo Zhan *et al.* (2020) a adsorção ocorre mais fortemente em materiais com vacâncias de oxigênio do que em sítios de OH^- devido a aumentos no comprimento das ligações entre o adsorvente e o adsorvato. Essas vacâncias podem ser formadas devido a presença da substituição isomórfica no óxido de ferro. Essas vacâncias se formam devido a diferença de estados de oxidação ou diferenças no número de coordenação do metal, e essas vacâncias de oxigênio ocasionam uma ligeira carga positiva na superfície do material, e pode modificar a densidade de elétrons dos átomos ao redor e distorce a estrutura do material (CAETANO *et al.*, 2020).

Tais mudanças também foram relatadas por Li *et al.* (2016), que caracterizou o material usando o método de Rietveld o qual notou que os parâmetros unitários da célula da goethita diminuía conforme a inserção de Al^{3+} na goethita ocasionando diminuição da cristalinidade e aumentando o volume poros e da área superficial do material.

Diante disso, é plausível inferir que o material goethita cobalto apresentou esse alto desempenho na remoção do cromo (VI) devido a dopagem com o cobalto, acredita-se que

tenha aumentado a área superficial e o tamanho dos poros do material e os resultados obtidos nesse trabalho corroboram com outros estudos da literatura citados anteriormente.

O material GT-PEG apresentou um desempenho semelhante ao da goethita pura e era esperado que obtivesse maior capacidade de adsorção, devido a presença do agente polimérico (PEG) modificar a estrutura e criar um revestimento do óxido a fim de aumentar a estabilidade e a dispersão das partículas do óxido (ABUSHRIDA *et al.*, 2020; ANTARNUSA; SUHARYADI, 2020; WEN *et al.*, 2019). Entretanto pode ser que a porcentagem de PEG₂₀₀₀₀ utilizada tenha sido alta, desta forma pode ocorrer um revestimento muito grande no óxido de ferro ocorrendo um impedimento estérico que impossibilitou que o adsorvato (cromo) estivesse acesso aos sítios ativos e assim apresentou menor capacidade de adsorção. A presença do cobalto pode ter minimizado esse impacto do revestimento (BARBOSA, 2020)

Para entender os diferentes mecanismos de adsorção foram aplicados os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. O gráfico com as curvas dos modelos ajustados aos dados da cinética podem ser observados na Figura 8 e os parâmetros podem ser observados no Quadro 2.

Figura 8 - Curvas dos modelos ajustados aos dados da cinética.

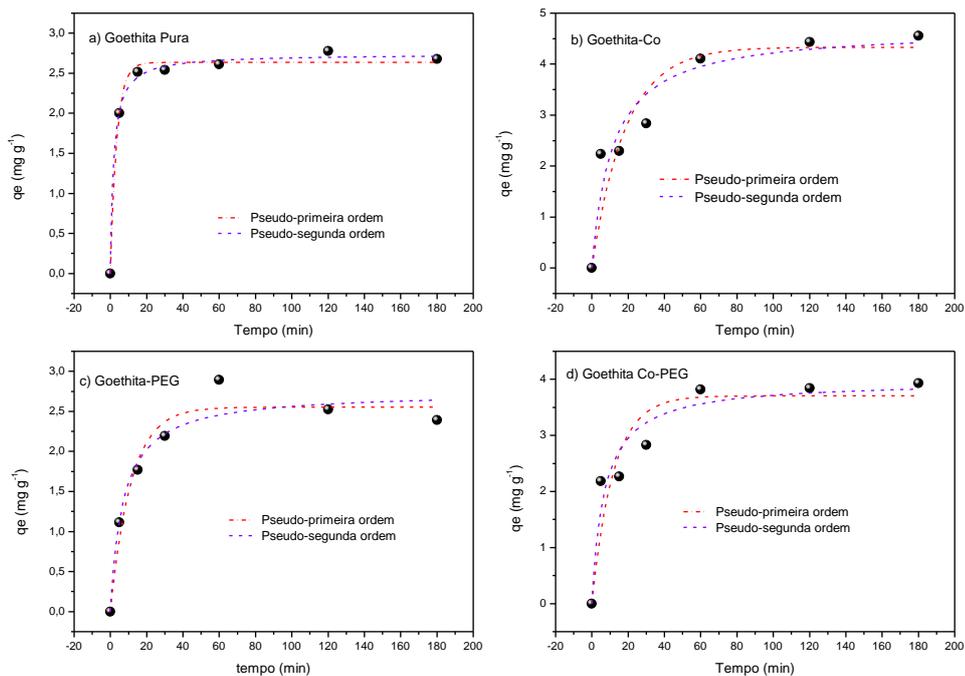


Tabela 2: Parâmetros dos modelos cinéticos.

Modelo cinético	Parâmetros	GTPura	GT-Co	GT-PEG	GT-PEG-Co
Modelo pseudo-primeira ordem $q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$	$k_1(\text{min}^{-1})$	0,2808	0,0539	0,0877	0,0842
	$q_e (\text{mg g}^{-1})$	2,6350	4,3323	2,5527	3,7051
	$q_{e,\text{exp}} (\text{mg g}^{-1})$	2,67	4,56	2,52	3,93
	R^2	0,9934	0,8764	0,9604	0,8815
	χ^2	0,0076	0,3903	0,0468	0,2802
Modelo pseudo-segunda ordem $q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$	$k_1(\text{min}^{-1})$	0,2053	0,0188	0,0512	0,0363
	$q_e (\text{mg g}^{-1})$	2,7390	4,6960	2,7441	3,9714
	$q_{e,\text{exp}} (\text{mg g}^{-1})$	2,67	4,56	2,52	3,93
	R^2	0,9971	0,9256	0,9548	0,9399
	χ^2	0,0033	0,2348	0,0534	0,1421

Fonte: Do autor (2020)

Para o modelo pseudo-primeira ordem é utilizado a equação não linearizada:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{Equação 3}$$

Em que: $q_e(\text{mg g}^{-1})$ é a quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio; $q_t (\text{mg g}^{-1})$ é a quantidade de metal adsorvido no tempo t ; t (min) representa o tempo; $k_1 (\text{min}^{-1})$ representa a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem

Para o modelo pseudo-segunda ordem é utilizada a equação não linearizada:

$$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad \text{Equação 4}$$

Em que: $k_2 (\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$

Para os materiais GT pura e GT-PEG, o valor de R para os modelos sugeridos foram bem próximos de 1 sugerindo um bom ajuste para os dois modelos, o que indica que o processo nesses casos é complexo e envolve mais de um mecanismo (KUČIĆ; SIMONIČ; FURAČ, 2017)

Para os materiais dopados é observado que os valores de R estão mais próximo de 1 no modelo de pseudo-segunda ordem e q_e calculado pelo modelo de segunda ordem mais próximo do q_e experimental, além dos menores valores de qui-quadrado (χ^2). Desta forma, podemos inferir que o melhor ajuste do modelo cinético, é o de segunda ordem, sugerindo

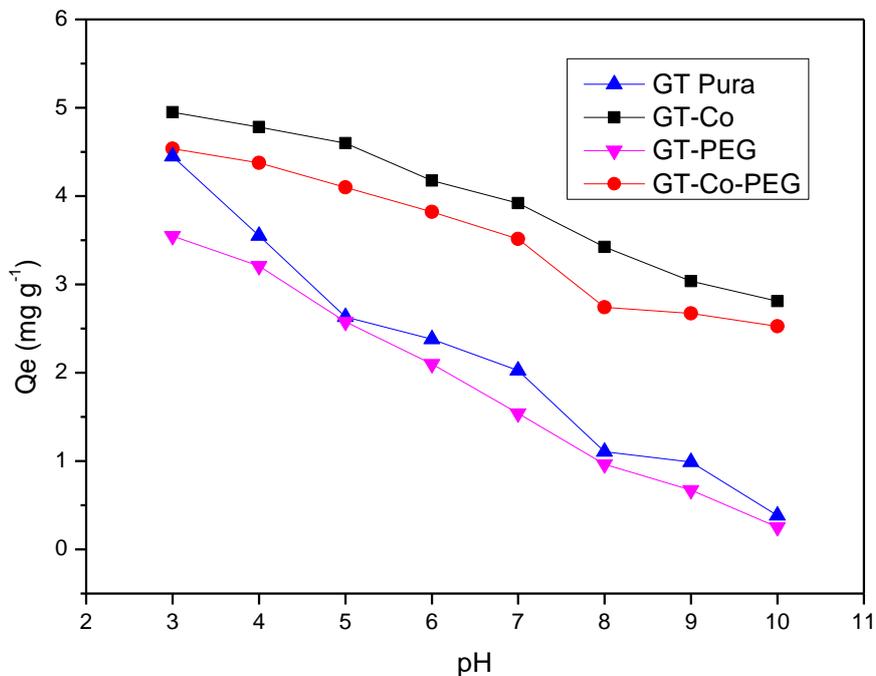
que o processo de adsorção tenha um comportamento químico, em que a taxa de adsorção é dependente da quantidade da espécie química adsorvida na superfície do adsorvente e a quantidade adsorvida no estado de equilíbrio e há forças de valência envolvidas através do compartilhamento ou troca de elétrons entre adsorvente e adsorvato (DA SILVA *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2019)

Outros autores obtiveram resultados similares, onde o modelo cinético para a adsorção de cromo que mais se ajustou foi o de pseudo-segunda ordem sugerindo que a adsorção segue um mecanismo químico (ADEGOKE; ADEKOLA; ASHOLA, 2018; KAR; EQUENUDDIN, 2019; KUČIĆ; SIMONIĆ; FURAČ, 2017).

4.1.2 EFEITO DO PH

O teste variando o pH foi realizado para identificar como seria a adsorção do cromo em diversos valores de pH e o resultado pode ser visualizado na Figura 9.

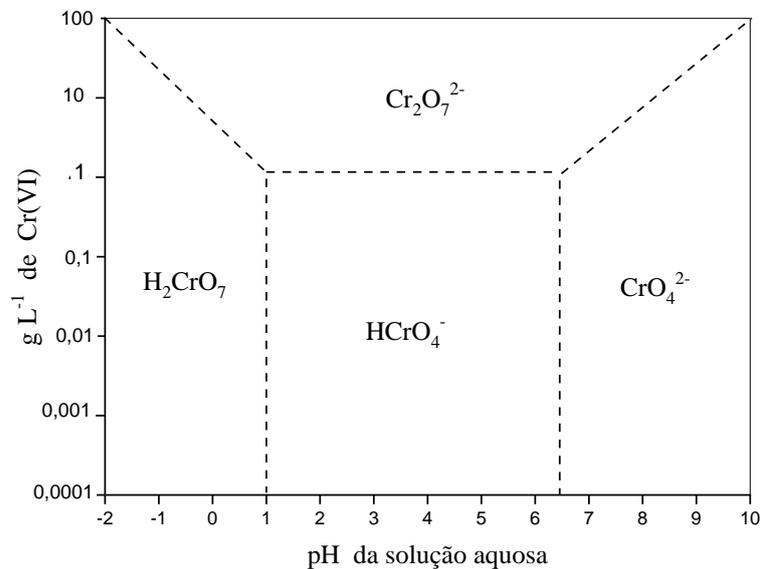
Figura 9 - Efeito do pH na remoção do cromo com 10 mg de material em temperatura ambiente.



De acordo com os dados obtidos na Figura 9, podemos observar que o desempenho dos materiais seguiu o mesmo padrão na cinética, em que a GT-Co apresentou o melhor resultado com um q_e de aproximadamente $4,95 \text{ mg g}^{-1}$ em pH 3 e conforme o meio reacional tornou-se mais básico a capacidade de adsorção foi reduzida com q_e de aproximadamente $2,8 \text{ mg g}^{-1}$ em pH 10. Um perfil semelhante é observado para todos os materiais, a maior remoção ocorre em meio ácido e vai reduzindo com o aumento do pH

As diversas formas das espécies de cromo (VI) existem dependendo do pH do meio e a concentração como pode ser observado na Figura 10:

Figura 10 - Espécies de cromo presentes em diferentes valores de pH.



Fonte: Dinker et al. (2015)

Com isso, é possível perceber que o valor de pH tem um impacto significativo na adsorção do cromo (VI) já que a concentração estudada foi de 5 mg L^{-1} e na faixa de pH de trabalho de 3-6 a espécie de cromo predominante é o cromato de hidrogênio, e acima de 6 é o CrO_4^{2-} .

Além de observar a especiação do cromo, a melhora do desempenho dos materiais em pH ácido pode ser explicado pela variação de carga líquida superficial dos materiais. Segundo Khan *et al.* (2019) que obteve em seu trabalho maiores taxas de adsorção em pH's baixos e relatou que em pH ácido a superfície da goethita está protonada conforme a equação abaixo:



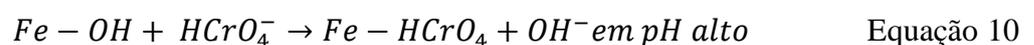
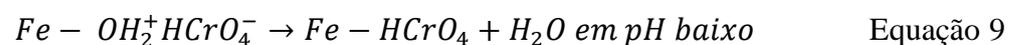
E com isso favorece a adsorção de íons cromatos carregados negativamente, pois em pH baixo, o Cr (VI) está mais presente nas formas $HCrO_4^-$ e CrO_7^{2-} que possuem cargas negativas enquanto a carga na superfície do material é positiva (ANAH; ASTRINI, 2017). Desta forma facilitando o processo de adsorção por atração eletrostática entre o adsorvato e adsorvente.

Além disso, de acordo com vários autores na literatura, com valores de pH menores que o pH_{PCZ} (Ponto de carga zero, é o pH onde a superfície do material possui carga 0) a superfície do material se encontra com carga positiva e conforme o pH vai se aproximando do valor do pH_{PCZ} a superfície do material vai se tornando menos positiva consequentemente diminuindo a capacidade de adsorver aníons e em valores de pH acima do pH_{PCZ} a superfície do material se encontra com carga negativa e ocorre a repulsão de aníons, diminuindo drasticamente a capacidade adsortiva (PAJANY *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2019)

Estudos na literatura apontam que conforme o pH vai aumentando o $HCrO_4^-$ é convertido em CrO_4^{2-} e CrO_7^{2-} conforme as equações abaixo (KAR; EQUENUDDIN, 2019).



Além disso, os sítios ativos na superfície do material vão se tornando negativos, e consequentemente aumenta a repulsão entre as espécies aniônicas de cromo e o material, também pode ocorrer a competição do excesso de íons OH^- com os aníons CrO_4^{2-} pelos sítios ativos como sugere nas equações a seguir (AJOUYED *et al.*, 2010; KAR; EQUENUDDIN, 2019; PADMAVATHY; MADHU; HASEENA 2016).





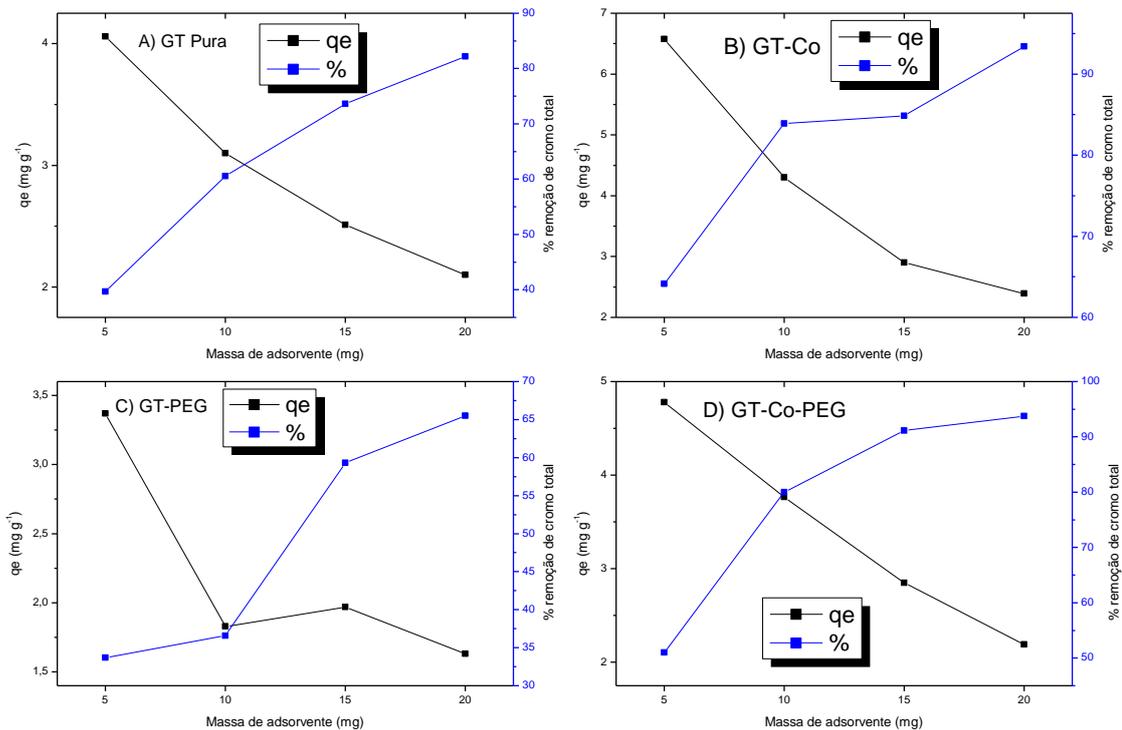
Com isso, acredita-se que os materiais em pH ácido possuem cargas positivas na superfície que favorecem a adsorção do cromo que possui carga negativa e, conforme o pH aumenta essa carga, vai se tornando negativa e assim a adsorção diminui. O maior desempenho da GT-Co se deve além da carga positiva na superfície, pela inserção do cobalto que já foi visto que pode ter maiores valores de área superficial e o volume dos poros, e os materiais com o PEG obtiveram um desempenho menor devido ao impedimento estérico ocorrido pelo óxido estar muito revestido pelo PEG como foi mostrado anteriormente.

Resultados similares também foram encontrados na literatura, onde o aumento do pH ocasionou a diminuição da remoção de cromo com óxidos de ferro e outros materiais (ADEGOKE; ADEKOLA; ASHOLA, 2018; CORDOVA; MORALES; MAZARÍO, 2019; ZHANG *et al.*, 2020).

4.1.3 EFEITO DA MASSA DE ADSORVENTE

O teste foi realizado para averiguar qual seria o efeito na remoção de cromo com diferentes massas de adsorvente e comparar o desempenho de cada material e os resultados podem ser observados na Figura 11.

Figura 11 - Efeito de diferentes massas de adsorvente em relação ao qe e a porcentagem de remoção de cromo (VI).



De acordo com a Figura 11, é possível observar que em menores valores de massa a capacidade de adsorção dos materiais foi maior e o material com maior desempenho novamente foi a GT-Co seguido da GT-Co-PEG, GT Pura e GT-Peg. É notório que conforme a massa de adsorvente aumenta a capacidade de adsorção diminui, conforme os valores de q_e .

Essa diminuição do q_e com o aumento da massa de adsorvente também foi relatada por Khosrowshahi e Behnajady (2016). Esses autores relataram que com o aumento da massa de adsorvente, o material possui mais sítios ativos na sua superfície, entretanto, grande parte desses sítios ativos ficam insaturados durante a adsorção do cromo VI visto que não foi observada a presença de Cromo III, ou seja, não há ligantes nesses sítios ativos enquanto que com menores dosagens de massa, a maior parte dos sítios ativos na superfície do material são ocupados por cromo, além disso, com maiores quantidades de massa de adsorvente acreditamos que a agregação das partículas é maior e conseqüentemente ocorre a diminuição da adsorção.

Com relação à remoção do cromo com os dados em porcentagem, com massas de adsorvente menores, a porcentagem de remoção diminui e conforme a quantidade de massa é maior, a porcentagem de remoção aumenta, essa diferença nos dados ocorre, pois com uma maior massa de adsorvente há mais sítios ativos no material e todo o cromo vai ser adsorvido

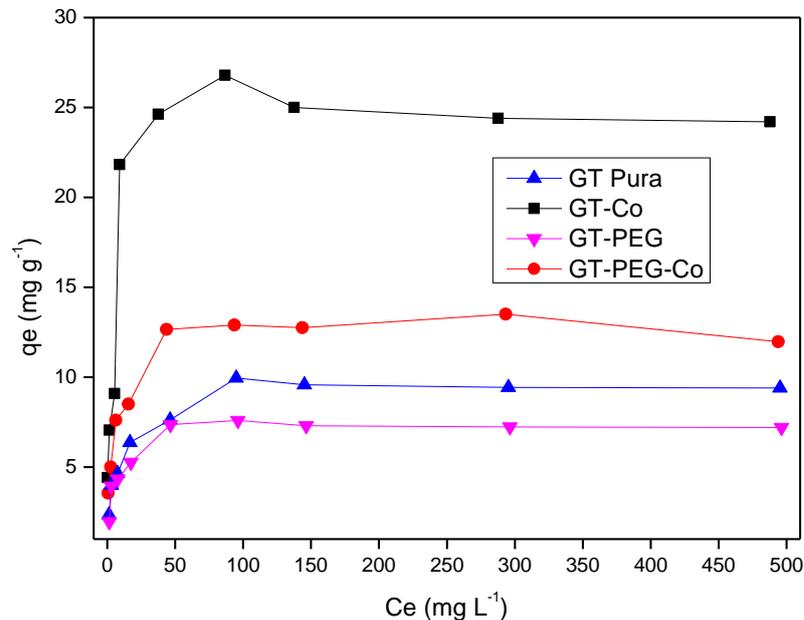
nos sítios e a porcentagem vai ser alta, porém nem todos os sítios ativos na superfície do material estarão indisponíveis, ou seja, não representa bem a capacidade máxima de adsorção dos materiais, por isso os dados estão expressos pelos valores de q_e , que leva em consideração a variação de massa e o volume.

Outros autores na literatura também obtiveram dados similares, onde a capacidade adsorvativa do material diminuía com o aumento da dosagem de adsorvente e aumentava a porcentagem de remoção com o aumento da massa (GORZIN; ABADI, 2018; YUSUFF, 2019).

4.1.4 ISOTERMA DE ADSORÇÃO

Nos processos de adsorção é necessário expressar os dados de equilíbrio usando um modelo matemático. Com isso, a isoterma visa determinar a quantidade de adsorvato que pode ser adsorvido na superfície do material. É usual descrever essa quantidade em função da quantidade de substância adsorvida por quantidade de adsorvente (q_e) em função a concentração do adsorvato (C_e) na solução (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Os resultados são observados na Figura 12.

Figura 12 - Isoterma de adsorção do cromo de todos os materiais (soluções sem ajuste de pH, 5 mg de adsorvente, temperatura ambiente).



Na Figura 12 podemos observar que para todos os materiais o equilíbrio é alcançado em aproximadamente em 100 mg L⁻¹. É relevante observar que os dados experimentais seguem um mesmo padrão, desta forma os materiais com maior desempenho, com maiores valores de q_e continuam sendo os materiais dopados com o cobalto.

Os resultados obtidos na isoterma são coerentes com os dados obtidos nos outros testes, porém vale ressaltar que em concentrações altas de cromo o pH da solução pode sofrer variações (CHAGAS *et al.*, 2018) e visto que a isoterma foi realizada sem o ajuste adequado do pH, os resultados obtidos aqui podem ter sofrido alguma variação.

Além disso, aplicando alguns modelos isotérmicos é possível inferir qual o mecanismo que ocorre na adsorção, os mais comumente vistos e abordados são o modelos de Langmuir e o modelo de Freundlich, onde predizem se a adsorção ocorre em monocamada saturada de soluto sobre a superfície do adsorvente e que afinidade de adsorvato-adsorvente aumenta com o aumento da concentração de adsorvato (Langmuir) ou se a adsorção ocorre em uma superfície energeticamente heterogênea onde as moléculas são interativas (AYDIN; AKSOY, 2009; BERTOLINI; FUNGARO, 2011). Porém, para este trabalho não foram aplicados os modelos visto que o objetivo era de observar a eficiência dos materiais em concentrações maiores e a comparação entre os mesmos.

No mais, os resultados obtidos possuem uma similaridade com outros estudos na literatura os materiais dopados obtiveram um maior q_e com maiores concentrações de cromo (CHAGAS *et al.*, 2018; KHAN *et al.*, 2019).

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A substituição isomórfica do cobalto na estrutura da goethita interferiu diretamente na capacidade de adsorção da mesma. A inserção do metal na estrutura, possivelmente atua aumentando a área superficial do material e o volume dos poros devido a diferença entre o raio iônico do cobalto e do ferro, o que afeta os parâmetros unitários da célula e diminuição da cristalinidade do óxido. Já a adição do polímero estabilizante deve ser efetuada com cautela visto que na proporção utilizada neste trabalho não possibilitou um aumento na capacidade de adsorção do metal. Para mais evidências a respeito dos materiais é preciso fazer a caracterização química e estrutural.

Os parâmetros de pH da solução e a massa de adsorvente também são fatores importantes para a adsorção do cromo visto que em pH mais ácidos a adsorção ocorre com um desempenho melhor do que em pH mais neutro e/ou básico, devido a carga presente na superfície do material e a especiação do cromo na solução em diferentes pH. Já com valores menores de massas de adsorvente a capacidade de adsorção é maior, o que auxilia para aplicações futuras para estes materiais.

Logo, os óxidos de ferro, em principal, a goethita dopada com cobalto, possui um alto desempenho na remoção de cromo comparada a goethita pura, visto que a capacidade adsortiva da goethita dopada foi maior que o observado na goethita pura. Para as etapas posteriores estão avaliar os modelos isotérmicos para entender o mecanismo de adsorção presente na remoção do cromo e caracterização textural e morfológica dos materiais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABUSHRIDA, A. *et al.* **A simple and efficient method for Polymer coating of iron oxide nanoparticles.** Journal of Drug Delivery Science and Technology, v. 55, p. 101460, 2020.
- ADEGOKE, H. I.; ADEKOLA, F. A.; ASHOLA, M. O. **Adsorptive Removal of Hexavalent Chromium using Synthetic Goethite Nanoparticles.** Nigerian Journal of Chemical Research, v. 23, n. 1, p. 20-38, 2018.
- AJOUYED, O. *et al.* **Sorption of Cr (VI) onto natural iron and aluminum (oxy)hydroxides:** Effects of pH, ionic strength and initial concentration. Journal of Hazardous Materials, v. 174, p. 616-622, 2010.
- ANAH, L.; ASTRINI, N. **Influence of pH on Cr(VI) ions removal from aqueous solutions using carboxymethyl cellulose-based hydrogel as adsorbent.** IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science, v. 60, p. 012010, 2017.
- ANTARNUSA, G.; SUHARYADI, E. **A synthesis of polyethylene glycol (PEG)-coated magnetite Fe₃O₄ nanoparticles and their characteristics for enhancement of biosensor.** Materials Research Express, v. 7, n. 5, p. 056103, 2020.
- AYDIN, Y. A.; AKSOY, N. D. **Adsorption of chromium on chitosan:** Optimization, kinetics and thermodynamics. Chemical Engineering Journal, v. 151, p. 188-194, 2009.
- BARBOSA, A. G. N. **Catalisadores nanoestruturados com ordenamento core-shell:** O efeito do meio de síntese na eficiência catalítica. 2020. 90 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais, 2020.
- BERTOLINI, T. C.; FUNGARO, D. A. **Estudos de equilíbrio e modelagem cinética da adsorção do corante cristal violeta sobre zeólitas de cinzas leve e pesada de carvão.** 3^o International Workshop Advances in Cleaner Production, São Paulo, 2011.
- CAETANO, A. A *et al.* **Nanostructured iron oxides stabilized by chitosan:** using copper to enhance degradation by a combined mechanism. Catalysis Science & Technology, 2020.
- CAMPOS, E. A *et al.* **Synthesis, Characterization and Applications of Iron Oxide Nanoparticles – A Short Review.** J. Aerosp. Technol. Manag, v. 7, n. 3, p. 26-276, 2015.
- CAO, Y *et al.* **Low temperature desulfurization on Co-doped α -FeOOH:** Tailoring the phase composition and creating the defects. Chemical Engineering Journal, v. 306, p. 124-130, 2016.
- CHAGAS, P. M. B *et al.* **Nanostructured oxide stabilized by chitosan:** Hybrid composite as na adsorbent for the removal of chromium (VI). Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 6, p. 1008-1019, 2018.
- CORNELL, R. M.; SCHWERTMAN, R. M. **The iron oxides:** structure, properties, reactions, occurrences and uses. Weinheim: Wiley, 2003. 664 p.

DA SILVA, J. E *et al.* **Estudo de cinética e Equilíbrio de adsorção Empregando a Casca de Coco Modificada Quimicamente para a Remoção de Pb(II) de Banho Sintético.** Rev. Virtual Quim., v. 10, n. 5, p. 1248-1262, 2018.

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, v. 60, n. 9, p. 2521-2540, Sep 2015.

FREITAS, T. C. M.; MELNIKOV, P. **O uso e os impactos da reciclagem de cromo em indústrias de curtume em Mato Grosso do Sul, Brasil.** Eng. Sanit. Ambient., v. 11, n. 4, p. 305-310, 2006.

GALLO-CORDOVA, A.; MORALES, M. del P.; MAZARÍO, E. **Effect of the Surface Charge on the Adsorption Capacity of Chromium(VI) of Iron Oxide Magnetic Nanoparticle Prepared by Microwave-Assisted Synthesis.** Water, v. 11, n. 11, p. 2372, 2019.

GHOSE, S. K *et al.* **Hydrated goethite (α -FeOOH)(100) interface structure: Ordered water and surface functional groups.** Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 74, n. 7, p. 1943-1953, 2010.

GÓMEZ, V.; CALLAO, P. M. **Chromium determination and speciation since 2000.** Trends in Analytical Chemistry, v. 25, n. 10, p. 1006-1015, 2006.

GORZIN, F.; ABADI, MM. B. R. **Adsorption of Cr(VI) from aqueous solution by adsorbent prepared from paper mill sludge: Kinetics and thermodynamics studies.** Adsorption Science & Technology, v. 36, n. 1-2, p. 149-169, 2018.

GUIMARÃES, I. R. **Oxidação de compostos orgânicos contendo nitrogênio e enxofre empregando óxidos de ferro modificados.** 2011. 106 p. Tese (Doutorado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais, 2011.

INOHARA, D *et al.* **Cobalt-Doped Goethite-Type Iron Oxyhydroxide (α -FeOOH) for Highly Efficient Oxygen Evolution Catalysis.** ACS Omega, v. 3, n. 7, p. 7840-7845, Jul 2018.

KAR, S.; EQUENUDDIN, SK. MD. **Adsorption of Hexavalent Chromium Using natural Goethite: Isotherm, Thermodynamic and Kinetic Study.** Journal Geological Society of India, v. 93, p. 285-292, 2019.

KHAN, Sadullah *et al.* **Effect of Cu²⁺ doping on the physicochemical properties and chromate adsorption capacity of goethite.** Separation Science and Technology, v. 54, n. 1, p. 1-12, 2019.

KHSROWSHAHI-GHORBANI, S.; BEHNAJADY, M. A. **Chromium(VI) adsorption from aqueous solution by prepared biochar from Onopordom Heteracanthom.** International Journal of Environmental Science and Technology, v. 13, p. 1803-1814, 2016.

Kučić, D.; Simonič, M.; Furač, L. **Batch Adsorption of Cr(VI) Ions on Zeolite and Agroindustrial Waste**. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, v. 31, n. 4, p. 497–507, 2017.

LAKSHMIPATHIRAJ, P *et al.* **Adsorption studies of arsenic on Mn-substituted iron oxyhydroxide**. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 304, p. 317-322, 2006.

LI, W *et al.* **Effects of Al³⁺ doping on the structure and properties of goethite and its adsorption behavior towards phosphate**. *Journal of Environmental Sciences*, v. 45, p. 18-27, 2016.

LIU, H.; CHEN, T.; FROST, R. L. **An overview of the role of goethite surfaces in the environment**. *Chemosphere*, v. 103, p. 1-11, May 2014.

MOHAPATRA, M. *et al.* **Removal of As(V) by Cu(II)-, Ni(II)-, or Co(II)-doped goethite samples**. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 298, p. 6-12, 2006.

MUSTAFA, S.; KHAN, S.; ZAMAN, M. I. **Effect of Ni²⁺ ion doping on the physical characteristics and chromate adsorption behavior of goethite**. *Water Research*, v. 44, p. 918-926, 2010.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do. *et al.* **ADSORÇÃO: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p.

NAYAK, Suman *et al.* **A review of chromite mining in Sukinda Valley of India: impact and potential remediation measures**. *International Journal of Phytoremediation*, v. 22, n. 8, p. 804-818, 2020.

OLIVEIRA, Luiz C. S.; FABRIS, José D.; PEREIRA, Marcio C. **Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão**. *Quim. Nova*, v. 36, n. 1, p. 123-130, 2013.

OU, J. H *et al.* **Application of iron/aluminum bimetallic nanoparticle system for chromium-contaminated groundwater remediation**. *Chemosphere*, v. 256, p. 127158, Oct 2020.

PADMAVATHY, K. S.; MADHU, G.; HASEENA, P. V. **A study on effects of pH, adsorbent dosage, time, initial concentration and adsorption isotherm study for the removal of hexavalent chromium (Cr(VI)) from wastewater by magnetite nanoparticles**. *Procedia Technology*, v. 24, p. 585-594, 2016.

PAJANY-MAMINDY, Y *et al.* **Arsenic (V) adsorption from aqueous solution onto goethite, hematite, magnetite and zero-valent iron: Effects of pH, concentration and reversibility**. *Desalination*, v. 281, p. 93-99, 2011.

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*, v. 64, p. 24-35, 2014.

RAJAN, S. A.; SHARMA, M.; SAHU, N. K. **Water-to-PEG Variation: Morphology and Hyperthermic Behaviour of Iron Oxide.** Journal of Super conductivity and Novel Magnetism, v. 33, p. 1603-1609, 2020.

Standard Methods for the Examination of Water and WasteWater, 23th ed., AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, Washington, 2000.

SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R. M. **Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization.** Weinheim: Wiley, 2000. 188 p.

SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S. **Kinetics and equilibrium adsorptions study of lead(II) onto actived carbon prepared from coconut shell.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 279, p. 307-313, 2004.

TOLEDO, T. V *et al.* **Remoção de cromo (VI) de soluções aquosas utilizando o compósito magnético calcinado hidrotalcita-óxido de ferro: Estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico.** Quim. Nova, v. 36, n. 3, p. 419-425, 2013.

VAIOPOULOU, Eleni; GIKAS, Petros. **Regulations for chromium emissions to the aquatic environment in Europe and elsewhere.** Chemosphere, v. 254, p. 126876, 2020.

VALE, M. S *et al.* **Efeito da toxicidade de Cr (VI) e Zn (II) no crescimento do fungo filamentoso *Aspergillusniger* isolado de efluente industrial.** Eng Sanit Ambient, v. 16, n. 3, p. 237-244, 2011.

VODYANITSKII, Y. N. **Iron Hydroxides in Soils: A Review of Publications.** Eurasian Soil Science, v. 43, n. 11, p. 1244-1254, 2010.

WEN, Y *et al.* **Magnetofluorescent nanohybrid comprising polyglycerol grafted carbon dots and iron oxides: Colloidal synthesis and applications in cellular imaging and magnetically enhanced drug delivery.** Colloids Surf B Biointerfaces, v. 173, p. 842-850, Jan 2019.

WINNIK, F. M *et al.* **Template-Controlled Synthesis of Superparamagnetic goethite within macroporous Polymeric Microspheres.** Langmuir, v. 11, p.3660-3666, 1995.

WU, C. W *et al.* **The adsorption and catalytic transformations of chromium on Mn substituted goethite.** Applied Catalysis B: Environment, v. 75, p. 272-280, 2007.

XING, B.; GRAHAM, N.; YU, W. **Transformation of siderite to goethite by humic acid in the natural environment.** Communications Chemistry, v. 3, n. 1, 2020.

YAPP, C. **Rusty Relics of Earth History: Iron (III) Oxides, Isotopes, and Surficial Environments.** Annual Review of Earth and Planetary Sciences, v. 29, p. 165-199, 2001.

YUSUFF, A. S. **Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by *Leucaena leucocephala* seed pod activated carbon: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies.** Arab Journal of Basic and Applied Sciences, v. 26, n. 1, p. 89-102, 2019.

ZHAN, G *et al.* **The Surface hydroxyl and oxygen vacancy dependent Cr(VI) adsorption performance of BiOCl.** *Environmental Science: Nano*, v. 7, n. 5, p. 1454-1463, 2020.

ZHANG, D *et al.* **Adsorption removal of Cr(VI) by isomeric FeOOH.** *Water Sci Technol*, v. 80, n. 2, p. 300-307, Jul 2019.

ZHANG, J *et al.* **Adsorption Properties of Magnetic Magnetite Nanoparticle for Coexistent Cr(VI) and Cu(II) in Mixed Solution.** *Water*, v. 12, n. 2, p. 446, 2020.

ZHANG, Y.; YANG, M.; HUANG, X. **Arsenic(V) removal with a Ce(IV)-doped iron oxide adsorbent.** *Chemosphere*, v. 51, p. 945-952, 2003.