

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E
BIOQUÍMICOS

GRACIELI XAVIER DE ARAÚJO

APLICAÇÃO DE FERRO ZERO VALENTE IMOBILIZADO EM
CARVÃO ATIVADO PARA O TRATAMENTO DE ÁGUA RESIDUÁRIA
COM CROMO HEXAVALENTE REMANESCENTE

DISSERTAÇÃO

PATO BRANCO
2018



**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO
PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA
DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS**



GRACIELI XAVIER DE ARAÚJO

**APLICAÇÃO DE FERRO ZERO VALENTE IMOBILIZADO EM
CARVÃO ATIVADO PARA O TRATAMENTO DE ÁGUA RESIDUÁRIA
COM CROMO HEXAVALENTE REMANESCENTE**

DISSERTAÇÃO

**PATO BRANCO
2018**

GRACIELI XAVIER DE ARAÚJO

**APLICAÇÃO DE FERRO ZERO VALENTE IMOBILIZADO EM
CARVÃO ATIVADO PARA O TRATAMENTO DE ÁGUA RESIDUÁRIA
COM CROMO HEXAVALENTE REMANESCENTE**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção de grau de Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Área de concentração: Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Dr. Marcio Barreto Rodrigues

Coorientadora: Dra. Raquel Dalla Costa da Rocha

PATO BRANCO

2018

A663a Araújo, Gracieli Xavier de.
Aplicação de ferro zero valente imobilizado em carvão ativado para o tratamento de água residuária como cromo hexavalente remanescente / Gracieli Xavier de Araújo. -- 2018.
95 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Marcio Barreto Rodrigues
Coorientadora Profa. Dra. Raquel Dalla Costa da Rocha
Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná.
Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Pato Branco, PR, 2018.
Bibliografia: f. 86 - 94.

1. Metais pesados. 2. Adsorção. 3. Carvão - Testes. 4. Águas residuais - Tratamento. I. Rodrigues, Marcio Barreto, orient. II. Rocha, Raquela Dalla Costa da, coorient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. IV. Título.

CDD (22. ed.) 660.281

Ficha Catalográfica elaborada por
Suélem Belmudes Cardoso CRB9/1630
Biblioteca da UTFPR Campus Pato Branco



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Câmpus Pato Branco
Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de
Processos Químicos e Bioquímicos



TERMO DE APROVAÇÃO Nº 73

Título da Dissertação

Aplicação de Ferro Zero Valente Imobilizado em Carvão Ativado para o Tratamento de Água Residuária com Cromo Hexavalente Remanescente

Autora

Gracieli Xavier de Araújo

Esta dissertação foi apresentada às 9 horas do dia 25 de junho de 2018, como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRE EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS – Linha de pesquisa em materiais – no Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. A autora foi arguida pela Banca Examinadora abaixo assinada, a qual, após deliberação, considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Marcio Barreto Rodrigues
UTFPR/PB
Orientador

Prof. Dr. Rodrigo Brackmann
UTFPR/PB
Examinador

Profa. Dra. Patricia Appelt
Examinadora

Visto da Coordenação

Prof. Dr. Edimir Andrade Pereira
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de
Processos Químicos e Bioquímicos-PPGTP

O Termo de Aprovação assinado encontra-se na Coordenação do PPGTP

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por ter me mostrado o caminho a ser seguido, colocando pessoas especiais que me ajudaram durante esta etapa da minha vida.

Aos meus pais, Valdir e Ivanete, por todo o apoio, compreensão e dedicação. Agradeço pelo imenso amor e pela força que sempre me transmitem.

A minha irmã Katieli, meus sobrinhos Nicolas, Laura e Isabela, por sempre me motivarem e incentivarem a nunca desistir.

Ao meu orientador Marcio Barreto Rodrigues, pela orientação, apoio, paciência, dedicação e por todo conhecimento repassado.

A minha coorientadora Raquel Dalla Costa da Rocha, pela disposição em me ajudar, pelo incentivo e por todo conhecimento repassado.

As minhas colegas e amigas de trabalho, Juliana e Bruna, que sempre me apoiaram, incentivaram, me ouvindo e ajudando em tudo.

Aos meus amigos e familiares, que souberam compreender os muitos momentos de ausência durante a realização deste trabalho.

Aos professores por todo conhecimento transmitido.

A UTFPR pelo aprendizado e pelas experiências adquiridas.

Aos amigos adquiridos ao longo da vida acadêmica, os quais levarei para sempre no meu coração.

Aos estagiários do Laboratório de Química e da Central de Análises da UTFPR – Campus Pato Branco.

RESUMO

ARAÚJO, Gracieli Xavier de. Aplicação de ferro zero valente imobilizado em carvão ativado para o tratamento de água residuária com cromo hexavalente remanescente. 2018. 95 f. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2018.

Os metais pesados não são biodegradáveis e tendem a se acumular em organismos vivos, sendo também reconhecidos por serem tóxicos ou cancerígenos. A utilização de partículas de ferro zero valente (FVZ) é relatada como uma técnica alternativa e de elevado potencial para remediação *in situ* e *ex situ* de matrizes contaminadas com este metal, principalmente devido à sua elevada área superficial ativa e significativa capacidade de adsorção, podendo se consolidar em um método simples e eficiente de tratamento. Neste estudo foram sintetizadas partículas de Ferro Valencia Zero (FVZ) pelo método de redução química utilizando o sulfato ferroso hepta hidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e Borohidreto de Sódio (NaBH_4) com posterior agregação a partículas de carvão ativado em pó (PAC), formando o adsorvente PAC-FVZ, o qual foi caracterizado pelas técnicas de DRX, MEV, FTIR e PCZ, as quais revelaram a integração do catalisador à matriz de PAC. Posteriormente, foi avaliado o efeito do pH sobre a remoção do Cr (VI) e realizado estudo cinético da adsorção, tendo sido observado que uma condição de remoção otimizada ocorreu em pH 3 e em intervalo de 60 minutos com 71% de remoção de cromo. Posteriormente, estudos cinéticos realizados mostraram que a cinética de adsorção se adaptou melhor a um modelo de pseudo segunda ordem, as isotermas foram melhor representadas pelo modelo de Freundlich e os resultados termodinâmicos demonstraram que a reação de adsorção ocorreu através de um processo espontâneo, com interação endotérmica entre o Cr (VI) e o PAC-FVZ com aumento na aleatoriedade do sistema, através de um processo físico de adsorção. Finalmente foi aplicado o adsorvente PAC-FVZ na remediação de águas residuárias da indústria de galvanoplastia com cromo hexavalente, apresentando em pH 3 e intervalo de 15 minutos, 74% de remoção de Cr (VI). Adicionalmente foi observado que com o aumento da concentração do adsorvente PAC-FVZ a eficiência de remoção do Cr (VI) também se elevou.

Palavras Chave: FVZ, Metais Pesados, Adsorção, Carvão Ativado.

ABSTRACT

ARAÚJO, Gracieli Xavier de. Application of zero valent iron immobilized on activated carbon for the treatment of residual water with remaining hexavalent chromium. 2018. 95 f. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2018.

The heavy metals are not biodegradable and tend to accumulate in living organisms and are also recognized to be toxic or carcinogenic. The use of particles of zero valent iron (ZVI) is reported as an alternative technique with high potential for in situ and ex situ remediation of matrices contaminated with this metal, mainly due to its large active surface area and significant adsorption capacity, to consolidate into a simple and efficient method of treatment. In this study, iron zero-valent (ZVI) particles were synthesized by the chemical reduction method using hydrated ferrous sulfate hepta ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) and sodium borohydride (NaBH_4) with subsequent aggregation to activated carbon powder (PAC) particles, forming the adsorbent PAC-ZVI, which was characterized by the techniques of XRD, SEM, FTIR and PCZ, which revealed the integration of the catalyst to the PAC matrix. Afterwards, the effect of pH on the Cr (VI) removal was evaluated and a kinetic adsorption study was performed. An optimized removal condition was observed at pH 3 in 60 minutes interval with 71% chromium removal. Subsequently, developed kinetic studies revealed that the adsorption kinetics was better adapted to a pseudo second order model, the isotherms were better represented by the Freundlich model and the thermodynamic results demonstrated that the adsorption reaction occurred through a spontaneous process, with interaction endotherm between Cr (VI) and PAC-ZVI with increased randomness of the system, through a physical process of adsorption. Finally the PAC-FVZ adsorbent was applied in the remediation of waste water from the electroplating industry with hexavalent chromium, presenting at pH 3 and 15 minutes interval, 74% Cr (VI) removal. It was also observed that with increasing PAC-FVZ adsorbent concentration the Cr (VI) removal efficiency also increased.

Key words: ZVI, Heavy Metals, Adsorption, Activated Carbon.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Modelo esquemático dos mecanismos de reação do FVZ com diferentes contaminantes.....	24
Figura 2. Esquema da adição do NaBH_4 à solução de Fe (II).....	26
Figura 3. Esquema do mecanismo de remoção de Cr (VI) por CS-nFVZ	29
Figura 4. Esquema do mecanismo de remoção de Cr (VI) e Cr (III) por R-nFVZ.....	30
Figura 5. Tipos de Isotermas.....	38
Figura 6. Tipos de Isotermas de Adsorção.....	39
Figura 7. Fluxograma das atividades	45
Figura 8. Etapas da síntese do FVZ, imobilização em PAC, operações de lavagem e secagem.....	47
Figura 9. Material obtido PAC-FVZ após etapas de síntese, imobilização, lavagem e secagem.....	48
Figura 10. DRX Ferro Zero Valente (FVZ)	57
Figura 11. DRX das NFVZ preparado (a) 2 mL min^{-1} , (b) 20 mL min^{-1}	58
Figura 12. DRX do Carvão Ativado em pó (PAC).....	59
Figura 13. DRX do Ferro zero valente imobilizado em carvão ativado (PAC-FVZ) ...	60
Figura 14. Micrografia do FVZ com amplificação de 1500 X.....	61
Figura 15. Micrografia do PAC com amplificação de 1500 X	62
Figura 16. Micrografia do PAC-FVZ com amplificação de 1500 X	62
Figura 17. Comparação dos espectros FTIR de PAC-FVZ, PAC e FVZ	64
Figura 18. Grupos funcionais presentes nas superfícies dos carvões	65
Figura 19. Determinação do ponto de carga zero do PAC-FVZ.....	66
Figura 20. Curva de calibração para as concentrações de Cr (VI) (5, 10, 25, 50, 75 e 100 mg L^{-1}).....	67
Figura 21. Curva de calibração para as concentrações de Cr (VI) (0,05, 0,1, 0,15, 0,2 e $0,5 \text{ mg L}^{-1}$).....	68
Figura 22. Efeito do pH na remoção do Cr (VI).	69
Figura 23. Efeito do tempo de contato na adsorção do Cr (VI).	70
Figura 24. (a) Cinética de adsorção de pseudo- primeira ordem. (b) Cinética de adsorção de pseudo- segunda ordem para Cr (VI).	71
Figura 25. Ajustes dos dados experimentais nas isotermas de Langmuir e Freundlich.....	73

Figura 26. Gráfico de ΔG versus T para a adsorção do Cr (VI) em PAC-FVZ	75
Figura 27. Gráfico de Arrhenius para a adsorção do Cr (VI) em PAC-FVZ.....	76
Figura 28. Efeito do pH na a remoção do Cr (VI).	78
Figura 29. Efeito de diferentes massas de PAC-FVZ na remoção do Cr (VI).....	80
Figura 30. Efeito do PAC e do PAC-FVZ na remoção do Cr (VI).	81
Figura 31. (a) DRX do adsorvente PAC-FVZ antes e após a adsorção; (b) DRX do PAC-FVZ após a adsorção ampliado	82
Figura 32. Micrografia do adsorvente PAC-FVZ (a) antes da adsorção e (b) após a adsorção com amplificação de 1500 X.....	83
Figura 33. Efeito do PAC-FVZ antes e após a adsorção na remoção do Cr (VI).	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Dados cinéticos de adsorção para o Cr (VI) em PAC-FVZ.....	72
Tabela 2. Parâmetros obtidos a partir dos modelos de Isotermas de Langmuir e Freundlich para o Cr (VI).	73
Tabela 3. Parâmetros Termodinâmicos da adsorção do Cr (VI) em PAC-FVZ	75
Tabela 4. Características físico-químicas antes e após a aplicação do PAC-FVZ na água residuária comparados com os parâmetros estabelecidos pelo Resolução do CONAMA 430.....	77

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
BET	Método de Brunauer, Emmet e Teller para determinação de área superficial
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
Cr (III)	Cromo Trivalente
Cr (VI)	Cromo Hexavalente
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DRX	Difratometria de Raios X
FVZ	Ferro Zero Valente
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NBR	Norma Brasileira
nFVZ	Nanopartículas Ferro Zero Valente
OD	Oxigênio Dissolvido
PAC	Partículas de Carvão Ativado
PAC-FVZ	Ferro Zero Valente Imobilizado em Partículas de Carvão Ativado
PCZ	Ponto de Carga Zero
pH	Potencial de Hidrogênio
uT	Unidades de Turbidez
UV-Vis	Espectrometria UV-Visível

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Constante de Arrhenius
C_e	Concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1})
C_0	Concentração inicial de soluto (mg L^{-1})
C_i	Concentração inicial do adsorvato (mg L^{-1})
E	Energia livre média por molécula adsorvida (kJ mol^{-1})
E_a	Energia de ativação (kJ mol^{-1})
k	Constante de velocidade do processo de adsorção
k_1	Constante da taxa de adsorção do modelo de pseudo primeira ordem (min^{-1})
k_2	Constante da taxa de adsorção de pseudo segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)
K	Constante de velocidade do processo de adsorção
K_b	Constante de equilíbrio do processo de adsorção em temperaturas determinadas
K_f	Constante de Freundlich relacionada com a capacidade de adsorção do adsorvente (L mg^{-1})
K_L	Constante de adsorção de Langmuir (L mg^{-1})
n	Constante de Freundlich relacionada com a heterogeneidade da energia sistema e do tamanho da molécula adsorvida.
q_1	Quantidade adsorvida de adsorvato no equilíbrio para modelo de pseudo primeira ordem (mg g^{-1})
q_2	Quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio para modelo de pseudo segunda ordem (mg g^{-1})
q_e	Quantidade do soluto adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1})
q_m	Capacidade de adsorção do adsorvente (mg g^{-1})
q_{max}	Capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1})
q_t	Quantidade adsorvida de adsorvato no instante de tempo t (mg g^{-1})

Q_e	Quantidade de adsorvato adsorvido por massa de adsorvente ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
R	Constante dos gases ideais ($8,314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)
R^2	Coeficiente de correlação
R_L	Fator de separação adimensional assume valores entre 0 e 1
$Rem \%$	Percentual de remoção de Cromo (%)
T	Temperatura da solução (K)
V :	Volume da solução de corante usada (L)
W :	Massa de adsorvente (g)
ΔG°	Varição da Energia livre de Gibbs (kJ mol^{-1})
ΔH°	Varição de Entalpia (kJ mol^{-1})
ΔS°	Varição de Entropia ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
λ	Parâmetro de ajuste para modulação de comprimento de onda (nm)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVOS	20
2.1 OBJETIVO GERAL	20
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
3. REFERENCIAL TEÓRICO	21
3.1 CARACTERÍSTICAS DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DA INDÚSTRIA DE GALVANOPLASTIA	21
3.2 CROMO.....	21
3.3 NANOPARTÍCULAS DE FERRO ZERO VALENTE (nFVZ).....	23
3.4 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE FERRO ZERO VALENTE	25
3.5 IMOBILIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE FERRO ZERO VALENTE	28
3.6 ADSORÇÃO	32
3.6.1 Cinética de Adsorção	34
3.6.1.1 Modelos Cinéticos	34
3.6.1.1.1 Modelo cinético de pseudo- primeira ordem.....	35
3.6.1.1.2 Modelo cinético de pseudo-segunda ordem.....	36
3.6.2 Isotermas de Adsorção.....	37
3.6.2.1 Isoterma de Langmuir.....	40
3.6.2.2 Isoterma de Freundlich.....	41
3.6.3 Termodinâmica de Adsorção.....	42
4. MATERIAL E MÉTODOS	44
4.1 FLUXOGRAMA DAS ATIVIDADES.....	45
4.2 REAGENTES	46
4.3 SÍNTESE DO FVZ.....	46
4.3.1 Síntese de ferro zero valente imobilizado em carvão ativado em pó (PAC-FVZ)	46
4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES.....	48
4.4.1 Difratomia de raios X (DRX)	48
4.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	48
4.4.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	49
4.4.4 Determinação do pH potencial de carga zero (PCZ)	49

4.5 ESTUDOS DE ADSORÇÃO.....	50
4.5.1 Preparação das soluções sintéticas de Cr (VI).....	50
4.5.2 Determinação do Cr (VI), Cromo Total e Curvas de Calibração.....	50
4.5.3 Efeito do pH na remoção do Cromo (VI)	51
4.5.4 Efeito do tempo de contato na remoção do Cromo (VI)	52
4.5.5 Modelagem Cinética de Adsorção.....	52
4.5.6 Isotermas de Adsorção.....	53
4.5.7 Parâmetros Termodinâmicos	53
4.6 COLETA E CARACTERIZAÇÃO DE ÁGUA RESIDUÁRIA COM Cr (VI).....	53
4.7 ESTUDOS COM ÁGUA RESIDUÁRIA.....	54
4.7.1 Efeito do pH na remoção do Cr (VI)	54
4.7.2 Efeitos da massa do PAC-FVZ na remoção do Cr (VI)	54
4.7.3 Efeitos do carvão ativado em pó na remoção do Cr (VI)	55
4.8 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE APÓS A ADSORÇÃO.....	55
4.8.1 Efeitos do PAC-FVZ após a adsorção na remoção do Cr (VI)	56
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES.....	57
5.1.1 Difratomia de raios x (DRX)	57
5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	61
5.1.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier (FTIR)	63
5.2 Determinação do pH potencial de carga zero (PCZ).....	66
5.3 ESTUDOS DE ADSORÇÃO.....	67
5.3.1 Curvas de Calibração para o Cr (VI)	67
5.3.2 Efeito do pH na remoção do Cromo (VI)	68
5.3.3 Efeito do tempo de contato na adsorção do cromo (VI)	70
5.3.4 Modelagem Cinética de Adsorção.....	71
5.3.5 Isotermas de Adsorção.....	72
5.3.6 Parâmetros Termodinâmicos	74
5.4 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA RESIDUÁRIA	77
5.5 ESTUDOS COM ÁGUA RESIDUÁRIA.....	78
5.5.1 Efeito do pH na remoção do Cr (VI)	78
5.5.2 Efeitos da massa do PAC-FVZ na remoção do Cr (VI)	79
5.5.3 Efeitos do carvão ativado em pó na remoção do Cr (VI).....	81
5.6 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE APÓS A ADSORÇÃO.....	82

5.6.1 Difractometria de raios X (DRX)	82
5.6.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	83
5.6.3 Efeitos do PAC-FVZ após a adsorção na remoção do Cr (VI)	83
6. CONCLUSÃO	85
7. PROPOSTAS PARA ESTUDOS FUTUROS	87
REFERÊNCIAS.....	88
ANEXOS	97

1. INTRODUÇÃO

Os metais pesados representam um grande problema quando presentes em efluentes, mesmo em pequenas concentrações podem gerar diversos problemas ambientais, como alterações das características físico-químicas da água, redução da biodiversidade e contaminação de organismos vivos (AMORIM, 2000). O cromo hexavalente Cr (VI), é conhecido por ser muito tóxico para plantas e animais, sendo um forte agente oxidante e com potencial carcinogênico (PARK et al., 2006). As principais fontes de contaminação com Cr (VI) são processos industriais da indústria de galvanoplastia, mineração, tratamento de couro, tintas, corantes, explosivos entre outras, que devem ser tratadas antes de seu lançamento.

De maneira geral, os processos de remediação de efluentes mais utilizados pela maioria das indústrias estão baseados em um pré-tratamento por sistemas físico-químicos seguido de tratamento biológico (PEREIRA; FREIRE, 2005). Já os métodos convencionais aplicáveis ao tratamento de efluentes contendo cromo incluem a oxidação, redução, neutralização, precipitação química, troca iônica, recuperação eletrolítica, extração por solventes e flotação. Neste contexto, o processo convencional mais utilizado para o tratamento de efluentes contaminados com Cr (VI) fundamenta-se na precipitação química em duas etapas, sendo que a primeira envolve a sua redução para cromo trivalente, Cr (III), enquanto que a segunda promove a precipitação do Cr (III) na forma de hidróxidos (MOURA, 2012).

Embora tratamentos convencionais como a precipitação química, sejam capazes de alcançar em condições otimizadas significativas eficiências de remoção de cromo hexavalente, em muitos casos não são eficientes na redução da concentração do contaminante a níveis compatíveis com os limites previstos na legislação ambiental ou que não apresentem efeito ecotoxicológico significativo. Em resposta a este problema, alternativas que possam ser utilizadas em substituição ou como complementação a processos convencionais (tratamento terciário) têm sido propostas.

Pesquisas com tecnologias ou processos emergentes para remoção de metais pesados de águas e solos têm sido desenvolvidas, dentre as quais, se incluem a adsorção, osmose reversa, troca iônica, extração com solvente, redução biológica, biossorção e ferro valência zero (MITRA et al., 2011). Dentre as várias

tecnologias disponíveis para remover metais pesados de águas, a utilização de partículas de ferro zero valente é relatada como uma técnica ideal para remediação *in situ* e *ex situ* devido à sua grande área superficial ativa, elevada capacidade de adsorção destes metais e devido a simplicidade e eficiência (KHATOON et al., 2013).

O FVZ têm recebido crescente interesse na área de remediação ambiental por apresentarem maior área de superfície específica, maior reatividade superficial e atividade catalítica. O uso das FVZ tem se mostrado eficiente na remoção de diversos poluentes, tais como orgânicos clorados e metais pesados em solos e águas contaminados.

Inserido nesse contexto, o presente trabalho consistiu na aplicação de ferro zero valente imobilizado em carvão ativado para o tratamento de água residuária com cromo hexavalente remanescente.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

- Sintetizar, caracterizar e avaliar a potencialidade das partículas de ferro zero valente imobilizadas em carvão ativado para o tratamento terciário de águas residuárias da indústria de galvanoplastia com cromo hexavalente remanescente.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Coletar e Caracterizar a água residuária de indústria de galvanoplastia;
- Sintetizar e caracterizar partículas de Ferro Zero Valente, através das técnicas de DRX, MEV, FTIR e PCZ;
- Imobilizar as partículas de ferro zero valente com carvão ativado em pó;
- Aplicar as FVZ imobilizadas ao tratamento de solução sintética de cromo hexavalente e de águas residuárias com cromo hexavalente remanescente;
- Estudar o efeito de variáveis experimentais como concentração de FVZ, pH do efluente, concentração de cromo e temperatura sobre a remoção de cromo hexavalente e total.
- Avaliar a eficiência das FVZ em tratamento por bateladas sucessivas.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 CARACTERÍSTICAS DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DA INDÚSTRIA DE GALVANOPLASTIA

Metais e reativos químicos são base dos processos de tratamento de superfície. A utilização destes componentes produz resíduos químicos e efluentes que podem afetar de forma drástica o ambiente, bem como causar sérios problemas de saúde na população. Alguns efeitos podem ser observados rapidamente, outros levam alguns anos até se manifestarem em sua forma mais agressiva. É importante enfatizar que, independentemente de sua concentração ou nível de toxicidade, todo efluente deve ser tratado adequadamente (PONTE, 2015).

Devido à dificuldade de se obter informações reais sobre todos os processos existentes em empresas que utilizam o tratamento de superfície para se definir qualquer tipo de processo de controle ambiental, primeiramente deve-se caracterizar os resíduos no que tange a sua composição química e estado físico. A caracterização dos efluentes líquidos fornece um perfil adequado do seu potencial poluente, ao identificar a presença dos elementos mais prováveis desta tipologia. Em processos de galvanização, tem-se a presença de cromo hexavalente, cromo trivalente, cianeto, ferro, zinco, cobre, estanho, entre outros. Nas caracterizações do efluente deve-se incluir análises de DBO, DQO, OD, pH, cor, turbidez, sólidos sedimentáveis, óleos e graxas (PONTE, 2015).

3.2 CROMO

Os metais pesados apresentam massa específica elevada, sendo maior ou igual a um determinado valor de referência, que varia entre 3,5 e 7,0 g cm⁻³. Apresentam massa atômica e número atômico elevados. Além da elevada massa específica, outras propriedades importantes para a sua definição são consideradas, como a formação de sulfetos e hidróxidos insolúveis, a formação de sais que geram soluções aquosas coloridas e a formação de complexos coloridos. Cabe destacar

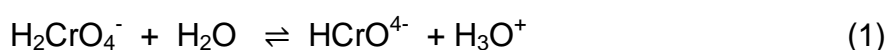
que a principal técnica de remoção de metais no tratamento de efluentes industriais é a precipitação, geralmente com a elevação do pH e a formação de hidróxidos insolúveis. Para a maioria dessas classificações, o conceito metal pesado está associado com propriedades químicas que não expressam seu potencial tóxico (LIMA; MERÇON, 2011).

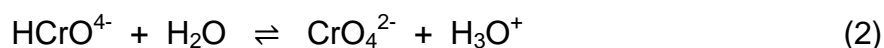
Os metais pesados não são biodegradáveis e tendem a se acumular em organismos vivos, sendo que muitos são conhecidos por serem tóxicos ou cancerígenos. Os metais pesados tóxicos de particular preocupação no tratamento de águas residuais incluem cromo, cobre, níquel, mercúrio, cádmio e chumbo (FU et al., 2014).

O cromo (Cr), em particular, é um dos metais pesados tóxicos, normalmente encontrado em águas residuais, devido às atividades industriais de metalurgia, curtimento de couro e galvanoplastia. Na natureza, o cromo pode ser encontrado principalmente em dois estados de oxidação: cromo hexavalente [Cr(VI)] e cromo trivalente [Cr(III)]. Os dois estados são diferentes no que diz respeito às propriedades físico-químicas e a reatividade química e bioquímica. O cromo hexavalente é um metal altamente tóxico e cancerígeno, que pode causar dermatite, rinite, e até mesmo câncer de pulmão ou de faringe. Devido à sua significativa mobilidade a nível de subsolo, o risco potencial de contaminação da água de superfície é elevada. O cromo trivalente, por outro lado, é menos tóxico, imóvel, e precipita na forma de $\text{Cr}(\text{OH})_3$, sendo considerado como um composto essencial para o bom funcionamento dos organismos vivos (KHATOON et al., 2013).

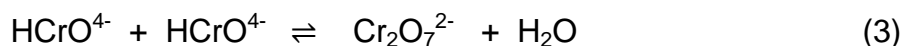
Devido à toxicidade do cromo hexavalente, é importante o conhecimento, em uma amostra que contenha cromo total, em que forma este se encontra: trivalente ou hexavalente. Com prova de que esta diferenciação entre as formas de cromo é importante tem-se a Resolução CONAMA 430/2011, onde o limite definido para cromo trivalente é de 1 mg L^{-1} , enquanto para o cromo hexavalente é de apenas $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ (ANDRADE; SILVA, 2016).

O cromo hexavalente pode ser encontrado em solução ou como molécula de ácido crômico (H_2CrO_4), cromato (CrO_4^{2-}) e bicromato (HCrO_4^-). As equações 1 e 2 apresentam as interconversões destes compostos (GHEJU, 2011).





Em pH entre 2 e 6, o HCrO_4^- forma o dicromato $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, conforme a equação 3 (GHEJU, 2011).



3.3 NANOPARTÍCULAS DE FERRO ZERO VALENTE (nFVZ)

O ferro é um dos elementos mais abundantes na crosta terrestre, ocorrendo na natureza principalmente na forma de compostos como hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4), siderita (FeCO_3), limonita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e pirita (FeS_2), sendo a hematita o seu principal mineral. As propriedades físicas e químicas do ferro lhe conferem uma enorme importância nos mais diversos ramos produtivos, incluindo processos químicos ambientais, em que o FVZ, em particular, tem atraído grande interesse como ferramenta de remediação ambiental, devido a sua eficiência na degradação de compostos recalcitrantes, facilidade de obtenção, baixo custo e compatibilidade ambiental (ABBOTT et al., 2015, MEDEIROS et al., 2010).

A remediação ambiental depende da natureza do contaminante, mas em todos os casos é impulsionado pela oxidação de FVZ. No caso dos compostos orgânicos clorados, por exemplo, o contaminante alvo nocivo é reduzido e transformado em espécies relativamente inócuas, enquanto que para as águas contaminadas com metais pesados, a descontaminação ocorre por adsorção sobre a superfície do ferro (DICKINSON; SCOTT, 2010).

Fu et al. (2014) utilizaram o FVZ para remediar uma gama de contaminantes de águas subterrâneas e residuais. Segundo os autores, o mecanismo de reação do FVZ varia de acordo com os tipos de contaminantes presentes nessas águas. Tratam-se de mecanismos complexos, que envolvem processos de oxidação, redução, adsorção e precipitação, conforme mostrado na Figura 1.

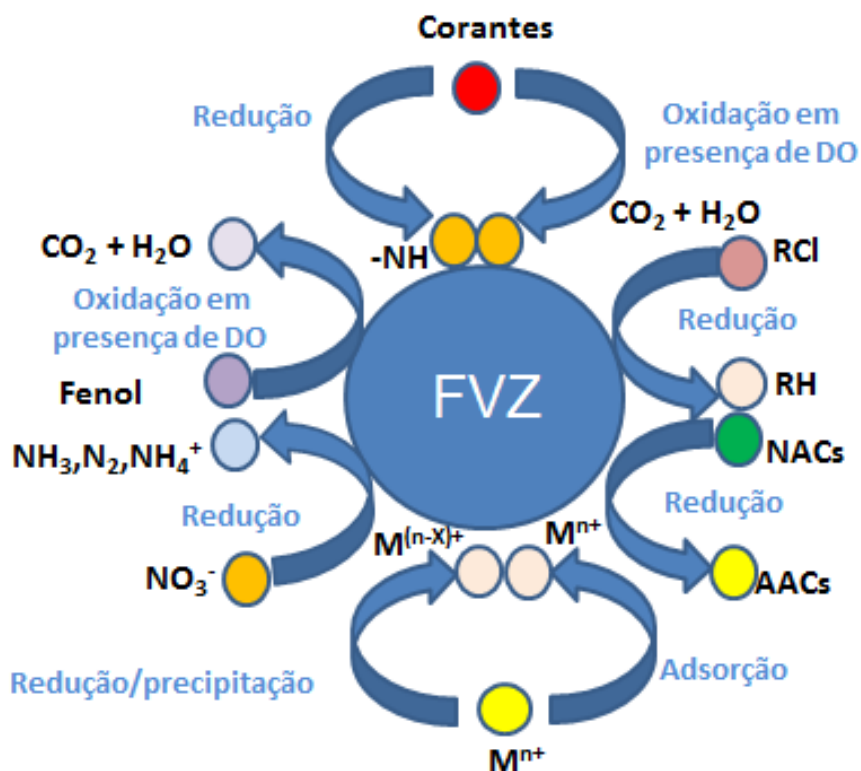


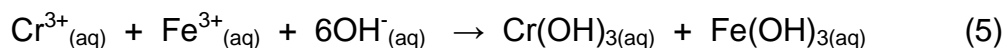
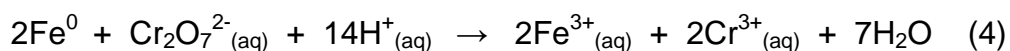
Figura 1. Modelo esquemático dos mecanismos de reação do FVZ com diferentes contaminantes.

Legenda: RCL=composto orgânico clorado; RH=hidrocarboneto; NACs= Compostos nitroaromáticos; AACs= Compostos aromáticos de amina; DO= Demanda de oxigênio.

Fonte: Fu et al. (2014)

Durante as duas últimas décadas, o interesse pelo uso das nFVZ como agente redutor do cromo hexavalente tem aumentado. Entre várias tecnologias disponíveis, a utilização de nFVZ é relatada como uma técnica ideal para correção in-situ, devido à sua elevada área superficial ativa, alta reatividade e capacidade de adsorção de metais pesados. Diversos estudos têm relatado a utilização de nFVZ para a remoção de Cr (VI) presente em soluções aquosas. O mecanismo de remoção contempla etapas de redução, complexação, adsorção, precipitação ou co precipitação (KHATOON et al., 2013).

Segundo Fu et al. (2014) e Mitra et al. (2011), a remediação de Cr^{6+} por Fe^0 , inicia-se pela adsorção instantânea do íon na superfície do Fe^0 , onde se dá a transferência de elétrons, em que o Cr^{6+} é reduzido a Cr^{3+} e Fe^0 é oxidado a Fe^{3+} . Em seguida, ocorre a precipitação de hidróxidos de Cr e Fe, de acordo com as equações 4 e 5.



Uma nova tecnologia baseada em ferro metálico está em desenvolvimento para a remediação de águas subterrâneas contaminadas, a qual envolve a colocação de barreiras redox permeáveis (PRB) abaixo do solo, na superfície do caminho do fluxo de água subterrânea. Um PRB consiste em uma camada vertical grossa e larga de ferro granular. No que diz respeito ao tratamento de águas residuais industriais, partículas de ferro ou lã de aço são opções viáveis para a redução do Cr (VI). As partículas metálicas ativas utilizadas nos PRB, tais como FVZ, promovem a remoção rápida de contaminantes como o Cr (VI), por vários mecanismos, incluindo adsorção e precipitação redutora (MITRA et al., 2011).

Estudos mostram que a reatividade de FVZ tende a aumentar com a área superficial, que é maximizada quando se utiliza ferro em escala nanométrica. Yuvakkumara et al. (2011) observaram que a maioria dos autores obtêm, em suas sínteses, partículas de FVZ com diâmetro na faixa de 10-100 nm e área superficial na faixa de 14-35 m² g⁻¹. Estes relativos tamanhos de partículas e áreas superficiais são as características mais importantes que proporcionam grande vantagem na utilização de nFVZ na remediação de águas e solos contaminados.

3.4 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE FERRO ZERO VALENTE

O método mais utilizado para síntese de nanopartículas de ferro zero valente foi descrito pela primeira vez por Wang e Zhang em 1997. Os autores empregaram boro-hidreto de sódio (NaBH₄) para reduzir o ferro (II) a ferro metálico, conforme descrito na Equação 6 e ilustrado na Figura 2. O método fundamenta-se na adição do agente redutor à uma solução contendo sais de ferro II desoxigenada e sob agitação, sendo que a formação das partículas de ferro zero ocorre concomitantemente à produção de gás hidrogênio (ZHANG et al., 2006). O tamanho

e a reatividade das partículas são geralmente dependentes das condições de síntese, que afetam as etapas de formação da partícula (BARRETO-RODRIGUES et al., 2017).

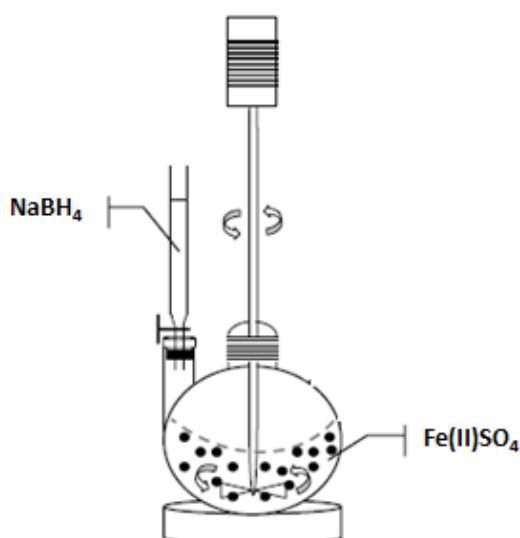
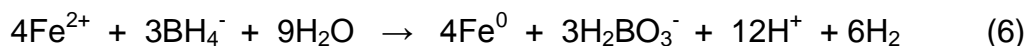


Figura 1. Esquema da adição do NaBH₄ à solução de Fe (II).
Fonte: SUN et al.(2006)

Nas últimas décadas, diversos pesquisadores têm estudado variações desta rota sintética com o objetivo de produzir partículas cada vez mais reativas para aplicações diversas (SUN et al., 2006, DICKINSON; SCOTT, 2010, SINGH et al., 2011). Dentre as principais variáveis de síntese estudadas, estão as concentrações de sais de ferro e de agente redutor (NaBH₄), pH e velocidade de adição de NaBH₄ (BARRETO-RODRIGUES et al., 2017).

O quadro 1 resume algumas das principais rotas sintéticas de ferro zero valente nanoestruturado via redução de sais de ferro com borohidreto de sódio.

Quadro 1. Rotas sintéticas e natureza química de nanopartículas de ferro zero valente.

Rota	Resultado	Autores (ano)
Dissolução de 7,65 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em 50 mL de água e utilização de solução de NaOH 4 M para ajuste do pH no intervalo de 6,2 - 7,0. Os sais foram reduzidos a nanopartículas por adição de 3,0 g de NaBH_4 . As nanopartículas foram isoladas por centrifugação e, em seguida, lavadas, sequencialmente com água, etanol e acetona e secas sob baixo vácuo durante 48 h e então armazenadas em nitrogênio.	Nanopartículas com 3-4 nm (tamanho de partícula), $19,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ de área superficial (BET).	DICKINSON; SCOTT, (2010)
Síntese de nanopartículas de Fe^0 pela redução de cloreto férrico (FeCl_3) com boro-hidreto de sódio utilizando o Método de Sun <i>et al.</i> (2006) em uma proporção em volume de 1: 1 de NaBH_4 (0,2 M) e solução de FeCl_3 (0,05 M) as quais foram misturadas em um reator durante 30 minutos. O boro-hidreto foi usado em excesso para acelerar a síntese.	Nanopartículas com tamanho médio de 26,4 nm. Tamanho médio do cristalito de Fe^0 de 15,9 nm calculado pela equação de Scherer.	SINGH et al. (2011)
Utilização de uma proporção em volume 1:1 de NaBH_4 (0,2 M) e $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,05 M). O excesso de boro-hidreto (0,2 M) foi usado para acelerar a síntese. As partículas geradas foram filtradas a vácuo e lavadas primeiramente com água deionizada e, em seguida, com etanol diluído a 5%.	Nanopartículas com 80% de Fe^0 . Uma média de $14,50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (BET). Tamanho de partícula médio em torno de 53 nm.	SUN et al. (2006)

<p>Preparação de nFZV por meio da redução de íon ferroso a ferro zero via método de redução com NaBH₄ numa razão molar Fe²⁺:(BH₄)⁻ de 1:3. Adicionaram 25 mL de solução de NaBH₄ 1,5 mol/L sob velocidade controlada a 100 mL de FeSO₄.7H₂O 0,125 mol/L pH 3,0 sob atmosfera de N₂. Após a síntese, foi realizada a purificação das nanopartículas através de etapas de lavagem com etanol e água desoxigenada e posterior secagem. Ambas as etapas foram conduzidas sob atmosfera inerte de N₂.</p>	<p>Nanopartículas com 93% de Fe⁰. Área superficial de 45 m² g⁻¹ e tamanho médio de partícula de 60 nm.</p>	<p>BARRETO-RODRIGUES et al. (2017)</p>
---	---	--

3.5 IMOBILIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE FERRO ZERO VALENTE

Partículas de nFVZ sintetizadas tendem a aglomerar-se rapidamente na água através de forças de Van der Waals e por atração magnética, formando partículas com diâmetros variando de microns a vários milímetros. Além disso, partículas de nFVZ podem reagir com o meio circundante (oxigênio dissolvido, água e outros agentes oxidantes), levando à rápida perda da reatividade (JIAO et al., 2015; FU et al., 2014).

Como o ferro é altamente disperso, a remediação é mais rápida e eficiente. O material suportado também pode servir para pré-concentrar reagentes, mediar as reações de transferência de elétrons e promover o crescimento das fases do produto. O ferro zero valente suportado geralmente tem maior atividade e maior flexibilidade para aplicações de remediação ambiental se comparado às nanopartículas livres (ZHANG et al., 2006).

Li et al. (2010), utilizaram esferas de quitosana para imobilizar as nFVZ (CS-nFVZ) como uma maneira de redução de Cr (VI) em águas residuais, conforme ilustrado na Figura 3.

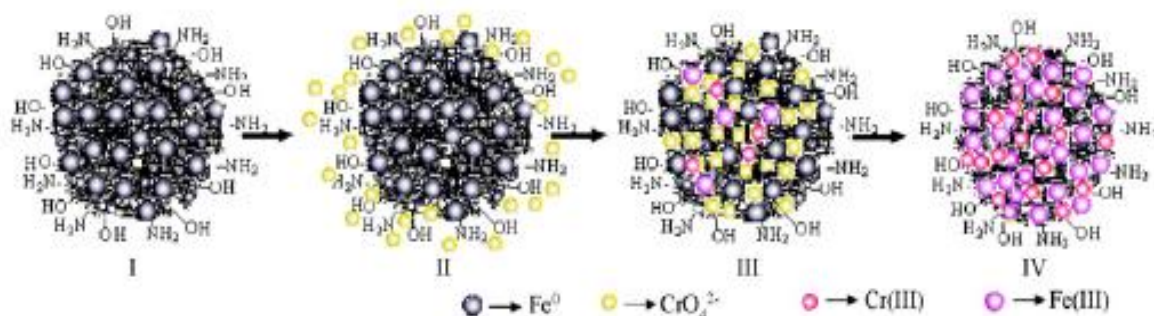


Figura 2. Esquema do mecanismo de remoção de Cr (VI) por CS-nFVZ
Fonte: LI et al. (2010)

O mecanismo proposto por Li et al. (2010) apresenta grupos amino e hidroxila expostos na superfície das CS-nFVZ (I), em seguida o Cr (VI) é acumulado na superfície das CS-nFVZ quando estas são expostas a solução CrO_4^{2-} (II), a maior parte de CrO_4^{2-} entram nas esferas CS-nFVZ e reagem com as nFVZ (III), ocorrendo a seguinte reação conforme apresentado na equação 7, o Fe^0 é oxidado a Fe (III), reduzindo o Cr (VI) a Cr (III) que predominam na superfície das nFVZ (IV).



Fu et al. (2013) propuseram uma maneira de redução e remoção de Cr (VI) e Cr (III) mediado por uma resina usada para imobilizar as nFVZ (R-nFVZ), ilustrada na Figura 4. De acordo com esta metodologia, a primeira etapa (A) envolve a troca de íons na superfície da resina, que resulta em uma elevada concentração superficial de Fe^{2+} ; na segunda etapa (B), o ferro presente na superfície da resina (Resina- Fe^{2+}) reage com BH_4^- formando R-nFVZ; (C) ocorre a reação $\text{HCrO}_4^- + \text{Fe}^0 + 7\text{H}^+ \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$ com formação de Cr(III) e Fe(III) co-precipitados de acordo com a equação: $(1-x)\text{Fe}^{3+} + x\text{Cr}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$; e (D) o Cr(III) troca de íons com o Na^+ , permanecendo na resina enquanto o Na^+ é expulso.

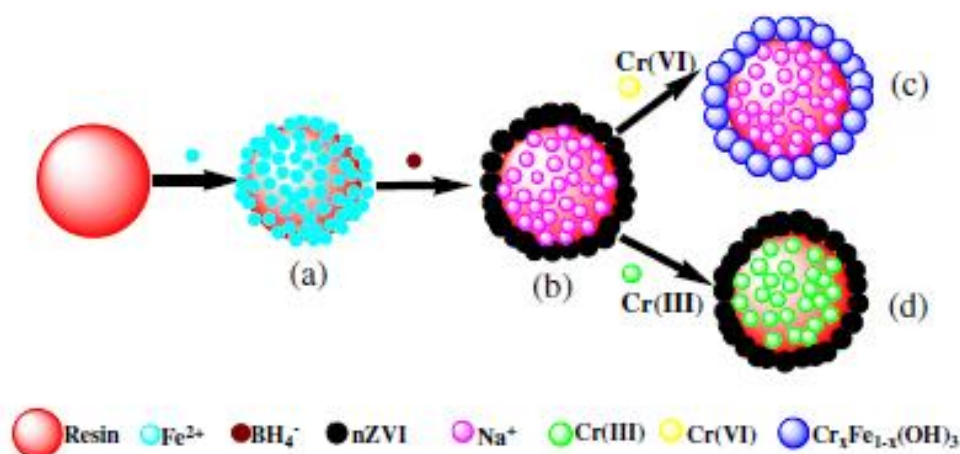


Figura 3. Esquema do mecanismo de remoção de Cr (VI) e Cr (III) por R-nFVZ
 Fonte: FU et al. (2013)

Nanopartículas de FVZ imobilizadas em materiais sólidos porosos, tais como carbono, resinas, bentonita, caulinita e zeólitas têm sido utilizadas para remoção de diferentes contaminantes. Liu et al. (2013), por exemplo, averiguaram a aplicação de quitosana como material de suporte em PRBs para remover metais presentes em águas residuais de galvanoplastia. A capacidade de remoção de Cr total, Cu (II), Cd (II) e Pb (II) destas águas foi de 89,4%, 98,9%, 94,9% e 99,4%, respectivamente. Em outra aplicação relevante, Zhang et al. (2010) utilizaram caulinita como suporte para FVZ, onde 5 g L^{-1} de caulinita-nFVZ foram aplicadas para remover Pb (II) de solução aquosa contendo 500 mg L^{-1} de Pb (II), tendo sido possível a remoção de 90,1% de Pb (II) em apenas 60 minutos de tratamento.

Vários métodos têm sido investigados para estabilizar as nanopartículas de ferro sintetizadas. Jiao et al. (2015), por exemplo, obtiveram sucesso na inibição da agregação de nanopartículas de ferro ao empregarem o carvão aniônico hidrófilo e a quitosana/sílica como suportes. Também foram utilizados amido e carboximetilcelulose como suportes para aumentar a dispersão de partículas e para melhorar o desempenho da reação.

O ágar também foi aplicado como um suporte eficaz na preparação de nanopartículas de metais tais como a prata (SHUKLA et al., 2012), devido as suas propriedades reológicas, que o fazem interagir com nanopartículas de ferro, tornando-as muito mais estáveis, isto porque na superfície das nFVZ pode ocorrer uma repulsão eletrostática, tornando as nanopartículas separadas umas das outras

(NORZIAH et al., 2006; HE et al., 2007). As nanopartículas de ferro zero valente imobilizadas em ágar (A-nFVZ) podem ser separadas da fase líquida através da aplicação de um campo magnético. Em estudo realizado por Jiao et al. (2015), observou-se que as partículas de A-nFVZ puderam ser uniformemente dispersas em líquido durante 24 horas, enquanto que as partículas de ferro não imobilizadas em ágar aglomeraram-se e precipitaram totalmente em solução aquosa em 5 minutos.

Jung et al. (2013) compararam a remoção do Cr (VI) usando carvão ativado em pó (PAC), quitosana e nanotubos de carbono mono/multicamada e verificaram que a capacidade máxima de adsorção foi de 46,9 mg g⁻¹ para o PAC, sendo a mais alta entre os adsorventes usados no estudo, em função do PAC apresentar alta porosidade, grande área de superfície e alta eficiência de adsorção.

O quadro 2 resume algumas das imobilizações das nanopartículas de ferro zero valente.

Quadro 2. Imobilizações das nanopartículas de ferro zero valente

Imobilizações das nanopartículas	Resultados	Autores (ano)
Imobilização de ferro zero valente em esferas de quitosana	83% de eficiência de remoção de Cr (VI) em um período de 30 minutos.	LIU et al. (2010)
Imobilização de ferro zero valente em caulinita	Área superficial da caulinita de 6,7 m ² g ⁻¹ (BET-N ₂). Tamanho das partículas de caulinita entre 1,1 e 17,4 µm. Área superficial das nFVZ imobilizadas com caulinita 9,6 m ² g ⁻¹ . Nanopartículas com tamanhos entre 10 e 80 nm.	UZUM et al. (2009)
Imobilização de ferro zero valente em alginato de cálcio	Tamanho de partícula das nFVZ livres de 35 nm, área superficial de 25 m ² g ⁻¹ (BET). Tamanho médio das nFVZ imobilizadas em esferas de alginato de cálcio 3,4 µm.	BEZBARUAH et al. (2014)

<p>Imobilização de nanopartículas bimetálicas Ni/Fe em alginato de cálcio</p>	<p>Em um período de 120 min, nanopartículas Ni/Fe imobilizadas tiveram eficiência de remoção de Cu(II) de 86,7%, enquanto que as livres apresentam eficiência de 83,9%. Para o monoclórobenzeno, a eficiência de remoção foi de 99,1% utilizando as nanopartículas imobilizadas e de 94,7% usando as livres.</p>	<p>KUANG et al. (2015)</p>
<p>Imobilização das nanopartículas bimetálicas Ag/Fe em carvão ativado (PAC-Fe⁰/Ag)</p>	<p>Em um período de 60 min, com pH 3, ocorreu adsorção máxima de 91,95% de Cr (VI).</p>	<p>KAKAVANDI et al. (2014)</p>
<p>Imobilização de ferro zero valente em fibras de carbono ativado (ACFF-nFVZ)</p>	<p>Apresentou capacidade de remoção de Cr (VI) de 67,0% para a ACFF-nFVZ, sendo maior que as fibras de carbono ativado (ACFF) que foi de 52,6%, e de 59,4% para as nFVZ.</p>	<p>HUANG et al. (2014)</p>
<p>Imobilização de nanopartículas bimetálicas Ag/Fe em alginato de cálcio</p>	<p>Tamanho médio de partícula de 80 nm e 22 m² g⁻¹ de área superficial. Em um período de 30 min, ocorreu a descloração e degradação do 4-Clorofenol quando combinadas com o H₂O₂.</p>	<p>BARRETO-RODRIGUES et al. (2017)</p>

3.6 ADSORÇÃO

A adsorção é uma operação de transferência de massa, a qual estuda a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos (RUTHVEN, 1984).

Quando diversos componentes puderem ser adsorvidos, geralmente o sólido é seletivo, o que torna possível fracionar a solução ou mistura. Nesta mistura têm-se duas fases, o componente que está diluído na fase líquida, e um sólido. Quando estas duas fases entram em contato, o composto que está diluído se difunde a partir da fase fluida para a superfície do adsorvente. A força motriz para esta difusão é a diferença de concentração do adsorbato presente na fase fluida e do adsorbato na superfície do material sólido. Este fenômeno de concentração de uma substância na superfície de um sólido ou líquido é conhecido como adsorção. A substância que retém, em sua superfície, a outra é chamada de adsorvente e aquela que é atraída é chamada de adsorbato ou adsorbato (KLEINUBING, 2006; MARON; PRUTTON, 2005).

As moléculas e átomos podem se ligar às superfícies sólidas por duas maneiras: interação de Van de Waals ou ligações químicas, sendo classificadas em adsorção física e química (ATKINS; DE PAULA, 2012).

De acordo com Coelho (2006), a adsorção física (fisissorção), conhecida também como adsorção de Van der Waals, ocorre quando forças intermoleculares de atração entre as moléculas do fluido e a superfície do sólido são maiores do que as forças de atração entre as próprias moléculas do fluido. Estas moléculas aderem-se à superfície do sólido e o equilíbrio é estabelecido entre o fluido adsorvido e o restante que permaneceu na fase líquida. A adsorção física apresenta características de longo alcance e só mais fracas do que a adsorção química. A energia liberada quando uma partícula é fisissorvida é da mesma ordem da entalpia de condensação. A fisissorção é rápida e reversível, tende a formar multicamadas, e a entalpia da adsorção física apresenta valores na faixa 20 kJ mol^{-1} (ATKINS; DE PAULA, 2012).

A adsorção química pode ser chamada de quimissorção. As moléculas ou átomos do adsorbato unem-se à superfície do adsorvente por ligações químicas, predominantemente por ligações covalentes. Este tipo de adsorção é caracterizada por ser mais lenta e irreversível, sendo que a ligação é mais forte sobre a superfície do adsorvente, formando um composto sobre esta, favorecendo a formação de monocamada. A entalpia de adsorção química apresenta valores na faixa 200 kJ mol^{-1} (MARON; PRUTTON, 2005; ATKINS; DE PAULA, 2012).

Para Foust (1980), vários fatores podem afetar a adsorção, entre eles, a estrutura molecular ou natureza do adsorvente, a solubilidade do soluto, o pH do

meio e a temperatura. A estrutura molecular ou a natureza do adsorvente é particularmente importante no ordenamento do grau de adsorção que pode ocorrer e o tipo e a localização dos grupos funcionais responsáveis pela adsorção. Outro fator importante que afeta a adsorção é o diâmetro molecular do adsorvato. Compostos com diâmetros moleculares menores têm maior facilidade em difundir-se para o interior do sólido e, conseqüentemente, a adsorção é facilitada.

3.6.1 Cinética de Adsorção

De acordo com Ho (2004), a cinética da adsorção depende da interação adsorvato-adsorvente e das condições do sistema. O mecanismo e a velocidade da reação são os dois elementos fundamentais para avaliar o processo de operação da adsorção. Já a taxa de adsorção do soluto determina o tempo de permanência necessário para completar a reação de adsorção e pode ser avaliada pela análise cinética. A cinética junto com a modelagem matemática, auxilia a prever a taxa de variação da concentração do adsorvato em relação ao tempo em uma espécie específica de adsorvente (BORBA et al., 2012).

3.6.1.1 Modelos Cinéticos

Segundo Mahmoodi et al. (2011), vários modelos cinéticos podem ser utilizados para delinear o mecanismo do processo de adsorção, entre eles, a reação química, o controle da difusão e transferência de massa, os quais podem ser utilizados para corroborar os dados experimentais.

Dentre os modelos mais estudados para avaliar as constantes de velocidade de difusão química, se encontram os sistemas de pseudo- primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

3.6.1.1.1 Modelo cinético de pseudo- primeira ordem

A equação de pseudo-primeira ordem foi a primeira equação de velocidade utilizada para descrever o processo de adsorção em sistemas líquido-sólido. Esta foi proposta por Lagergren em 1898 baseada na capacidade de adsorção do sólido (HO, 2004).

O modelo de acordo Ho; Mckay (1998) está representado na equação (8).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_1 - q_t) \quad (8)$$

Sendo:

k_1 : Constante da taxa de adsorção do modelo pseudo primeira ordem (min^{-1});

q_1 : Quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1});

q_t : Quantidade adsorvida no instante de tempo t (mg g^{-1});

Integrando-se a Equação (8) com as condições de contorno $t=0$ até $t=t$ e $q_t=0$ até $q_t=q_t$, obtém-se a equação 9:

$$q_t = q_1(1 - e^{-k_1 t}) \quad (9)$$

A equação 9 pode ser rearranjada para a forma linear representada na equação 10:

$$\log(q_1 - q_t) = \log q_m - \left(\frac{k_1}{2,303}\right) t \quad (10)$$

Sendo

q_m : Quantidade adsorvida calculada no equilíbrio (mg g^{-1});

Construindo-se o gráfico $\log(q_1 - q_t)$ versus t , obtém-se a cinética de adsorção de pseudo primeira ordem. Os valores da constante da taxa de adsorção k_1 podem ser determinados através da intercepção desse gráfico.

De acordo com Ho; Mckay (1998), se o coeficiente linear não for igual a q_1 , mesmo tendo um alto coeficiente de correlação, a reação não tem a probabilidade de seguir o modelo de pseudo primeira ordem.

3.6.1.1.2 Modelo cinético de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem baseia-se na hipótese de que a velocidade de adsorção é diretamente proporcional ao quadrado de sítios disponíveis. A modelagem matemática pode ser representada pela equação (11), (HO; MCKAY, 1998).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_2 - q_t)^2 \quad (11)$$

Sendo

k_2 : Constante da taxa de adsorção de pseudo segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$);

q_2 : Quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1});

q_t : Quantidade adsorvida no instante de tempo t (mg g^{-1});

Integrando-se a Equação (11) com as condições de contorno $t=0$ até $t=t$ e $q_t=0$ até $q_t=q_t$, obtém-se a equação 12:

$$\frac{1}{(q_2 - q_t)} = \frac{1}{q_2} + k_2 t \quad (12)$$

A equação 12 pode ser rearranjada para a forma linear representada pela equação 13:

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{(k_2 * q_2^2)} \right) + \left(\frac{1}{q_2} \right) t \quad (13)$$

Construindo-se o gráfico $\frac{t}{q_t}$ versus t , obtêm-se os valores de q_2 e interceptando-se o gráfico pode-se calcular k_2 .

Segundo Ho; Mckay (1998), se q_2 é igual a capacidade de equilíbrio obtida experimentalmente este modelo será válido.

3.6.2 Isotermas de Adsorção

As isotermas auxiliam na determinação da capacidade de adsorção do material, ajudando na apreciação do desempenho do sistema de adsorção. Exercem um papel importante na elaboração de modelos para análise e especificação dos sistemas de adsorção, permitindo uma melhor avaliação teórica e interpretações termodinâmicas (REIS, 2013).

De acordo com a forma da curva de adsorção, são definidas as possibilidades em que pode ocorrer o processo de adsorção, ilustrado na Figura 5 (RODRÍGUEZ; LINARES; GUADALUPE, 2009).

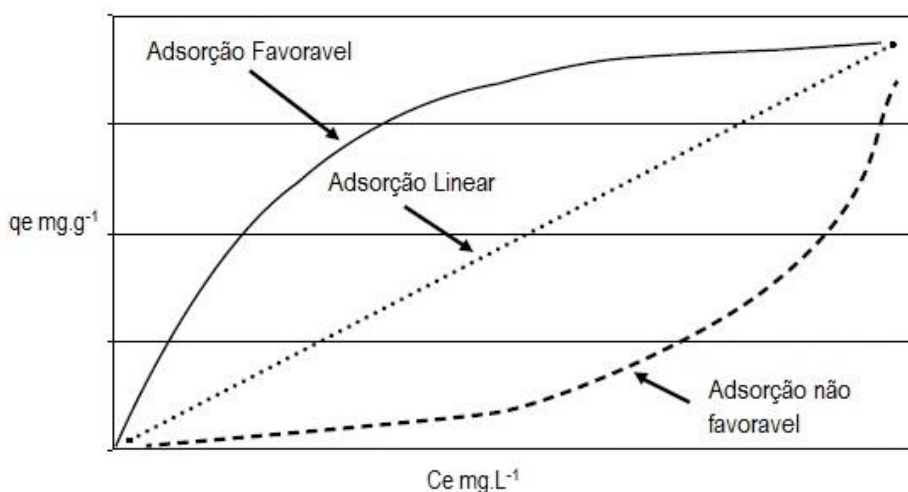


Figura 4. Tipos de Isotermas

Fonte: Adaptado de Rodríguez, Linares e Guadalupe (2009) por ALBORNOZ-MARÌN (2015).

A isoterma linear diz que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. Já a isoterma favorável informa que a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida e a isoterma irreversível e a desfavorável revelam que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida e que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa, mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida (NASCIMENTO et al., 2014).

Dados de equilíbrio são geralmente reportados na forma de isoterma, que são diagramas mostrando a variação da concentração de equilíbrio no sólido adsorvente com a pressão parcial ou concentração da fase fluida, em uma temperatura específica, sendo a determinação experimental das isotermas o primeiro passo no estudo de um novo sistema adsorbato/adsorvente (RUTHVEN, 1984).

A Figura 6 ilustra os tipos de isotermas, segunda a classificação da IUPAC.

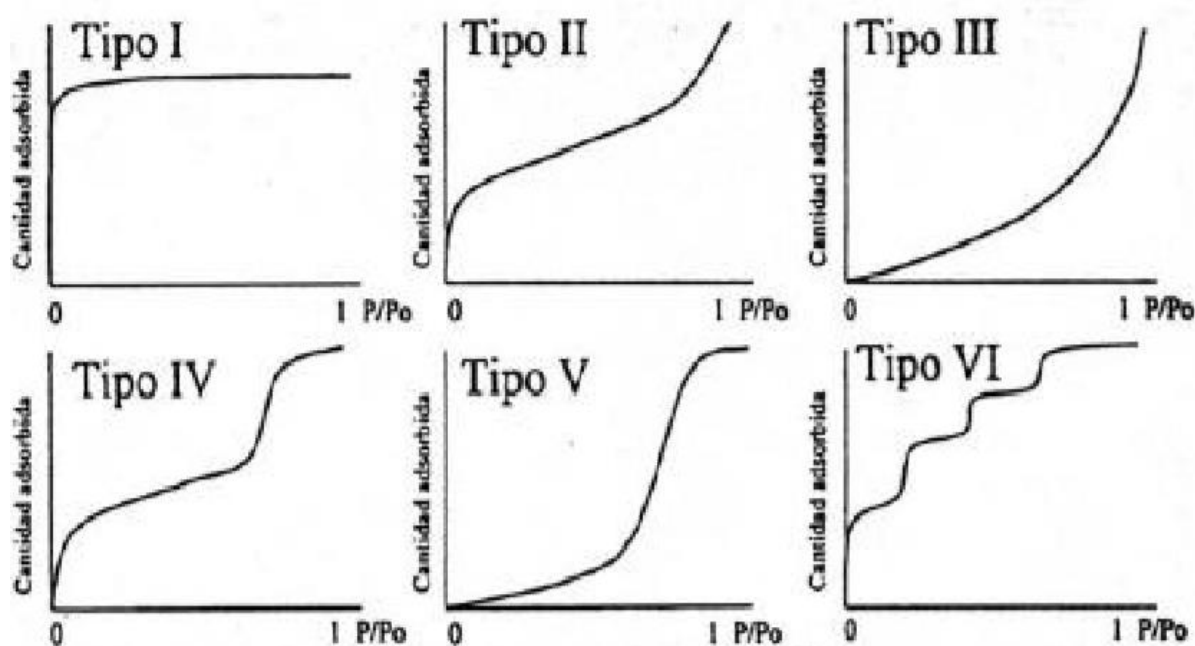


Figura 5. Tipos de Isotermas de Adsorção.
 Fonte: ROUQUEROL et al. (1999)

A isoterma do tipo I é frequentemente chamada do tipo Langmuir. Na adsorção física, a isoterma deste tipo indica a presença de micro poros. A isoterma do tipo II, a teoria de adsorção em multicamada de Brunauer, Emmett e Teller (BET) foram desenvolvidas para esse tipo de adsorção. Essa isoterma indica o processo de adsorção em multicamadas, sugerindo a presença de superfície não porosa ou macro porosa. A isoterma do tipo III origina-se da superfície não porosa ou macro porosa que interage muito fracamente com as moléculas do adsorvente. Conforme a adsorção ocorre, a adsorção adicional é facilitada porque a interação do adsorbato com a camada adsorvida é maior do que a adsorção com a superfície do adsorvente. A isoterma do tipo IV fornece informação sobre a estrutura de mesoporos através da histerese, que é a não sobreposição da seção do adsorção e da dessorção. A primeira inclinação corresponde à cobertura de uma monocamada. A segunda inclinação mostra a adsorção devido à condensação capilar. As isotermas dos tipos IV e V são características da adsorção, cujas interações entre o adsorvente e o adsorbato são fracas. A isoterma do tipo VI é pouco frequente e ocorre para sólidos não porosos (ROUQUEROL et al., 1999; RUTHVEN, 1984).

As isotermas podem ser representadas por modelos simples que relacionam diretamente a massa de adsorbato no adsorvente em função da pressão parcial ou

da concentração da fase fluida. Os modelos matemáticos mais utilizados no estudo de adsorção monocomponente são os modelos de Langmuir e Freundlich (KLEINUBING, 2006).

3.6.2.1 Isoterma de Langmuir

No modelo proposto por Langmuir, a adsorção é restrita à monocamada, baseando-se na hipótese de movimento das moléculas adsorvidas pela superfície do adsorvente, sendo que, à medida que mais moléculas são adsorvidas, há uma distribuição uniforme formando uma monocamada que recobre toda a superfície (AMUDA et al., 2007).

A isoterma de Langmuir descreve a adsorção em sítios específicos e homogêneos do adsorvente, assumindo uma adsorção em monocamada (FOO; HAMEED, 2010). A expressão do Modelo de Langmuir é representada pela equação 14:

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (14)$$

Onde

q_e : Quantidade do soluto adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1});

C_e : Concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1});

q_{max} : Capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1});

K_L : Constante de interação adsorvato/adsorvente (L mg^{-1});

A equação 15 pode ser escrita na forma linear:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}K_L} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (15)$$

Através do gráfico de $\frac{C_e}{q_e}$ versus C_e pode-se obter os valores de q_{max} e K_L . O fator de separação adimensional R_L é definido como uma característica especial da isoterma de Langmuir e pode ser escrita de acordo com a equação 16 (ELEMEN et al., 2012):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (16)$$

Onde:

C_0 : é a concentração inicial de soluto;

K_L : constante de adsorção de Langmuir ($L \text{ mg}^{-1}$).

3.6.2.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma proposta por Freundlich foi uma das primeiras a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução em um modelo com características empíricas. Este modelo pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada (CIOLA, 1981; MCKAY, 1996).

A equação 17 da isoterma de Freundlich tem a seguinte forma:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (17)$$

Em que:

C_e : Concentração de equilíbrio em solução (mg L^{-1});

q_e : Quantidade do soluto adsorvido (mg g^{-1});

K_f : Constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($\text{mg}^{-1-(1/n)} (\text{g}^{-1}) \text{ L}^{1/n}$).

n : é a constante de Freundlich relacionada com a heterogeneidade da energia do sistema e do tamanho da molécula adsorvida (adimensional).

A forma linear da equação de Freundlich (18) é a seguinte:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (18)$$

A constante K_f e o expoente $\frac{1}{n}$ podem se obtidos através do gráfico de $\log q_e$ versus $\log C_e$.

3.6.3 Termodinâmica de Adsorção

A abordagem termodinâmica do estudo de equilíbrio pode ser aplicada à adsorção, pois envolve um equilíbrio de fases com uma distribuição do adsorvato entre o fluido e o adsorvente, de modo que a camada adsorvida pode ser tratada como uma fase distinta no sentido termodinâmico. A camada da superfície, que consiste no adsorvente e o adsorvato, pode ser considerada como uma única fase, que tem as propriedades gerais de uma solução. O adsorvente pode ser considerado termodinamicamente inerte, se suas propriedades termodinâmicas e geométricas podem ser consideradas independentes da temperatura e da pressão do gás circundante e da concentração de moléculas adsorvidas (RUTHVEN, 1984).

As alterações na energia livre de Gibbs (ΔG) para o processo de adsorção a uma temperatura constante podem ser obtidas usando-se as Equações 19 e 20.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (19)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_b \quad (20)$$

A variação de entalpia (ΔH°) e a variação de entropia (ΔS°) podem ser também calculadas utilizando-se a equação de Van't Hoff a partir de uma representação gráfica de $\ln K_b$ versus $\frac{1}{T}$, conforme a equação 21.

Sendo:

T : Temperatura da solução (K);

R : Constante dos gases ideais ($8,314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$);

K_b : Constante de equilíbrio do processo de adsorção em temperaturas determinadas.

$$\ln K_b = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (21)$$

A dependência da temperatura dos parâmetros cinéticos do processo de adsorção pode ser calculada mediante a Equação 22, de Arrhenius (MAHMOODI et al., 2011).

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (22)$$

Sendo:

k : Constante de velocidade do processo de adsorção;

A : Fator pré exponencial correspondente à constante de Arrhenius;

E_a : Energia de ativação (J mol^{-1}).

A partir do gráfico de $\ln k$ versus $\frac{1}{T}$ é possível obter a energia de ativação da adsorção E_a .

4. MATERIAL E MÉTODOS

As etapas de síntese, imobilização, caracterização e aplicação do Ferro zero valente imobilizado em partículas de carvão ativado em pó no processo de adsorção do Cr (VI) são apresentadas no fluxograma descrito na Figura 7.

4.1 FLUXOGRAMA DAS ATIVIDADES

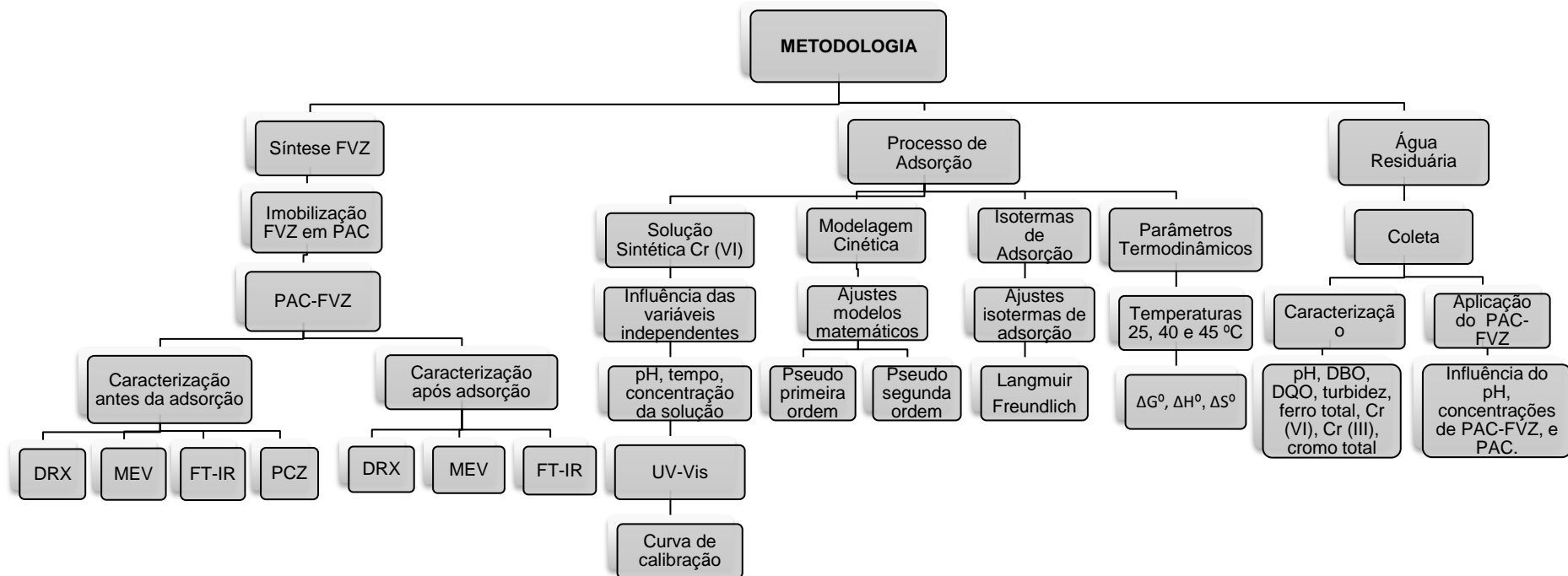


Figura 6. Fluxograma das atividades

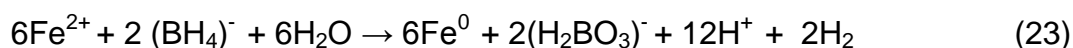
4.2 REAGENTES

Como agente redutor foi utilizado NaBH₄ (Dinâmica®) 98%, e como fonte de íons Fe²⁺ utilizou-se FeSO₄.7H₂O (Labsynth®) 99%. Para imobilização das partículas de ferro foi usado carvão ativado em pó (Synth) com granulometria de 62,1 % (325 mesh). Os solventes de grau analítico utilizados foram etanol ((Dinâmica®) e metanol (Vetec®) padrão cromatográfico, sem tratamento prévio. Na preparação das soluções sintéticas, usaram-se K₂Cr₂O₇ (Synth) 98%. Para a preparação de todas as soluções, utilizaram-se água ultrapura, produzida por equipamento ultrapurificador de água Millipore modelo Mili-Q direct 8. A desoxigenação da água foi realizada por purga com N₂ durante 15 minutos.

4.3 SÍNTESE DO FVZ

4.3.1 Síntese de ferro zero valente imobilizado em carvão ativado em pó (PAC-FVZ)

A preparação de PAC-FVZ foi efetuada por meio da redução de íon Fe²⁺ em ferro zero via método de redução com NaBH₄ conforme condições descritas por Barreto-Rodrigues et al. (2017), segundo uma razão molar [Fe²⁺]:[BH₄⁻] de 3:1, conforme a equação (23):



Na primeira etapa, adicionou-se com o auxílio de uma bureta, 25 mL da solução de NaBH₄ 1,5 mol L⁻¹ a 100 mL de FeSO₄.7H₂O 0,125 mol L⁻¹ dissolvidos em solução metanólica contendo metanol e água (30%:70%), em pH 3,0. A síntese do FVZ foi realizada em um kitassato de 500 mL. A solução foi homogeneizada utilizando agitador magnético.

Na segunda etapa, após a adição total do NaBH_4 , adicionou-se 1g de carvão ativado em pó (PAC), agitando-se por 45 minutos. Em seguida, na terceira etapa realizou-se a purificação através de operações de lavagens, retirando-se o sobrenadante foi realizado uma tríplice lavagem do precipitado formado com álcool etílico, usando-se 200 mL a cada lavagem.

Na quarta etapa foi realizada a secagem do precipitado formado, sobre uma chapa aquecedora com agitador magnético e utilizando nitrogênio para acelerar o processo de secagem e evitar a passivação do material obtido. A temperatura foi mantida em $75\text{ }^\circ\text{C}$ até finalizar a secagem. As etapas da síntese, imobilização, lavagem do precipitado formado e secagem, foram realizadas conforme demonstradas na Figura 8.

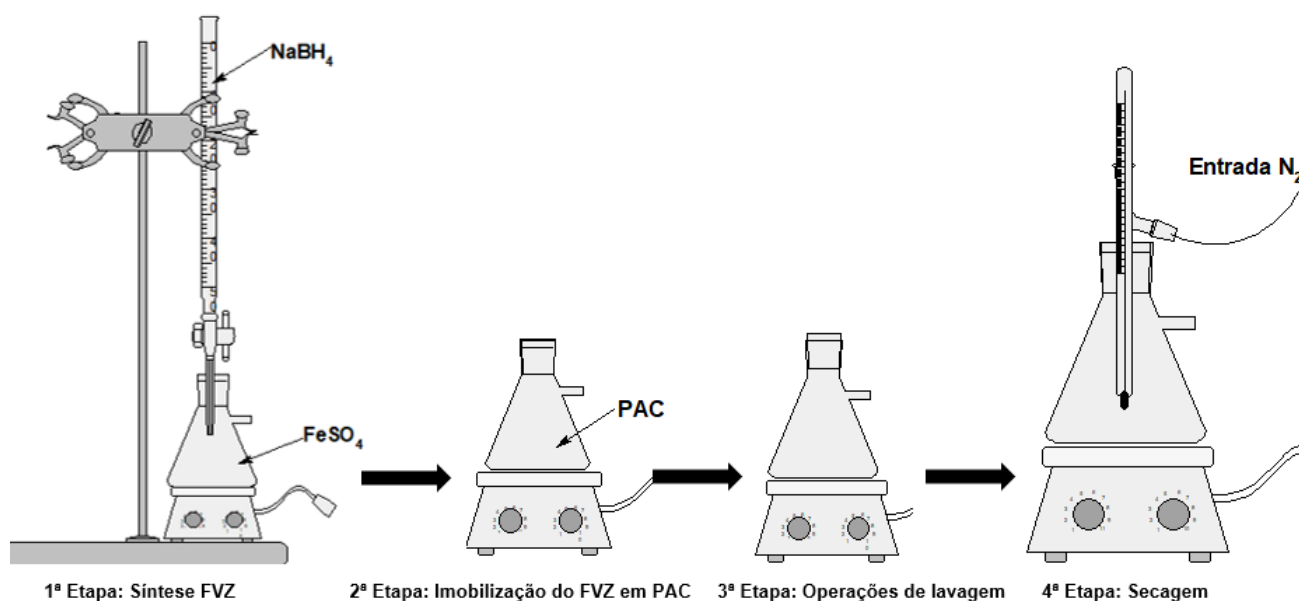


Figura 7. Etapas da síntese do FVZ, imobilização em PAC, operações de lavagem e secagem

O material obtido PAC-FVZ após as etapas de síntese do FVZ, imobilização em PAC, operações de lavagem e secagem é mostrado na Figura 9.



Figura 8. Material obtido PAC-FVZ após etapas de síntese, imobilização, lavagem e secagem

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

4.4.1 Difractometria de raios X (DRX)

Para caracterização do FVZ, PAC e PAC-FVZ os ensaios de DRX foram realizados na Central de Análises da UTFPR/PB, utilizando o equipamento da marca Rigaku® modelo Mini Flex 600, com radiação de cobre Cu, com $\lambda = 1,54\text{Å}$, passo de $0,02^\circ$, velocidade de $2^\circ/\text{min}$ e intervalo de $2\theta = 10^\circ$ a 90° .

4.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As características morfológicas da superfície do FVZ, PAC e PAC-FVZ foram obtidas por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV. A análise foi realizada na

Central de Análises da UTFPR/PB, utilizando o equipamento Hitachi TM3000, sendo que as ampliações das imagens foram de 1500 vezes.

4.4.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Para a caracterização dos grupos funcionais presentes nas amostras de FVZ, PAC e PAC-FVZ, foi utilizada a técnica espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier. As análises foram realizadas na Central de Análises da UTFPR/PB, utilizando o espectrofotômetro Perkin Elmer modelo Frontier na faixa de 400-4000 cm^{-1} , utilizando resolução 2 cm^{-1} e 32 acumulações. Os espectros foram obtidos em modo transmitância, sendo que as análises foram realizadas utilizando-se pastilhas de KBr.

4.4.4 Determinação do pH potencial de carga zero (PCZ)

A determinação do ponto de carga zero objetiva avaliar o pH em que a superfície do adsorvente possui carga neutra. A metodologia consiste em colocar água em diferentes valores de pHs, em contato com o adsorvente, e comparar o pH inicial de cada ponto com o pH após um determinado tempo em contato. Para isso, utilizaram-se 50 mg de adsorvente sob diferentes condições de pH inicial (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12), ajustados com soluções de HCl ou NaOH 1 mol L^{-1} , à temperatura ambiente (25°C), com agitação de 150 rpm por 24 horas (GUILARDUCI et al., 2006; MIMURA et al., 2010). O pH final foi determinado para cada ponto, sendo todos realizados em duplicata.

4.5 ESTUDOS DE ADSORÇÃO

4.5.1 Preparação das soluções sintéticas de Cr (VI)

Preparou-se uma solução-estoque de cromo hexavalente, dissolvendo-se 141,4 mg de dicromato de potássio P.A ($K_2Cr_2O_7$) em água e diluindo-se a 1000 mL. As soluções sintéticas de Cr (VI) foram preparadas pela dissolução em água ultrapura a partir dessa solução estoque.

O pH das soluções sintéticas de Cr (VI) e da água residuária foram determinados por meio de leitura em triplicatas em pHmetro digital (Modelo: Tecnozon mPA 210 V7.1).

4.5.2 Determinação do Cr (VI), Cromo Total e Curvas de Calibração

Para determinação do Cr (VI) utilizou-se o método colorimétrico da difenilcarbazida, de acordo com a NBR 13738/1996, no qual o Cr (VI) absorve a radiação em um comprimento de onda de 540 nm, através da técnica de espectroscopia no UV/Vis, utilizando-se o espectrofotômetro (Modelo: Thermo scientific Evolution 60S UV-Visible spectrophotometer). Para a quantificação do cromo total, foi usada a técnica de espectroscopia de absorção atômica de chama, através do equipamento Modelo: Perkin Elmer Pinaacle 900T.

As curvas de calibração foram construídas com diferentes concentrações de Cr (VI) (0,05, 0,10, 0,15, 0,20 e 0,50 mg L⁻¹) e (5, 10, 25, 50, 75 e 100 mg L⁻¹).

4.5.3 Efeito do pH na remoção do Cromo (VI)

Os estudos foram conduzidos utilizando-se erlenmeyers de 250 mL, contendo 50 mL da solução sintética preparada a partir de uma solução estoque de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) com 50 mg L^{-1} de Cr (VI) e 0,5 g do adsorvente PAC-FVZ. Foi avaliado o efeito do pH no processo adsorptivo na faixa de 3 -8,5 (3, 5, 7 e 8,5) unidades de pH. O estudo foi realizado em temperatura ambiente ($25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) com 130 rpm de de rotação em diferentes intervalos (0, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos) em incubadora de bancada (Modelo: Shaker Mod MAQL-200). Em cada intervalo foram retirados amostras filtradas qualitativamente e, pela diferença entre a concentração inicial do Cr (VI) e a concentração do Cr (VI) em equilíbrio no sobrenadante, determinado por leituras no UV-visível. Para o cálculo da capacidade de adsorção e a porcentagem de remoção do cromo foram utilizadas as equações 24 e 25:

$$Q_e = (C_i - C_e) \frac{V}{W} \quad (24)$$

$$\%Rem = (C_i - C_e) \frac{100}{C_i} \quad (25)$$

Onde:

Q_e : Capacidade de remoção de cromo adsorvido por massa de adsorvente (mg g^{-1});

C_i : Concentração inicial do cromo (mg L^{-1});

C_e : Concentração final de cromo (mg L^{-1});

V : Volume da solução de cromo usada (L);

W : Massa de adsorvente.

4.5.4 Efeito do tempo de contato na remoção do Cromo (VI)

Os estudos foram conduzidos utilizando-se erlenmeyers de 250 mL, contendo cada 50 mL da solução sintética com 50 mg L^{-1} de Cr (VI) e 0,5 g do adsorvente PAC-FVZ, em pH 3. O ensaio foi realizado em temperatura ambiente ($25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) com 130 rpm de rotação em diferentes intervalos (0, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos) em incubadora de bancada. Em cada intervalo foi retirado amostras, filtradas e, determinado por leituras no UV-visível a concentração de Cr (VI). Para o cálculo da porcentagem de remoção do cromo utilizou-se a equação a 25.

4.5.5 Modelagem Cinética de Adsorção

Os ensaios cinéticos foram realizados em frascos de erlenmeyers com 250 mL de capacidade com um volume de 50 mL de solução sintética de Cr (VI) e massa de adsorvente de 0,5 gramas. Foram preparadas soluções padrões com concentração inicial de 50 mg L^{-1} de Cr (VI) em intervalos diferentes (0, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos), na faixa de 3 -8,5 (3, 5, 7 e 8,5) unidades de pH, em incubadora de bancada. Amostras de 50 mL foram retiradas em intervalos de tempo pré-determinados, filtradas em papel filtro qualitativo para análise da concentração da solução de Cr (VI). A quantidade Cr (VI) adsorvido pelo adsorvente foi calculada empregando-se a equação 24. A porcentagem de remoção foi calculada conforme equação 25.

A cinética dos processos de adsorção do Cr (VI) foi modelada utilizando-se as equações de pseudo 1ª e pseudo 2ª ordens.

4.5.6 Isotermas de Adsorção

Para a obtenção das isotermas de adsorção do Cr (VI) para o PAC-FVZ, foram utilizadas diferentes concentrações iniciais de solução sintética de Cr (VI) 5, 10, 25, 50, 75 e 100 mg.L⁻¹, com volume de 50 mL e massas constantes de adsorvente (0,5 g) a 130 rpm. O pH em 3 e em temperaturas de 25°C, durante 90 minutos em incubadora de bancada.

Após o tempo de equilíbrio determinado na etapa da cinética, do Cr (VI), amostras da solução de Cr (VI) de cada frasco de erlenmeyer foram retiradas, filtradas e quantificadas por meio de leitura da absorbância no espectrofotômetro.

As isotermas foram ajustadas a modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich de acordo com as Equações 14 e 17, respectivamente.

4.5.7 Parâmetros Termodinâmicos

Foram estudados diferentes valores de temperaturas 25, 40 e 45 °C, e utilizadas diferentes concentrações iniciais de solução sintética de Cr (VI) 50, 75 e 100 mg L⁻¹, com volume de 50 mL e massa constante de adsorvente (0,5 g) a 130 rpm em pH 3, durante 90 minutos em incubadora de bancada.

A determinação dos parâmetros termodinâmicos foi obtida a partir das equações 19 e 20.

4.6 COLETA E CARACTERIZAÇÃO DE ÁGUA RESIDUÁRIA COM Cr (VI)

A coleta de água residuária com cromo hexavalente remanescente foi realizada seguindo um processo de amostragem composta. A coleta se deu em embalagens plásticas de polipropileno de 2 litros em diferentes pontos e profundidades no tanque de uma indústria de galvanoplastia da cidade de Pato Branco, onde é armazenada após o

tratamento por precipitação química. As embalagens contendo as amostras individuais foram levadas ao laboratório, sendo as mesmas combinadas, homogeneizadas, refracionadas e congeladas a uma temperatura de -4°C para posterior utilização.

Para caracterização da água residuária com cromo hexavalente remanescente coletada, foram realizadas análises seguindo métodos oficiais segundo a APHA (2005), dentre as quais foi determinada a concentração de Cr (III), Cr (VI), cromo total, ferro total, DQO, DBO, turbidez e pH. Estas análises foram realizadas nos laboratórios de química e pelo LAQUA da UTFPR/PR.

4.7 ESTUDOS COM ÁGUA RESIDUÁRIA

4.7.1 Efeito do pH na remoção do Cr (VI)

Os estudos com a água residuária coletada de uma indústria de galvanoplastia, foram conduzidos utilizando erlenmeyers de 250 mL, contendo 50 mL da solução de água residuária e 0,5 g do adsorvente PAC-FVZ. Foi avaliado o efeito do pH na remoção do Cr (VI) segundo a faixa de 3 – 9,0 (3, 5, 7 e 9,0) unidades de pH. Para a determinação dos parâmetros termodinâmicos trabalhou-se com temperaturas diferentes, mas como apresentaram uma pequena variação com o aumento, foi então mantida a temperatura de $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$ para todos os outros estudos realizados. Utilizou-se 130 rpm de rotação em diferentes intervalos (0, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos) em incubadora de bancada. Em cada intervalo foi retirado amostras, filtradas e determinadas por leituras espectroscópicas UV-visível a concentração de Cr (VI). Para o cálculo da porcentagem de remoção do cromo foi utilizada a equação 25.

4.7.2 Efeitos da massa do PAC-FVZ na remoção do Cr (VI)

Foi avaliado o efeito da massa do adsorvente PAC-FVZ na remoção do Cr (VI). Utilizaram-se diferentes massas do adsorvente PAC-FVZ (0,1, 0,25, 0,50, 0,75,1,0 e 1,5 gramas). Os ensaios conduzidos em erlenmeyers de 250 mL, contendo cada 50 mL da solução de água residuária, em temperatura de 25 ± 2 °C, pH 3, com 130 rpm de velocidade de rotação em um período de 120 minutos em incubadora de bancada. Após este período foi retirado amostras, filtradas e, determinadas por leituras espectroscópicas UV-visível a concentração de Cr (VI).

4.7.3 Efeitos do carvão ativado em pó na remoção do Cr (VI)

Foi avaliado o efeito da concentração dos adsorventes PAC e PAC-FVZ na remoção do Cr (VI) e os resultados foram comparados. Os ensaios foram conduzidos em erlenmeyers de 250 mL, contendo cada 50 mL da solução de água residuária, 0,5 g de PAC, em temperatura de 25 ± 2 °C, pH 3, com 130 rpm de velocidade de rotação em intervalos diferentes (0, 5, 10,15, 20, 25, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos) em incubadora de bancada. E em outros ensaios, sob as mesmas condições, utilizaram-se 0,5 g do PAC-FVZ. Ao término destes intervalos, foram retiradas amostras, filtradas e determinadas por leituras espectroscópicas UV-visível a concentração de Cr (VI).

4.8 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE APÓS A ADSORÇÃO

Após a adsorção do Cr (VI) pelo adsorvente PAC-FVZ, reutilizou-se o mesmo. Depois da filtragem das amostras, foi recolhido e secado o adsorvente em estufa a 50 °C. Posteriormente, o mesmo foi caracterizado pelas técnicas de DRX, MEV e FTIR, para que se pudesse avaliar se no processo de adsorção houve ou não mudanças na sua caracterização, morfologia e na interação química.

4.8.1 Efeitos do PAC-FVZ após a adsorção na remoção do Cr (VI)

Também foi avaliada a eficiência de remoção do Cr (VI) utilizando-se o adsorvente PAC-FVZ recuperado. Os ensaios foram conduzidos em erlenmeyers de 250 mL, contendo cada 50 mL da solução de água residuária, 0,5 g do adsorvente PAC-FVZ recuperado, em temperatura de 25 ± 2 °C, pH 3, com 130 rpm de velocidade de rotação em intervalos diferentes (10, 20, 30, 60 e 120 minutos) em incubadora de bancada. E em outros ensaios, sob as mesmas condições, utilizou-se 0,5 g do PAC-FVZ para que então fossem comparados quanto à eficiência de remoção do Cr (VI). Ao término destes intervalos foi retirado amostras, filtradas e determinadas por leituras espectroscópicas UV-visível a concentração de Cr (VI).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

5.1.1 Difractometria de raios x (DRX)

Através das análises de DRX dos materiais sintetizados foi possível caracterizar a imobilização do ferro valência zero nas partículas de carvão ativado em pó. Esta análise foi realizada para o FVZ, PAC e para o PAC-FVZ. Os resultados são mostrados nas Figura 10, 12 e 13.

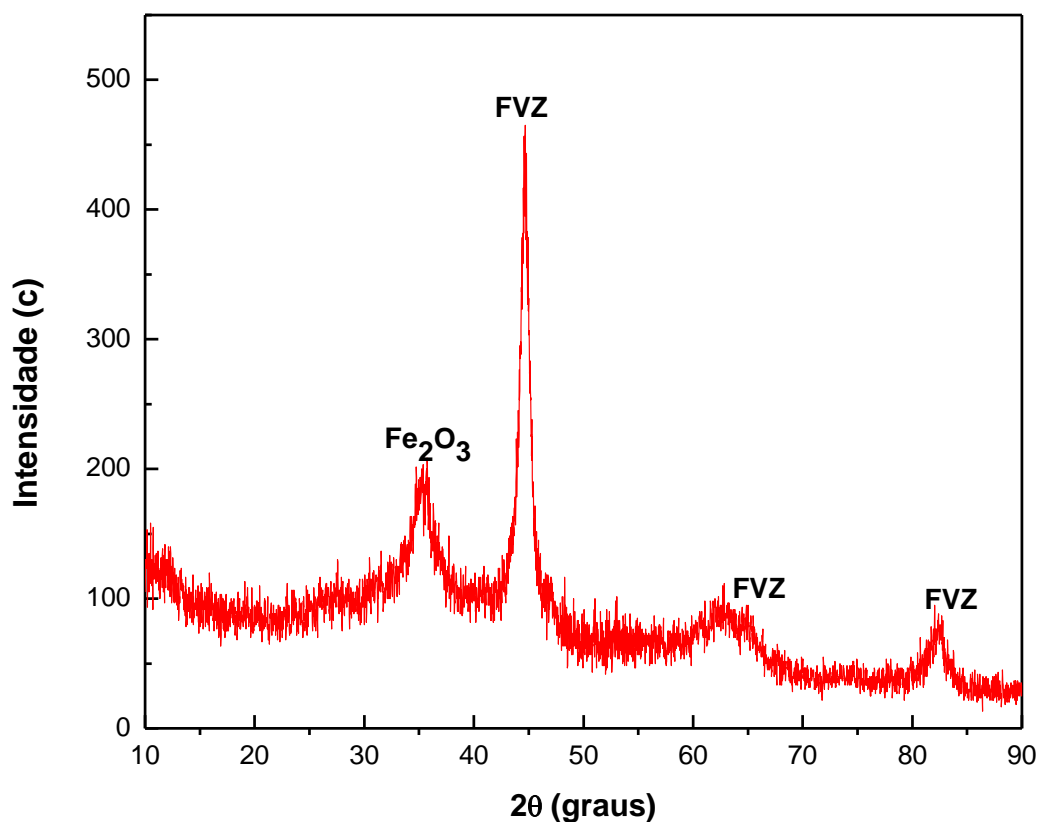


Figura 9. DRX Ferro Zero Valente (FVZ)

O difratograma da Figura 10 mostra que o material sintetizado apresentou pelo menos três picos característicos em $2\theta = 44,8^\circ$, $65,32^\circ$ e $82,60^\circ$ que representam a estrutura CCC (cristalina cúbica de corpo centrado) $\text{Fe}^0(110)$, $\text{Fe}^0(200)$ e $\text{Fe}^0(211)$, respectivamente (LIN et al., 2012).

Os picos menores e ruídos dispersos podem ser justificados pela presença de resíduos de precursores sintéticos e de óxidos ($2\theta = 36^\circ$), típico para Fe_2O_3 , que podem ter se formado durante a síntese ou secagem do FVZ.

Os picos encontrados no difratograma do FVZ corrobora com os picos apresentados no difratograma do estudo realizado por Hwang et al. (2011), conforme ilustrado na Figura 11.

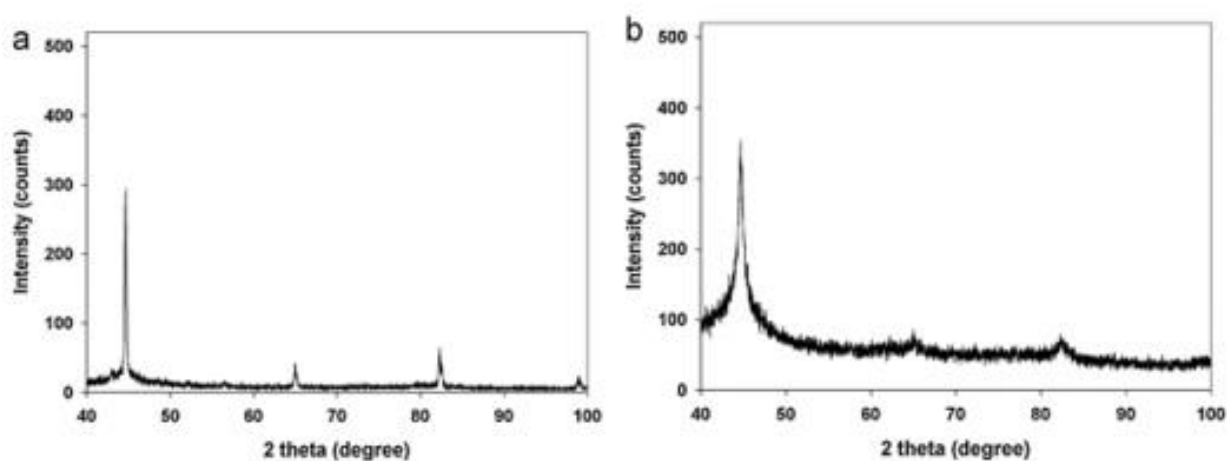


Figura 10. DRX das NFVZ preparado (a) 2 mL min^{-1} , (b) 20 mL min^{-1}
Fonte: HWANG et al. (2011)

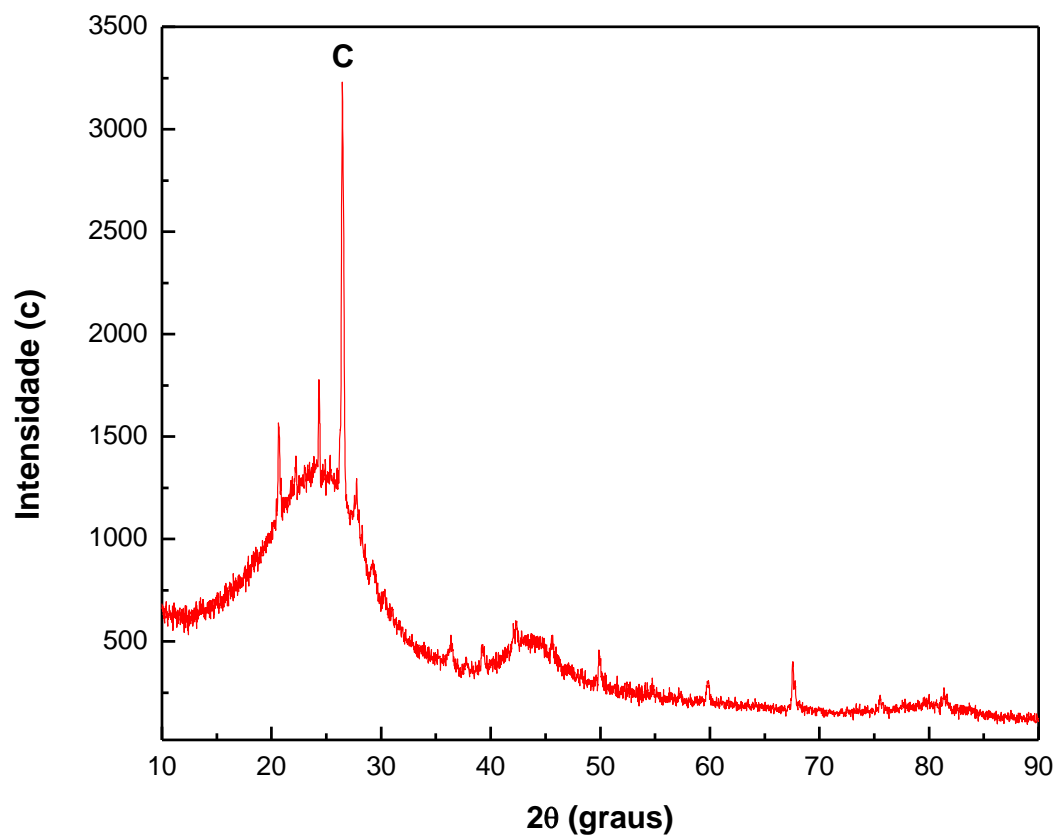


Figura 11. DRX do Carvão Ativado em pó (PAC)

No difratograma da amostra de carvão ativado em pó, o pico em $2\theta = 24,5^\circ$ é atribuído às elevadas concentrações de carbono.

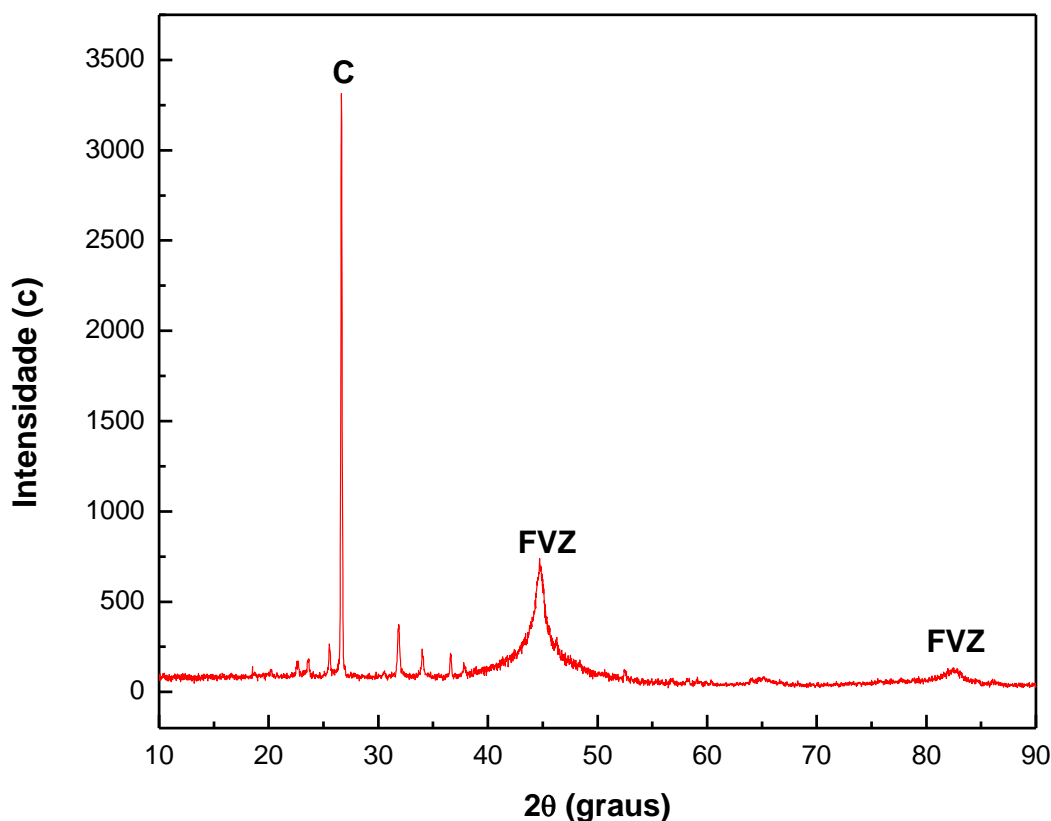


Figura 12. DRX do Ferro zero valente imobilizado em carvão ativado (PAC-FVZ)

Já o difratograma da Figura 13 mostra picos típicos dos precursores FVZ e PAC sugerindo que as partículas de Fe^0 foram imobilizadas e incorporadas com partículas de carvão ativado em pó (PAC).

O método de determinação de tamanho de cristalito Williamson-Hall constatou para os materiais FVZ, e PAC-FVZ, foram, respectivamente de 17,7 nm e 33,4 nm. Resultados estes, que caracterizam as partículas de FVZ como nanométricas. Barreto-Rodrigues et al. (2017) em seu estudo encontraram um tamanho médio do cristalito de 70 nm. Já Hwang et al. (2011) obtiveram partículas no tamanho de 87,4 nm e 9,5 nm.

Analogamente, Kakavandi et al. (2014) obtiveram partículas bimetálicas de Fe^0 / Ag no tamanho de 82 nm, as quais apresentaram um difratograma com picos presentes em 24,7, 37,8, 45 e 54, atribuídos as fases de carbono, prata e ferro zero valente, respectivamente.

5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia da superfície dos adsorventes FVZ, PAC e PAC-FV foi verificada mediante a microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados são mostrados nas Figura 14, 15 e 16.

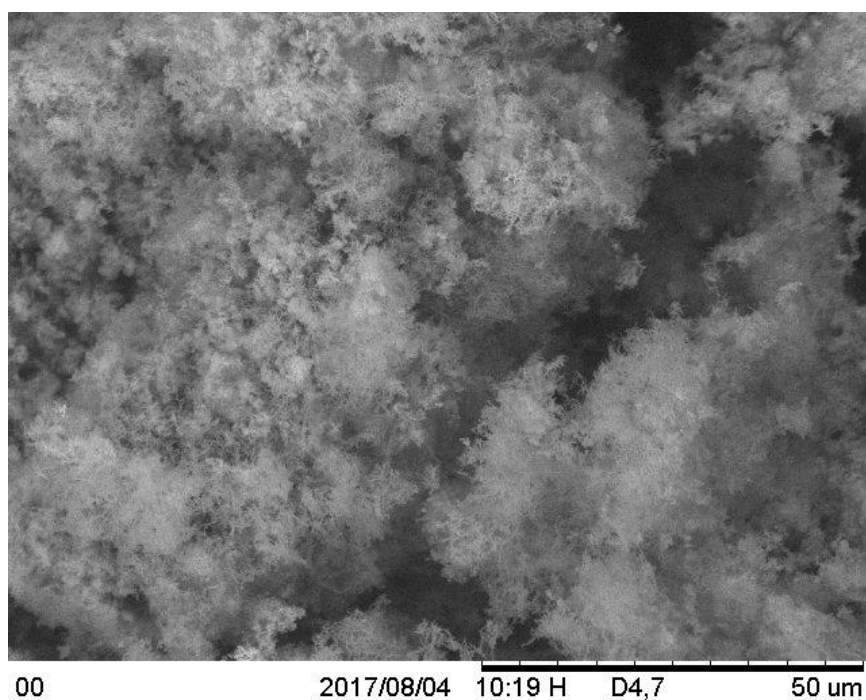


Figura 13. Micrografia do FVZ com amplificação de 1500 X

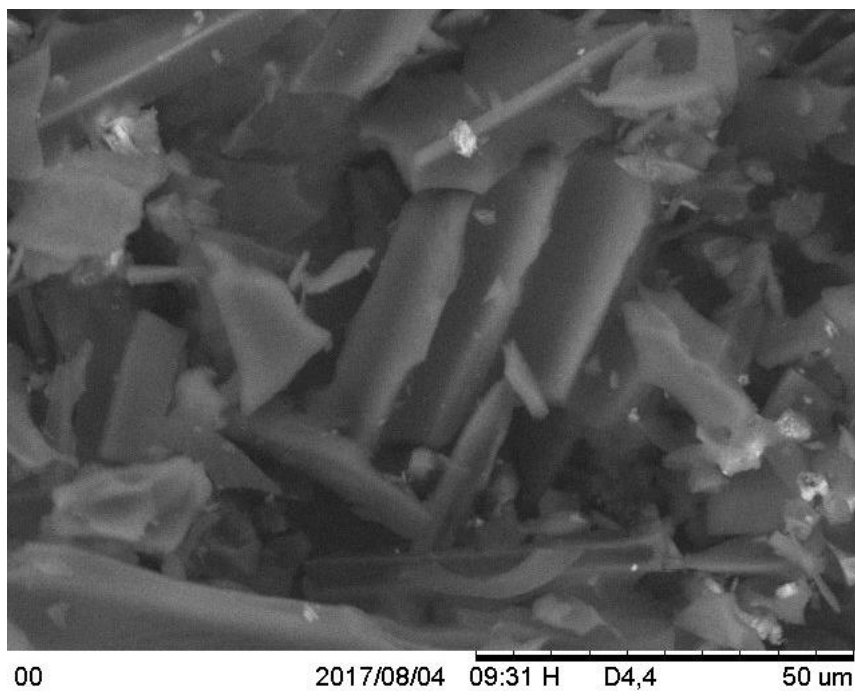


Figura 14. Micrografia do PAC com amplificação de 1500 X

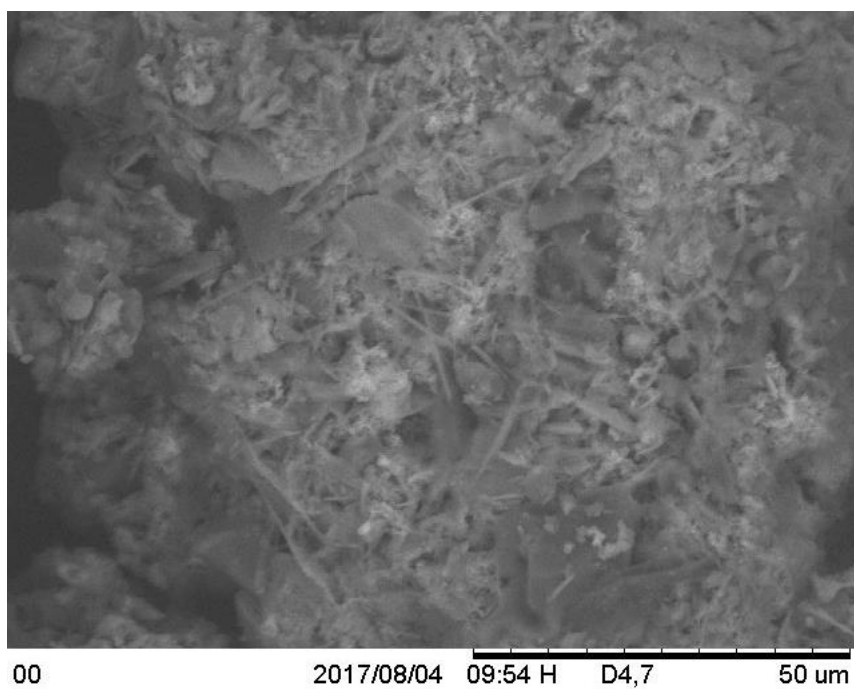


Figura 15. Micrografia do PAC-FVZ com amplificação de 1500 X

A Figura 14 mostra a imagem do FVZ antes de ser imobilizado com carvão ativado. A Figura 15 mostra a imagem do carvão ativado sem estar incorporado ao FVZ e a Figura 16 mostra o carvão ativado já incorporado ao FVZ. A agregação observada na Figura 14

pode ser atribuída à forças magnéticas entre as partículas de ferro (NIU et al., 2005). Na Figura 16 as partículas de carvão ativado aparecem intercalando as partículas de FVZ, podendo limitar o processo de autoagregação.

5.1.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho dos materiais PAC-FVZ, PAC e FVZ, representados na Figura 17, foram realizados para se obter informações sobre a presença de grupos funcionais típicos, os espectros foram avaliados nas faixas de $4000-400\text{ cm}^{-1}$.

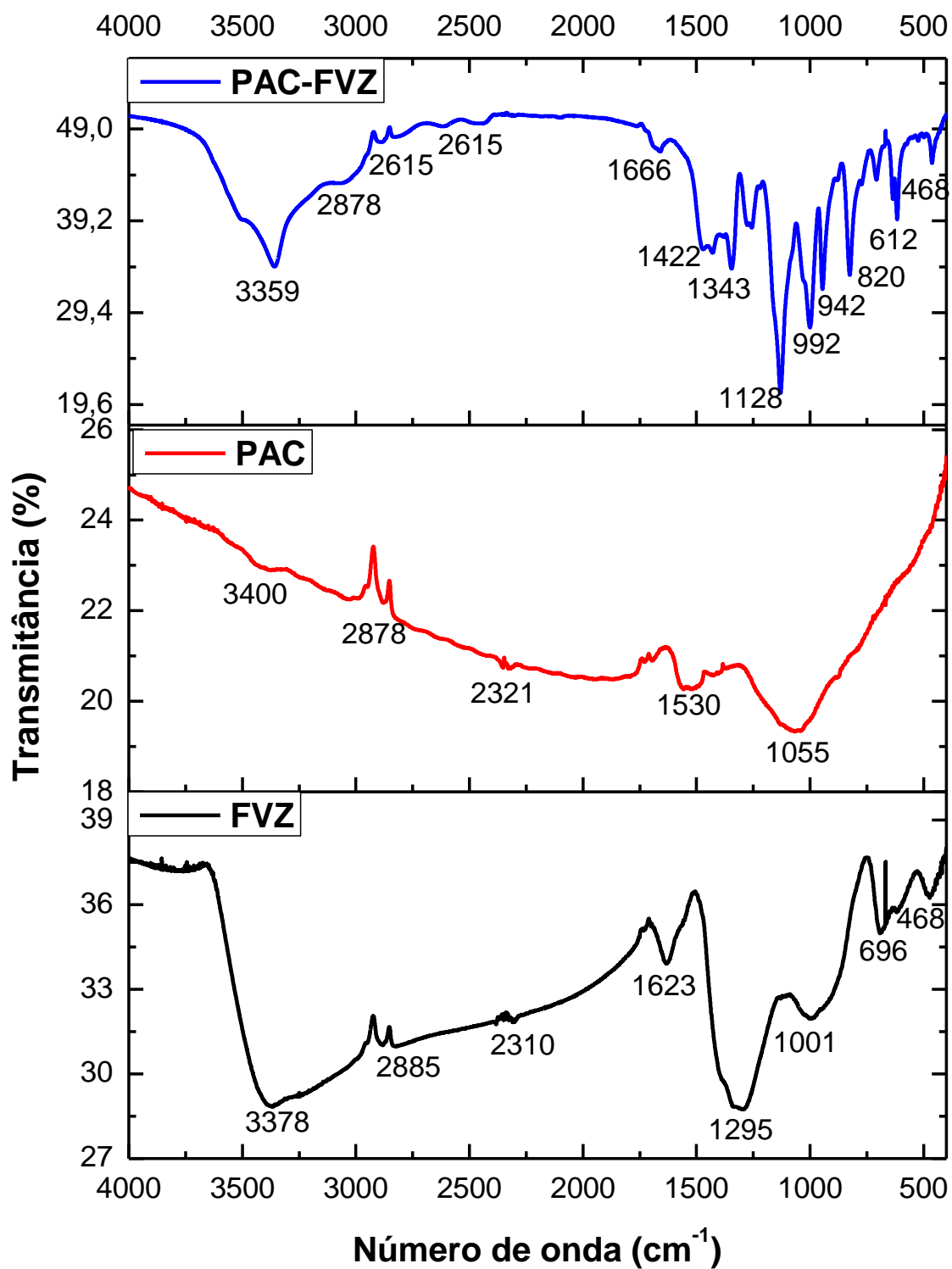


Figura 16. Comparação dos espectros FTIR de PAC-FVZ, PAC e FVZ

No espectro do PAC-FVZ aparece uma ampla banda na região de 3400 cm^{-1} que pode ser atribuída a vibração O-H adsorvidas nos interstícios do FVZ ou de água ligada em ponte à capa de óxido produzido via passivação superficial. Na região de 1100 cm^{-1} aparece uma banda que pode ser atribuído a vibração C-O. (HUANG et al., 2014).

A análise do espectro no infravermelho do carvão ativado em pó (PAC) sugere a presença de grupos hidroxilas sob a forma de grupos fenólicos em 2321 cm^{-1} . A banda na região de 1530 cm^{-1} pode ser atribuída à combinação de vibração de estiramento de anel aromático e de grupos C=O conjugados. Já na região de 1100 cm^{-1} pode ser atribuída a várias ligações C-O em éteres, fenóis e hidroxilas o que confirma a presença de grupos fenólicos no PAC (BOEHM, 2002; SRIVASTAVA et al., 2008).

A Figura 18 mostra, esquematicamente, os grupos funcionais encontrados nas superfícies dos carvões.

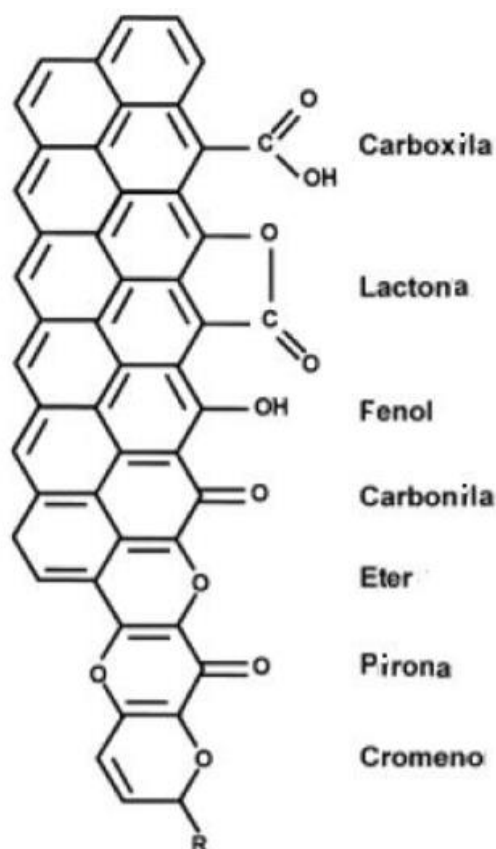


Figura 17. Grupos funcionais presentes nas superfícies dos carvões
Fonte: Adaptado de SCHNEIDER (2008) por COSTA (2014)

5.2 Determinação do pH potencial de carga zero (PCZ)

O potencial de carga zero corresponde ao ponto que o pH se mantém constante, depois de o sistema atingir o equilíbrio. A Figura 19 apresenta a relação entre o pH inicial e o pH final das soluções. A partir desses dados, foi possível inferir o ponto de carga zero de 9,8.

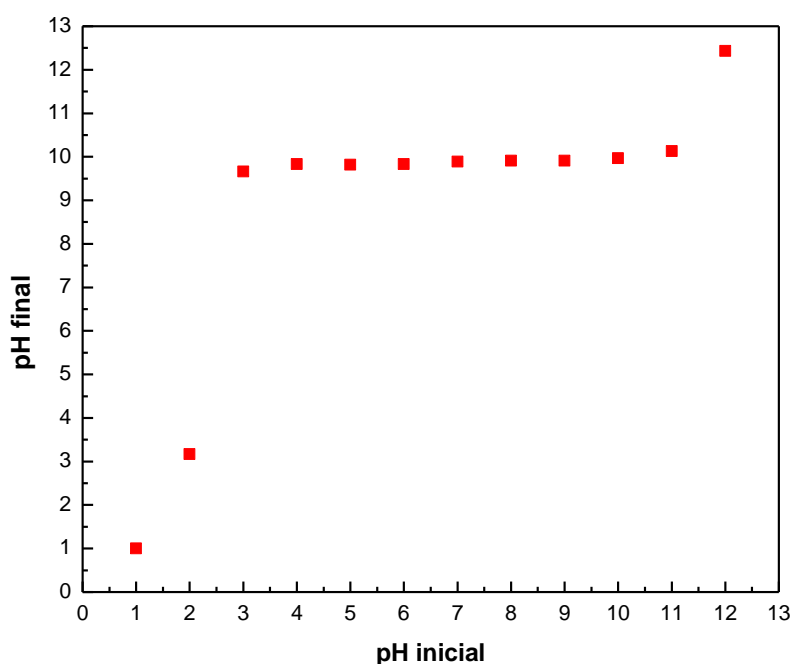


Figura 18. Determinação do ponto de carga zero do PAC-FVZ

Isto significa que neste valor de pH a carga total da superfície do PAC-FVZ é zero, e pode-se inferir que a superfície do adsorvente torna-se parcialmente negativa ou positiva em função do pH. Nesse contexto, valores de pH menores ao $\text{pH}_{(\text{PCZ})}$ 9,8 indicam que a carga superficial do PAC-FVZ será positiva e valores de pH maiores do que o $\text{pH}_{(\text{PCZ})}$ 9,8 a carga superficial do PAC-FVZ será negativa.

Os valores de pH da solução menores do que o PCZ (presença de cargas positivas na superfície do adsorvente) favorecem a adsorção dos ânions de cromo hexavalente. Em valores de pH acima do PCZ, pode ocorrer repulsão eletrostática entre a superfície do adsorvente (carregadas com cargas negativas)

e os ânions de cromo hexavalente (cargas negativas), pois adsorvente e adsorbato estão com a mesma carga (KIM e WU, 2005).

5.3 ESTUDOS DE ADSORÇÃO

5.3.1 Curvas de Calibração para o Cr (VI)

Para determinação do Cr (VI) foi feita as curvas de calibração para diferentes concentrações. As Figuras 20 e 21 apresentam as curvas de calibração obtidas.

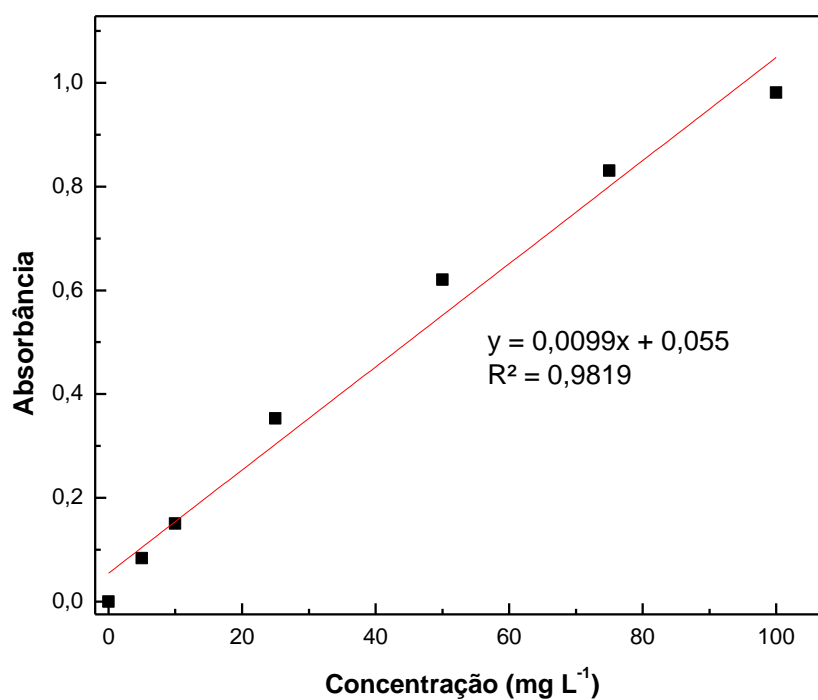


Figura 19. Curva de calibração para as concentrações de Cr (VI) (5, 10, 25, 50, 75 e 100 mg L⁻¹)

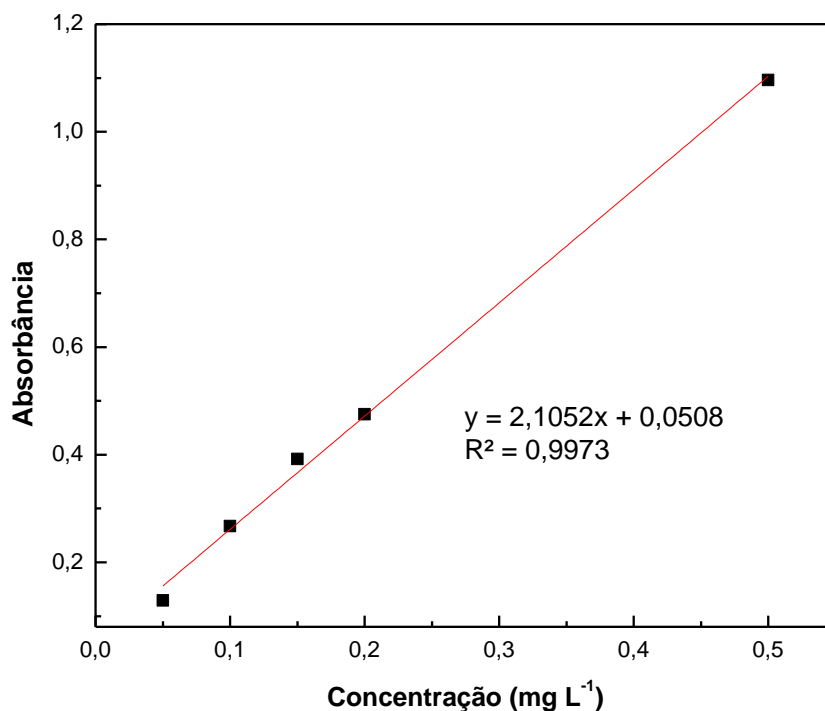


Figura 20. Curva de calibração para as concentrações de Cr (VI) (0,05, 0,1, 0,15, 0,2 e 0,5 mg L⁻¹)

As curvas apresentaram uma boa linearidade, faixas lineares de trabalho compatíveis a natureza das amostras e coeficientes de determinação (R^2) de 0,9819 e 0,9973 para Cr (VI).

5.3.2 Efeito do pH na remoção do Cromo (VI)

Com o objetivo de avaliar o efeito do pH na remoção dos íons de cromo hexavalente, foram conduzidos ensaios em pH 3, 5, 7 e 8,5. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 22. De maneira geral, à medida em que o pH aumenta ocorre uma diminuição na eficiência de remoção de íons cromo.

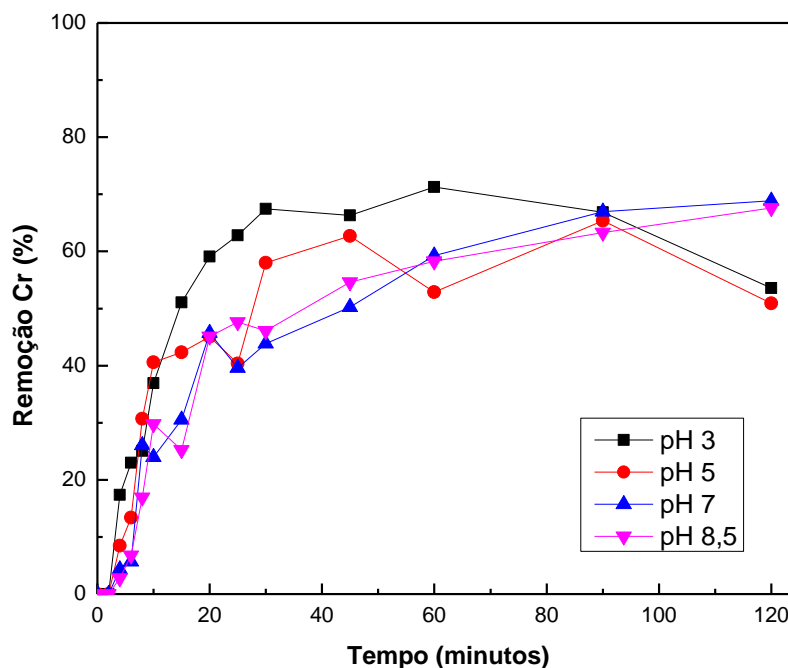


Figura 21. Efeito do pH na remoção do Cr (VI).
Condições: Concentração de Cr (VI) 50 mg L⁻¹, 0,5 g PAC-FVZ, velocidade de agitação 130 rpm, temperatura 25 °C.

Observa-se que a remoção máxima ocorreu em pH = 3 e em tempos correspondentes a 30 e 60 minutos, condição em que função o distanciamento em relação ao PCZ é maior, favorecendo a adsorção de ânions de Cr (VI) (HU et al., 2005). Em valores de pH mais elevado, a superfície do PAC-FVZ é carregada negativamente, aumentando assim a repulsão eletrostática entre os íons de Cr (VI) e o adsorvente (LV et al., 2011).

Khaton et al. (2013) verificaram que a adsorção de cromo pelas nFVZ é um processo altamente dependente do pH. O pH da solução, determina a espécie química de íons cromo e também afeta a carga superficial do adsorvente. Os resultados obtidos mostraram que a remoção de íons Cr (VI) aumenta com a diminuição do pH. A taxa máxima de redução de Cr (VI) ocorreu em pH = 3 com 98,32% de eficiência. As nFVZ têm uma alta reatividade em pH = 3. Em outro estudo realizado, observaram-se que em valores de pH's acima de 3, a eficiência de remoção diminuiu, isto pode ser devido à formação de hidróxidos de Fe e Cr (ZHU et al., 2009).

Hu et al (2005) verificaram que a taxa de redução de Cr (VI) foi grandemente reduzida sob condições alcalinas porque em pH baixo (pH = 3), a forma dominante de Cr (VI) é HCrO_4^- , e a superfície do adsorvente é positivamente carregada. Ao aumentar o pH, a espécie HCrO_4^- muda para

outras formas CrO_4^{2-} e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. A diminuição da adsorção de Cr (VI) pelo aumento do pH é devida à competição entre os ânions CrO_4^{2-} e OH^- (SHERMAN et al., 2000).

5.3.3 Efeito do tempo de contato na adsorção do cromo (VI)

Neste estudo, analisou-se o efeito do tempo de contato na adsorção do cromo hexavalente. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 23.

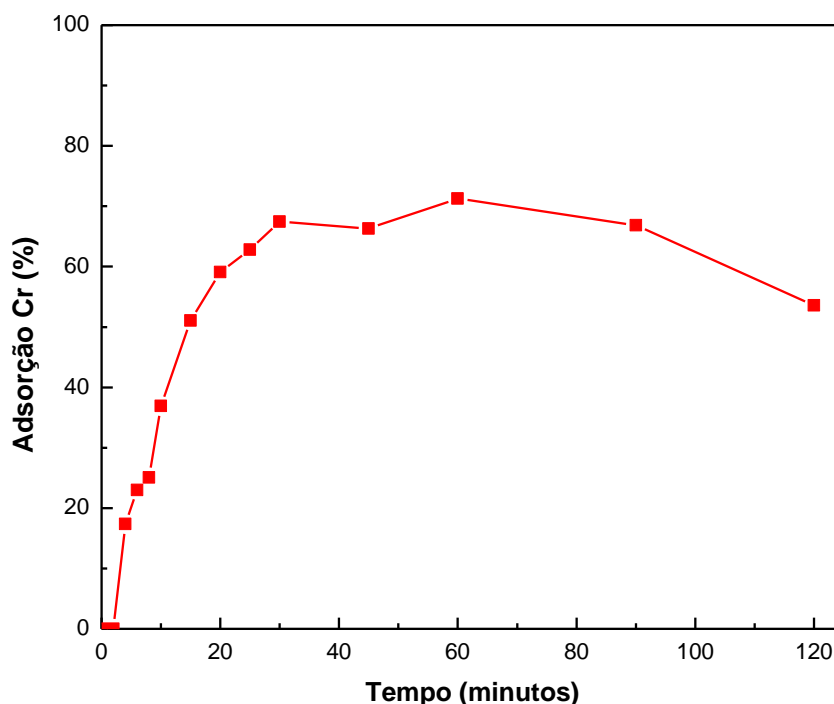


Figura 22. Efeito do tempo de contato na adsorção do Cr (VI).
Condições: Concentração de Cr (VI) 50 mg L^{-1} , 0,5 g PAC-FVZ, pH=3, velocidade de agitação 130 rpm, temperatura 25 °C.

A eficiência máxima de adsorção do Cr (VI) (71,2%) ocorreu em um tempo de contato de 60 minutos. Observa-se que depois deste tempo começa a diminuir a eficiência de adsorção.

O aumento na eficiência de adsorção pode ser devido à existência de sítios ativos vagos na superfície do adsorvente. À medida que o tempo de contato é aumentado, a disponibilidade dos íons Cr (VI) para os sítios ativos na

superfície do adsorvente são limitados, reduzindo, assim, a eficiência de adsorção (KAKAVANDI et al., 2014).

5.3.4 Modelagem Cinética de Adsorção

Os dados experimentais obtidos em função do pH e tempo foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo- primeira ordem e pseudo- segunda ordem de acordo com as equações 10 e 13 na forma linear, estes dados experimentais para o Cr (VI) estão apresentados na Figura 24 (a-b).

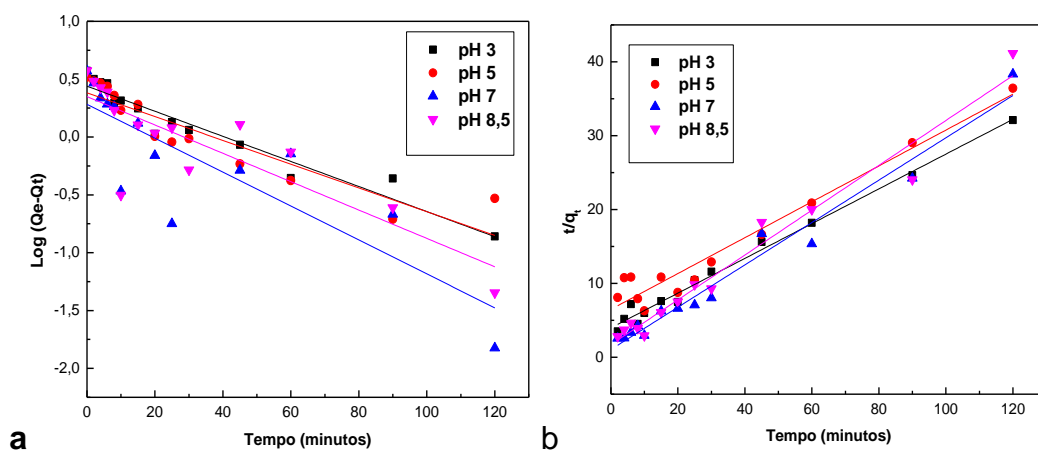


Figura 23. (a) Cinética de adsorção de pseudo- primeira ordem. (b) Cinética de adsorção de pseudo- segunda ordem para Cr (VI).

Na Tabela 1 são apresentados os parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem para o Cr (VI) em PAC-FVZ.

Tabela 1. Dados cinéticos de adsorção para o Cr (VI) em PAC-FVZ
Condições experimentais: Co (Cr (VI)) = 50 mg L⁻¹, 0,5 g PAC-FVZ, 25°C para modelos de pseudo primeira e pseudo segunda ordem.

pH inicial	Pseudo-primeira ordem				Pseudo-segunda ordem		
	q _{e,exp} (mg g ⁻¹)	q _{e,cal} (mg g ⁻¹)	k ₁ (min ⁻¹)	R ²	q _{e,cal} (mg g ⁻¹)	k ₂ (min ⁻¹)	R ²
3	3,738	3,292	0,0375	0,961	4,246	0,0139	0,989
5	3,294	2,784	0,0320	0,948	4,118	0,0090	0,957
7	3,131	1,943	0,0377	0,231	3,489	0,0781	0,970
8,5	2,917	1,966	0,0204	0,264	3,294	0,0541	0,966

Dentre as duas modelagens cinéticas, pode-se verificar que o coeficiente de determinação (R²) dos modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem para o Cr (VI) diferem em grande parte, o modelo de pseudo segunda ordem apresentou uma melhor correlação para adsorção do Cr (VI) sobre o PAC-FVZ. Além disso, os valores de q_e determinados por este modelo são os que mais se aproximam dos valores obtidos experimentalmente. Assim sendo, o processo de adsorção do Cr (VI) no PAC-FVZ se ajusta melhor ao mecanismo de pseudo-segunda ordem, corroborando com os resultados de Kakavandi et al. (2014); Luo et al. (2013); Jung et al. (2013) e Selvarani; Prema (2012), que apresentam o modelo cinético de pseudo-segunda ordem como o que melhor descreve a adsorção do Cr (VI).

5.3.5 Isotermas de Adsorção

A capacidade do PAC-FVZ em adsorver o Cr (VI) foi avaliada pelos dados experimentais obtidos para o equilíbrio, os quais foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich em diferentes concentrações, conforme Figura 25.

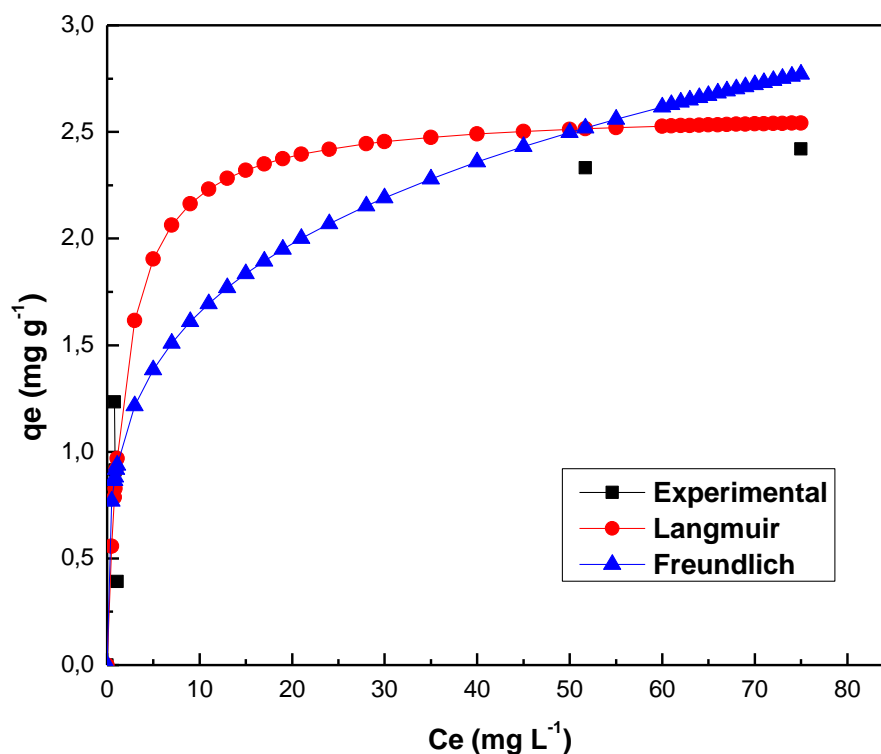


Figura 24. Ajustes dos dados experimentais nas isotermas de Langmuir e Freundlich. Condições: a 25 °C, pH 3, nas concentrações Cr (VI) 5, 10, 25, 50, 75 e 100 mg.L⁻¹.

Na Tabela 2 são apresentados os parâmetros de equilíbrio e os coeficientes de determinação (R^2) para os modelos de Langmuir e Freundlich, nas diferentes concentrações para o Cr (VI).

Tabela 2. Parâmetros obtidos a partir dos modelos de Isotermas de Langmuir e Freundlich para o Cr (VI).

	Langmuir		Freundlich
q_{\max} (mg g ⁻¹)	2,60430	K_F (mg g ⁻¹)	0,91715
K_L (mg L ⁻¹)	0,14706	n	3,90515
R^2	0,96809	R^2	0,97588

Observando a Tabela 2 pode-se inferir que as isotermas foram melhor representadas pelo modelo de Freundlich. Os coeficientes de determinação (R^2) apresentou ser melhor para o modelo de Freundlich comparado com o modelo de Langmuir. O valor de n calculado pela isoterma de Freundlich (3,905) evidenciam a favorabilidade da adsorção, pois de acordo com Nascimento et al.

(2014), quando o valor de n de Freundlich é superior a 1, a adsorção é favorável e o adsorbato prefere a fase sólida à líquida.

Estes resultados demonstram que ocorre formação de multicamadas devido à interação adsorbato-adsorvente. A isoterma de Freundlich assume adsorção em multicamada e considera que o adsorvente possui sítios com diferentes potenciais de adsorção e superfície heterogênea (MELGAR, 2009).

5.3.6 Parâmetros Termodinâmicos

A partir do efeito da temperatura na capacidade de adsorção do Cr (VI), foram determinados os parâmetros termodinâmicos nas temperaturas de 25, 40 e 45 °C apresentados na Tabela 3, bem como o valor da energia livre de Gibbs para cada temperatura foi calculado pela Equação 19, e a entropia e entalpia a partir da Equação 20 e do gráfico de ΔG (KJ) versus T (K) ilustrado pela Figura 26.

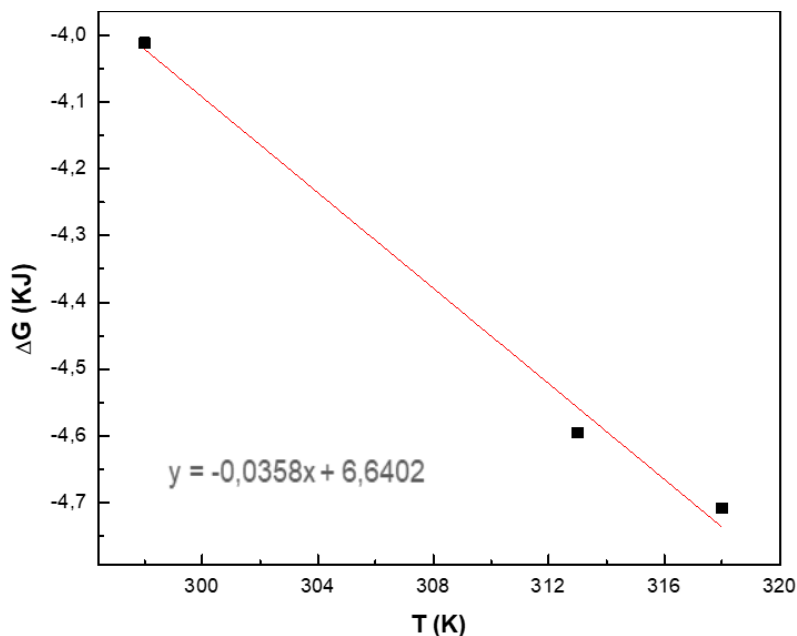


Figura 25. Gráfico de ΔG versus T para a adsorção do Cr (VI) em PAC-FVZ

Tabela 3. Parâmetros Termodinâmicos da adsorção do Cr (VI) em PAC-FVZ

Temperatura K	K	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (kJ mol ⁻¹)
298	5,0488	-4,011	6,6406	0,0358
313	5,8476	-4,595		
318	5,9344	-4,708		

A partir da Tabela 3, pode-se observar que, com o aumento da temperatura tanto a constante de equilíbrio, quanto a energia livre de Gibbs apresentaram uma pequena variação. A energia livre de Gibbs apresentou valores negativos, o que indica que a reação de adsorção é um processo espontâneo e termodinamicamente favorável. Os valores positivos da entalpia implicam que ocorreu uma interação endotérmica entre o Cr (VI) e o adsorvente PAC-FVZ. De acordo com Dawodu; Akpomie (2014), em processos endotérmicos, um aumento na temperatura acarretará no aumento da constante de equilíbrio termodinâmico (K) e no aumento da eficiência da adsorção.

A temperatura é um indicador da natureza da adsorção que ajuda a prever se o processo é exotérmico ou endotérmico. Se a capacidade de adsorção aumenta com o aumento da temperatura, a adsorção é um processo

endotérmico. Se o aumento da temperatura promover uma diminuição da capacidade de adsorção, indica que a adsorção é um processo exotérmico (SALLEH et al., 2011).

O resultado da entalpia encontrado apresentou ($6,6406 \text{ kJ mol}^{-1}$), inferindo que trata-se de um processo de adsorção física, pois de acordo com Deng et al. (2007), se o calor de adsorção, varia de $0,5$ a 5 kcal mol^{-1} ($2,09$ - $20,9 \text{ kJ mol}^{-1}$), pode-se dizer que é adsorção física, enquanto que para a adsorção química é da mesma magnitude que o calor de reações químicas, 5 a $100 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($20,9$ - $418,4 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Já os valores positivos de Entropia indicam um aumento na aleatoriedade na interface sólido-líquido que ocorre durante o processo de adsorção do Cr (VI) no PAC-FVZ, o que está de acordo com estudo feito pelos autores Araújo et al. (2009), os quais inferem que a variação da entropia está relacionada com a variação de ordem-desordem do sistema de adsorção e quanto maior o valor de ΔS , mais aleatório é o sistema.

A energia de ativação (E_a) da reação de adsorção foi determinada pela equação de Arrhenius (Equação 22), a partir do coeficiente angular obtido no gráfico $\ln K$ versus $1/T$, conforme apresentado na Figura 27.

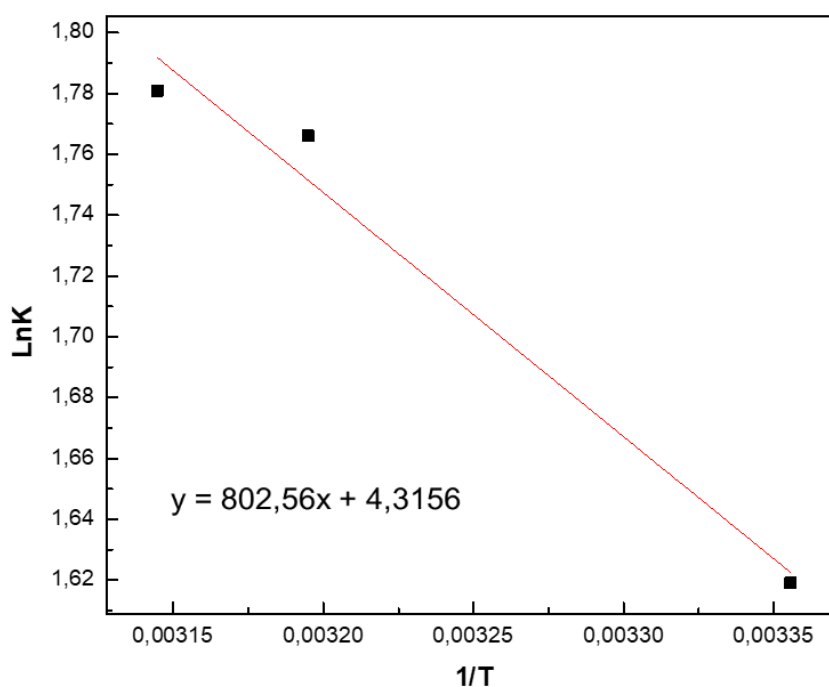


Figura 26. Gráfico de Arrhenius para a adsorção do Cr (VI) em PAC-FVZ

O valor de E_a calculado foi de $6,672 \text{ kJ mol}^{-1}$ e o fator exponencial da constante de Arrhenius 74,858. Valores baixos para energia de ativação, na faixa de $5-40 \text{ kJ mol}^{-1}$, caracterizam processos de adsorção física, enquanto valores de E_a na faixa de $40 - 800 \text{ kJ mol}^{-1}$ sugerem adsorção química (ÖZCAN, 2004). Isto corrobora com o resultado obtido para energia de ativação que de acordo com Aksakal; Uzun (2010) na adsorção física o equilíbrio é geralmente alcançado rapidamente porque as necessidades de energia são pequenas.

5.4 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA RESIDUÁRIA

A Tabela 4 apresenta as características físico-químicas da água residuária antes e após a aplicação do adsorvente PAC-FVZ, comparando-os com os parâmetros estabelecidos pela Resolução do CONAMA nº 430 de 2011 para lançamento de efluente industrial em corpo hídrico.

Tabela 4. Características físico-químicas antes e após a aplicação do PAC-FVZ na água residuária comparados com os parâmetros estabelecidos pelo Resolução do CONAMA 430

Parâmetros	Parâmetros CONAMA 430	Resultados Sem PAC-FVZ	Resultados Com PAC-FVZ
pH	5-9	8,5	3
DBO ($\text{mg L}^{-1} \text{ O}_2$)	80	63,30	62,52
DQO ($\text{mg L}^{-1} \text{ O}_2$)	200	188,01	147,67
Turbidez (uT)	40	3,25	3,08
Ferro Total (mg L^{-1})	15	3,26	1,42
Cr (VI) (mg L^{-1})	0,1	0,0236	0,0208
Cr (III) (mg L^{-1})	1	0,744	0,351
Cromo total (mg L^{-1})	1,1	0,7676	0,371

Embora alguns parâmetros não tenham sido significativamente influenciados após o uso do PAC-FVZ na água residuária, todos apresentaram seus níveis de concentração reduzidos com o uso deste adsorvente. Pode-se hipotetizar que tais níveis de redução tendem a elevar-se com o aumento da concentração de Cr na água residuária. Sendo que o uso do PAC-FVZ como um tratamento terciário de água residuária da indústria de galvanoplastia demonstrou ser eficiente.

5.5 ESTUDOS COM ÁGUA RESIDUÁRIA

5.5.1 Efeito do pH na remoção do Cr (VI)

Neste estudo investigou-se o efeito do pH na remoção dos íons cromo hexavalente da água residuária de uma indústria de galvanoplastia. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 28.

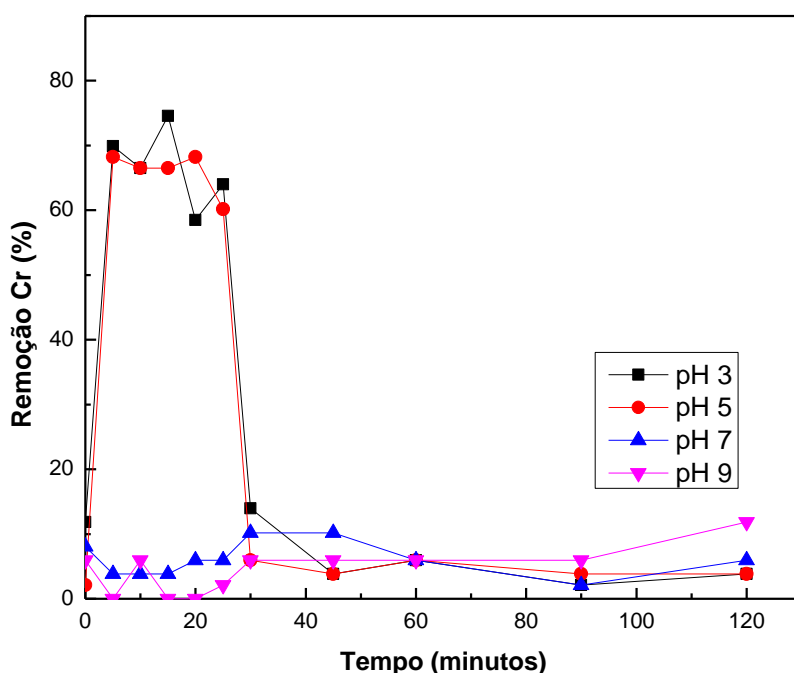
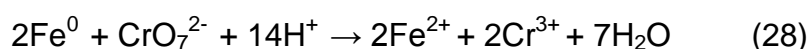
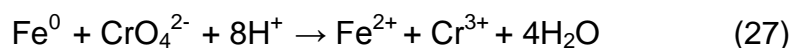
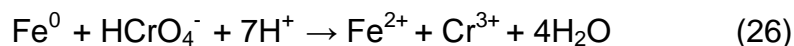


Figura 27. Efeito do pH na a remoção do Cr (VI).
Condições: 0,5 g PAC-FVZ, velocidade de agitação 130 rpm, temperatura 25 °C.

Observa-se que a remoção máxima do Cr (VI) ocorreu em pH = 3 e em um tempo correspondente a 15 minutos, apresentando uma eficiência de remoção de 74%. Kakavandi et al. (2014) verificaram que em pH=3, os íons de FVZ podem ser facilmente oxidados, ao entrarem na solução residuária reagem com o Cr (VI) reduzindo para o Cr(III). O Cr (III) pode ser adsorvido e removido da solução, de acordo com as equações 26, 27 e 28:



Comportamento similar foi observado nos ensaios realizados com efluente sintético que demonstraram relativa eficiência do adsorvente PAC-FVZ para a remoção do cromo residual do efluente em estudo.

5.5.2 Efeitos da massa do PAC-FVZ na remoção do Cr (VI)

Neste estudo, verificou-se o efeito de diferentes massas do adsorvente PAC-FVZ na remoção dos íons cromo hexavalente da água residuária de uma indústria de galvanoplastia. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 29.

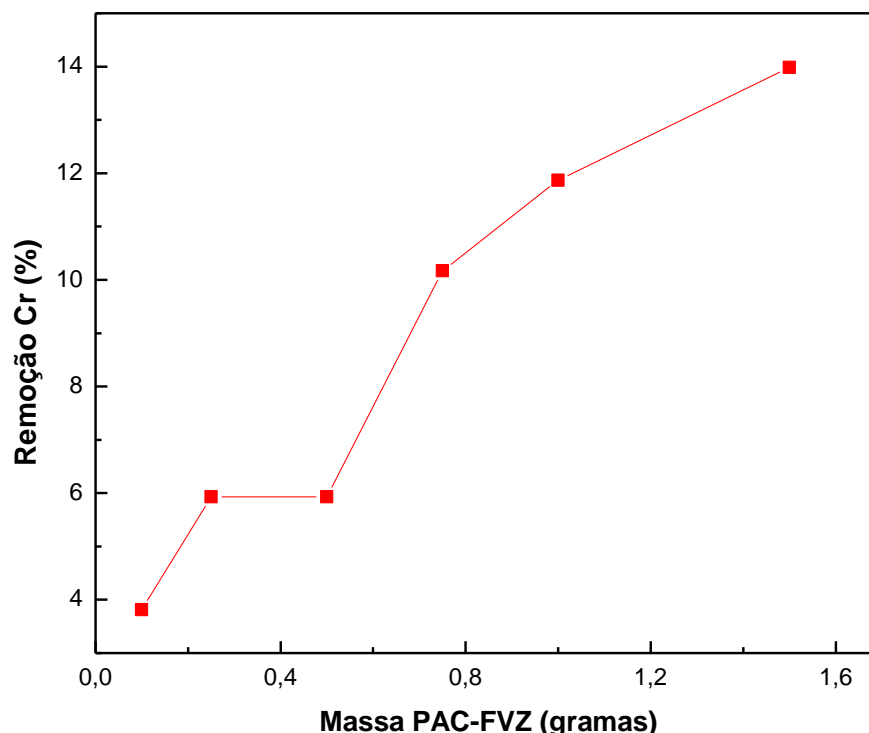


Figura 28. Efeito de diferentes massas de PAC-FVZ na remoção do Cr (VI).
Condições: massas de PAC-FVZ (0,1, 0,25, 0,50, 0,75, 1,0 e 1,5 g), pH=3, velocidade de agitação 130 rpm, temperatura 25 °C.

Pode-se observar que, com o aumento da massa do adsorvente PAC-FVZ, a eficiência na remoção do Cr (VI) também aumentou. Isso está relacionado com o aumento da superfície do adsorvente, que, por sua vez, favorece uma maior disponibilidade de sítios ativos, que podem resultar em uma melhor adsorção dos íons de Cr (VI), elevando, assim, a eficiência de remoção deste metal (KAKAVANDI et al., 2013). Os resultados indicam tendência de elevação de eficiência de remoção, mesmo além de 1,5 g de PAC-FVZ.

Os resultados corroboram com o trabalho de Khatoon et al (2013), que mostrou que a eficiência de remoção do Cr (VI) aumentou de 48,6% para 99,4% com o aumento da massa do adsorvente de 0,1 g para 1 g. Elevando o nível de adsorção de íons Cr (VI), devido ao aumento da superfície das nFVZ, que por sua vez, aumentou o número de sítios ativos favorecendo a remoção do Cr (VI).

5.5.3 Efeitos do carvão ativado em pó na remoção do Cr (VI)

Neste estudo, foi verificado o efeito do PAC e do PAC-FVZ na remoção dos íons cromo hexavalente da água residuária, no sentido de estimar se a combinação de FVZ ao PAC afeta positivamente a eficiência de remoção de cromo. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 30.

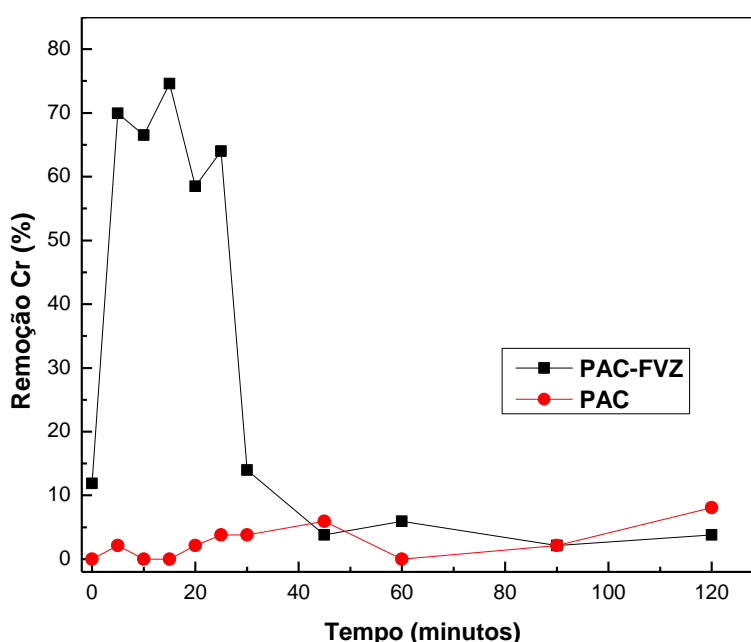


Figura 29. Efeito do PAC e do PAC-FVZ na remoção do Cr (VI).
Condições: pH=3, velocidade de agitação 130 rpm, temperatura 25 °C.

Após o estudo, observou-se que a remoção do Cr (VI) com o PAC isoladamente foi muito inferior à remoção ocorrida com o adsorvente PAC-FVZ. Infere-se que, ao se utilizar o FVZ imobilizado no PAC, os íons de FVZ são oxidados, reagindo com o Cr (VI) ao entrarem na solução residuária, reduzindo o Cr (VI) para Cr (III), o qual é adsorvido pelo adsorvente e removido da solução, conforme demonstrado pela equações 29 (HUANG et al., 2014). Já a eficiência do PAC como adsorvente de cromo é significativamente inferior, sendo sua função principal proteger as partículas de FVZ impedindo que as mesmas sejam agregadas.



5.6 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE APÓS A ADSORÇÃO

5.6.1 Difractometria de raios X (DRX)

A análise de DRX foi utilizada para caracterizar as alterações microestruturais no adsorvente PAC-FVZ antes e após a adsorção, conforme ilustrado pela Figura 31 (a-b).

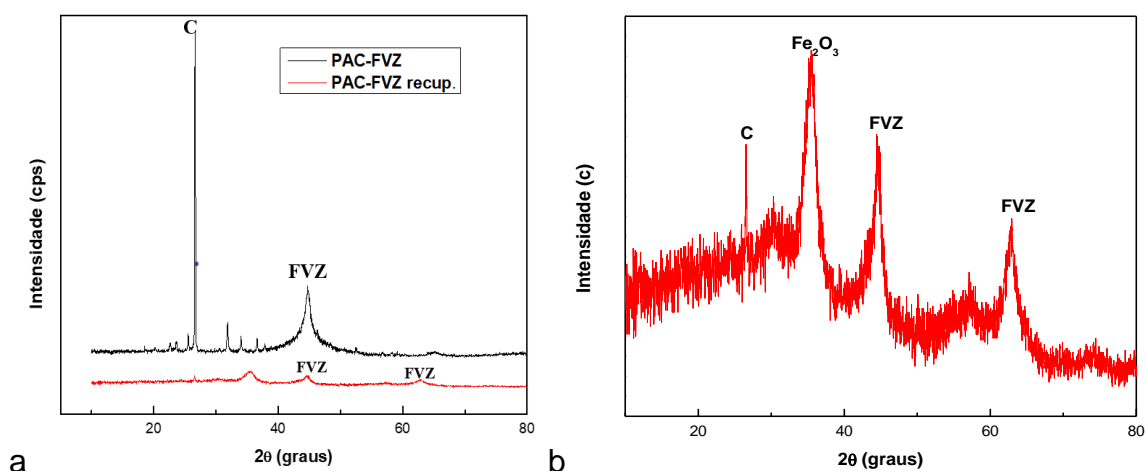


Figura 30. (a) DRX do adsorvente PAC-FVZ antes e após a adsorção; (b) DRX do PAC-FVZ após a adsorção ampliado

Pode-se observar no difratograma (a) que antes e após a adsorção, o FVZ apresenta pico majoritário em $2\theta = 44,8^\circ$ e $65,3^\circ$ típico de ferro valência zero. Porém no difratograma (b) aparecem vários picos menos intensos e ruídos dispersos, e um pico mais intenso em $2\theta = 36^\circ$ é característico de óxidos, podendo ser justificados pela presença de óxidos gerados com o uso do adsorvente, sendo contudo ainda possível visualizar a presença de FVZ no material.

5.6.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi possível verificar a morfologia da superfície do adsorvente PAC-FVZ antes e após a adsorção, conforme apresentado na Figura 32 (a-b).

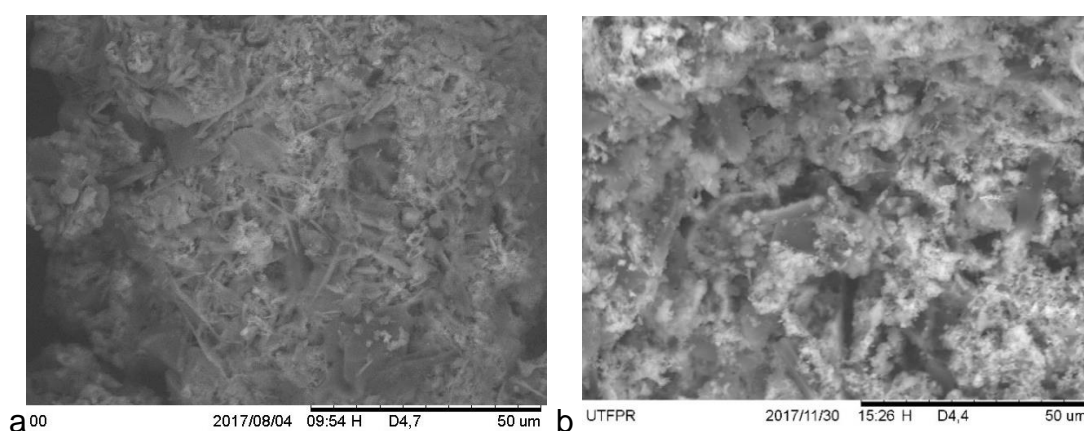


Figura 31. Micrografia do adsorvente PAC-FVZ (a) antes da adsorção e (b) após a adsorção com amplificação de 1500 X.

Observando-se a Figura 32 (a-b) do adsorvente PAC-FVZ antes e após a adsorção, percebe-se que pode ter ocorrido a incorporação do carvão ativado no FVZ e a agregação. Após a adsorção observa-se a mudança na morfologia do adsorvente que apresenta os sítios que podem estar preenchidos como pode ser observado por regiões esbranquiçadas ou acinzentadas, inferindo-se que foram ocupados pelo cromo que foi adsorvido na superfície do PAC-FVZ.

5.6.3 Efeitos do PAC-FVZ após a adsorção na remoção do Cr (VI)

Neste estudo, foi verificada a eficiência de remoção do Cr (V) da água residuária utilizando o adsorvente PAC-FVZ antes e após a adsorção, conforme ilustrado na Figura 33.

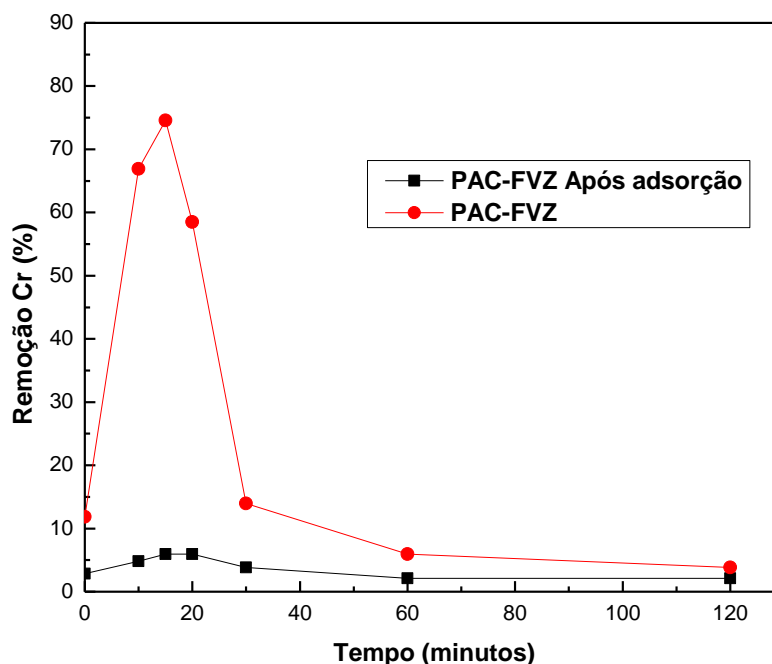


Figura 32. Efeito do PAC-FVZ antes e após a adsorção na remoção do Cr (VI). Condições: pH=3, velocidade de agitação 130 rpm, temperatura 25 °C.

Pode-se observar, através da Figura 33, que, ao ser utilizado o PAC-FVZ após a adsorção, a eficiência de remoção do Cr (VI) foi mínima se comparada com a remoção utilizando o PAC-FVZ antes da adsorção nas mesmas condições de temperatura, pH, concentração, velocidade de agitação. Infere-se que esta baixa eficiência na remoção deve-se ao fato de não ter sido feito um processo de dessorção para então ser aplicado novamente em um processo do tipo batelada sucessiva. No processo de dessorção, o cromo que estava adsorvido na superfície seria retirado, como foi realizado somente uma filtragem e secagem em estufa, todo o material que estava adsorvido na superfície do PAC-FVZ se manteve, dificultando, assim, a adsorção quando reutilizado.

6. CONCLUSÃO

O FVZ foi sintetizado pelo método de redução química do sulfato de ferro hepta hidratado com o borohidreto de sódio e imobilizado em carvão ativado em pó. O FVZ, PAC e o PAC-FVZ foram caracterizados pelas técnicas de DRX, MEV e FTIR tendo sido possível demonstrar a incorporação do FVZ na matriz de PAC. O PAC-FVZ foi utilizado como adsorvente para remoção de Cr (VI) das soluções sintéticas preparadas com dicromato de potássio e de água residuária de uma indústria de galvanoplastia.

De acordo com a avaliação do processo de adsorção, os dados experimentais foram mais bem ajustados no modelo cinético de pseudo-segunda ordem e dentre as isotermas testadas, a que se adequou melhor foi o modelo de Freundlich, ocorrendo formação de multicamadas devido à interação adsorvato-adsorvente.

Os parâmetros termodinâmicos demonstraram que a reação de adsorção é um processo espontâneo, termodinamicamente favorável, apresentando valores baixos de entalpia e de energia de ativação, com isto, resultando em um processo de adsorção física. O valor positivo de entalpia e de entropia indicam que ocorreu uma interação endotérmica entre o Cr (VI) e o adsorvente PAC-FVZ, com aumento na aleatoriedade do sistema.

A eficiência da redução do Cr (VI) foi afetada fortemente pelo pH, sendo que a melhor condição de remoção ocorreu em pH 3, tanto para a solução sintética quanto para a água residuária. Para a solução sintética em um tempo de contato de 60 minutos apresentou uma eficiência de remoção de 71%, já para a água residuária em um tempo de contato de 15 minutos apresentou 74% de eficiência na remoção do Cr (VI). Embora a eficiência de remoção do Cr (VI) não tenha sido tão significativa, tem-se expectativa que esta se eleve com a concentração residual de Cromo. Outra possibilidade seria a otimização do processo de síntese e imobilização com foco na melhor proporção FVZ/PAC. Quanto ao potencial do PAC-FVZ, o mesmo vai além da remoção, sendo possível promover a redução do Cr (VI) em Cr (III) e a adsorção na superfície do material adsorvente.

Assim, o presente estudo sugere que o material PAC-FVZ possui potencial para ser utilizado no tratamento de efluentes sintéticos e industriais como um adsorvente eficiente.

7. PROPOSTAS PARA ESTUDOS FUTUROS

- Para complementação do trabalho, sugerem-se estudos de dessorção para o PAC-FVZ com o Cr (VI) e complementar o estudo com aplicações em efluentes reais contendo Cr (VI) no tratamento primário.
- Estudos envolvendo avaliação do efeito da concentração de Cr sobre o percentual de adsorção.
- Otimização do processo de obtenção com foco na razão PAC-FVZ e seu efeito na eficiência de adsorção de Cr.
- Caracterização do PAC-FVZ pelas técnicas de MET, EDS e BET.

REFERÊNCIAS

ABBOTT, R. B.; PEREIRA, A. D.; LIENDO, M, A. Síntese e caracterização de partículas de ferro de valência zero. **Salão internacional de ensino, pesquisa e extensão**. Alegrete, v. VII, 2p, 2015.

ABNT ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13738: Método colorimétrico da difenilcarbazida: Determinação de cromo hexavalente**. Rio de Janeiro, 1996.

ALBORNOZ-MARÍN, S. L. **Remoção dos corantes têxteis C.I. Reactive Blue 203 e C.I. Reactive Red 195 mediante o uso de bagaço de maçã como adsorvente**. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2015. 158 p.

AKSAKAL, O.; UCUN, H. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of the biosorption of textile dye (Reactive Red 195) onto *Pinus sylvestris* L. **Journal of hazardous materials**, v. 181, n. 1-3, p. 666–72, 15 set. 2010.

AMORIM, W. B. **Estudo do Processo de Dessorção de Cromo Hexavalente Presente em Algas Marinhas Provenientes do Processo de Biossorção**. FEQ, CAMPINAS, UNICAMP, Dissertação de Mestrado, 2000.

AMUDA, O. S.; GIWA, A. A.; BELLO, I. A. Removal of heavy metal from industrial wastewater using modified activated coconut shell carbon. **Biochemical Engineering Journal**, v.36, p.174-181, 2007.

ANDRADE, A. C. O. S.; SILVA, D. G. **Validação de metodologia de cromo trivalente e cromo hexavalente em água bruta e água residual com material de referência certificado por espectrometria de absorção atômica / chama devido a modificação realizada no método epa 7195**. Interfaces Científicas - Saúde e Ambiente, Aracaju. v.5, p. 119 – 128, 2016.

APHA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21.ed. Washington: American Public Health Association, 2005.

ARAUJO, A. L. P.; SILVA, M. G. C.; GIMENES, M. L.; BARROS, M. A. S. D. Estudo termodinâmico da adsorção de zinco em argila bentonita Bofe calcinada. **Scientia plena**, v. 5, n. 12, p. 1–6, 2009.

ATKINS, P.; JONES, Loretta. **Princípios de Química** - Questionando a vida moderna e o meio ambiente. Tradução: Ricardo Bicca de Alencastro. 5ª ed. Porto Alegre : Bookman.2012.

BARRETO-RODRIGUES, M.; SILVEIRA, J.; GARCIA-MUÑOZ, P.; RODRIGUEZ, J. J. Dechlorination and oxidative degradation of 4-chlorophenol with nanostructured iron-silver alginate beads. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 838-842, 2017.

BARRETO-RODRIGUES, M.; SILVEIRA, J.; ZAZO, J. A.; RODRIGUEZ, J. J. Synthesis, characterization and application of nanoscale zero-valent iron in the degradation of the azo dye Disperse Red. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 628-634, 2017.

BEZBARUAH, A. N.; KALITA, H.; ALMEELBI, T.; CAPECCHI, C.L.; JACOB, D.L.; UGRINOV, A.G.; PAYNE, S.A. Ca–alginate-entrapped nanoscale iron: arsenic treatability and mechanism studies. *J. Nanopart Res.* v. 16, p.2175, 2014.

BOEHM, H. P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. **Carbon**, Oxford, v. 40, p. 145-149, 2002.

BORBA, C. E.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; RIBEIRO, C. Estudo da cinética e do equilíbrio de adsorção dos corantes azul turquesa QG e amarelo reativo 3R em carvão ativado. **ENGEVISTA**, v. 14, n. 2, p. 135–142, 2012.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. São Paulo: Moderna, 1981.

COELHO, T. L. **Estudos de adsorção de Cobre (II) em microesferas de quitosana reticuladas em epicloridrina e impregnadas com heparina**. Florianópolis, Curso de Pós graduação em Química, 2006. Dissertação de Mestrado, 73p.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. **Resolução CONAMA 430/2011**. Disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>, Acesso em 07 Mai. 2018.

COSTA, W. A. **Simulação computacional da adsorção dos poluentes benzeno, tolueno e p-xileno sobre carvão ativado**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Pará, Belém, 2014.

COSTENARO, R.; CUSTODIO, R.; COLLINS, C. H.; COLLINS, K. E. **Uma análise das determinações de área superficial de nitrogênio sobre sílicas e modelagem da interação entre estes compostos**. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) – Campinas – Brasil, 2015.

DAWODU, F. A.; AKPOMIE, K. G. Simultaneous adsorption of Ni (II) and Mn (II) ions from aqueous solution onto a Nigerian kaolinite clay. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 3, n. 2, p.129–141, 2014.

DENG, Liping et al. Sorption and desorption of lead (II) from wastewater by green algae *Cladophora fascicularis*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 143, n. 1-2, p. 220–225, 2007.

DICKINSON, M.; SCOTT, T.B. The application of zero-valent iron nanoparticles for the remediation of a uranium-contaminated waste effluent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, p. 171–179, 2010.

ELEMEN, S.; KUMBASAR, E. P. A.; YAPAR, S. Modeling the adsorption of textile dye on organoclay using an artificial neural network. **Dyes and Pigments**, v. 95, n. 1, p. 102–111, 2012.

FOO, K.Y.; HAMEED, B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 2–10, 2010.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. **Principies of Unit Operations**. 2. Ed. John Wiley & Sons, NY, 1980.

FU, F.; DIONYSIOU, D.D.; LIU, H. The use of zero-valent iron for groundwater remediation an wastewater treatment: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 267, p. 194– 205, 2014.

FU, F.; MA, J.; XIE, L.; TANG, B.; HAN, W.; LIN, S. Chromium removal using resin supported nanoscale zero-valent iron. **Journal of Environmental Management**, v. 128, p. 822-827, 2013.

GHEJU, M. Hexavalent Chromium Reduction with Zero-Valent Iron (ZVI) in Aquatic Systems. **Water Air Soil Pollut**, v. 222, p.103–148, 2011.

GUILARDUCI, V. V. S.; MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. **Revista Química Nova**, v.29, n.6, p. 1226-1232, 2006.

HE, F.; ZHAO, D.; LIU, J.; ROBERTS, C. B. Stabilization of Fe/pd bimetallic nanoparticles with sodium carboxymethyl cellulose to facilitate dechlorination of trichloroethene and soil transportability. **Ind Eng Chem Res**, v. 46, p. 29–34, 2007.

HUANG, L.; ZHOU, S.; JIN, F.; HUANG, J.; BAO, N. Characterization and mechanism analysis of activated carbon fiber felt-stabilized nanoscale zero-valent iron for the removal of Cr (VI) from aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 447, p. 59-66, 2014.

HO, Yuh-Shan. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. **Scientometrics**, v. 59, n. 1, p. 171–177, 2004.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chemical Engineering Journal**, v. 70, p. 115–124, 1998.

JIAO, C.; CHENG, Y.; LI, F.J. Synthesis of agar-stabilized nanoscale zero-valent iron particles and removal study of hexavalent chromium. **Int. J. Environ. Sci. Technol.** v. 12, p. 1603–1612, 2015.

JUNG, C.; HEO, J.; HAN, J.; HER, N.; LEE, S. J.; OH, J.; RYU, J.; YOON, Y. Hexavalent chromium removal by various adsorbents: powdered activated carbon, chitosan, and single/multi-walled carbon nanotubes. **Sep Purif Technol**, v.106, p. 63–71, 2013.

KAKAVANDI, B.; KALANTARY. R. R.; FARZADKIA. M.; MAHVI, A. H.; ESRAFILI, A.; AZARI, A.; YARI, A. R.; JAVID, A. B. Enhanced chromium (VI) removal using activated carbon modified by zero valent iron and silver bimetallic nanoparticles. **Journal of Environmental Health Science & Engineering**, v. 12, p. 115, 2014.

KAKAVANDI, B.; JAFARI, A. J; KALANTARY, R. R.; NASSERI, S.; AMERI, A.; ESRAFILY, A. Synthesis and properties of Fe₃O₄ activated carbon magnetic nanoparticles for removal of aniline from aqueous solution: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Iran J Environ Health Sci Engineer**, v.10, p. 1–9, 2013.

KLEINUBING, J. S. **Remoção de Cádmiio, Chumbo e Cobre utilizando Zeólita Natural Clinoptilolita em Coluna de Leito Fixo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

KHATOON, N.; KHAN, A. H.; PATHAK, V.; AGNIHOTRI, N.; REHMAN, M. Removal of hexavalent chromium from synthetic waste water using synthetic nano zero valent iron (NZVI) as adsorbent. **International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology**, v. 2, p. 6140-6149, 2013.

KUANG, Y.; DU, J.; ZHOU, R.; CHEN, Z.; MEGHARAJ, M.; NAIDU, R. Calcium alginate encapsulated Ni/Fe nanoparticles beads for simultaneous removal of Cu (II) and monochlorobenzene. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 447, p. 85-91, 2015.

LIMA, V. F.; MERÇON, F. Metais pesados no ensino de química. **Química Nova na Escola**, v. 33, p.199-205, 2011.

LIN, Y.H.; TSENG, H.H.; WEY, M.Y.; LIN, M.D., Characteristics of two types of stabilized nano zero-valent iron and transport in porous media. **Journal of Science of the Total Environment**, v. 408, p. 2260–2267, 2012.

LIU, T.; YANG, X.; WANG, Z. L.; YAN, X. Enhanced chitosan beads-supported Fe₀-nanoparticles for removal of heavy metals from electroplating wastewater in permeable reactive barriers. **Water Res**, v. 47, p. 6691–6700, 2013.

LIU, T.; ZHAO, L.; SUN, D.; TAN, X. Entrapment of nanoscale zero-valent iron in chitosan beads for hexavalent chromium removal from wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v.184, p. 724–730, 2010.

LUO, C.; TIAN, Z.; YANG, B.; ZHANG, L.; YAN, S. Manganese dioxide/iron oxide/acidoxidized multi-walled carbon nanotube magnetic nanocomposite for enhanced hexavalent chromium removal. **Chem Eng J**, v. 234, p. 256–265, 2013.

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

MAHMOODI, N. M.; HAYATI, B.; ARAMI, M.; LAN, C. Adsorption of textile dyes on Pine Cone from colored wastewater: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. **Desalination**, v. 268, n. 1-3, p. 117–125, 2011.

MALISKA, M. **Microscopia eletrônica de varredura**. Universidade Federal de Santa Catarina. p. 98. Florianópolis:2005.

MARON, Samuel H.; PRUTTON, Carl F. **Fundamentos de Fisicoquímica**. Mexico DF: LIMUSA, NORIEGA EDITORES, 2005.

MCKAY, G. **Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters**. Boca Raton: CRC Press, 1996.

MELGAR, L. Z. **Estudo das interações entre os fungicidas e as partículas de argila em suspensão aquosa. Adsorção, Fotofísica e fotoquímica**. Tese, Instituto de Química de São Carlos, USP, 2009.

MITRA, P.; SARKAR, D.; CHAKRABARTI, DUTTA, B K. Reduction of hexavalent chromium with zero-valent iron: Batch kinetic studies and rate model. **Chemical Engineering Journal**, v.171, p. 54-60, 2011.

MOURA, A. A. O. **Influência de campo eletromagnético aplicado no biotratamento de efluente de cromo hexavalente**. Universidade Federal de Uberlândia. Minas Gerais. Dissertação de Mestrado, 2012.

NASCIMENTO, R. F. D.; LIMA, A. C. A. D.; VIDAL, C. B.; MELO, D. D. Q.; RAULINO, G. S. C.. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p.

NORZIAH, M. H.; FOO, S. L.; KARIM, A. A. Rheological studies on mixtures of agar (*Gracilaria changii*) and λ -carrageenan. **Food Hydrocolloid**, v. 20, p. 204–217, 2006.

ÖZCAN, A. S.; ÖZCAN, A. Adsorption of Acid Dyes from Aqueous Solutions Onto Acid-Activated Bentonite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 276, p. 39-46, 2004.

PARK, D. et al. Biosorption process for treatment of electroplating wastewater containing Cr(VI): Laboratory-Scale feasibility test. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 45, p. 5059-5065, 2006.

PEREIRA, W. S.; FREIRE, R. S. Ferro zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. **Química Nova**, v.28, nº 1, p.130-136, 2005.

PONTE, H. A. (2016). Tratamento de efluentes líquidos de galvanoplastia. Universidade Federal do Paraná Setor de Departamento de Engenharia Química. Disponível em : <http://www.gea.ufpr.br/arquivos/lea/material/Tratamento%20de%20Efluentes.pdf>. Acesso em: 12 dez. 2016.

REIS, D. C. N. S. P. **Importância do estudo da área superficial específica e porosidade do Estearato de Magnésio para o setor farmacêutico**. Dissertação (Pós-graduação em Tecnologias Industriais Farmacêuticas), Fundação Oswaldo Cruz, Instituto de Tecnologia em Fármacos, Rio de Janeiro, 2013.

RODRÍGUEZ, R.; LINARES, R.; GUADALUPE, E. Adsorción y desorción de cromo hexavalente en relaves mineros. **Rev. Inst. investig. Fac. ...**, v. 12, n. 24, p. 108–116, 2009.

ROUQUEROL, E.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption: by powders & porous solids**. San Diego: Academic Press, 1999.

RUTHVEN, D.M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. New York, John Wiley & Sons, 1984.

SALÃO INTERNACIONAL DE ENSINO, PESQUISA E EXTENSÃO. VII. 2015. Alegrete. ABBOTT, R, B.; PEREIRA, A. D.; LIENDO, M, A. Síntese e caracterização de partículas de ferro de valência zero. 2p.

SALLEH, M. A. M.; MAHMOUD, D. K.; KARIM, W. A. W. A.; IDRIS, A. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. **Desalination**, v. 280, n. 1-3, p. 1–13, 2011.

SCHNEIDER, E. L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.

SINGH, R.; MISRA, V.; SINGH, R.P. Synthesis, characterization and role of zero-valent iron nanoparticle in removal of hexavalent chromium from chromium-spiked soil. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 13, p.4063–4073, 2011.

SELVARANI, M. PREMA P. Removal of toxic metal hexavalent chromium [Cr (VI)] from aqueous solution using starch–stabilized nanoscale zerovalent iron as adsorbent: equilibrium and kinetics. **Int J Environ Sci**, v. 2, p. 1962–1975, 2012.

SHERMAN, M. P.; JOHN, G. D.; THOMAS, E. M. Remediation of Cr (VI) and Pb (II) Aqueous Solutions Using Supported, Nanoscale Zero-valent Iron. **Environmental Science & Technology**, v. 34, p.2564-2569, 2000.

SHUKLA, M. K.; SINGH, R. P.; REDDY, C. R. K. Synthesis and characterization of agar-based silver nanoparticles and nanocomposite film with antibacterial applications. **Bioresour Technol**, v.107. p.295–300. 2012.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de química analítica**. Tradução Marco Grassi; 8ª ed. São Paulo : Cengage Learning, 2008.

SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D.; MISHRA, I. M. Adsorption of toxic metal ions onto activated carbon. Study of sorption behaviour through characterization and kinetics. **Chemical Engineering and Processing**, Amsterdam, v. 47, n. 8, p. 1269, 2008.

SUN, Y.P.; LI, X.; CAO, J.; ZHANG, W.; WANG, H.P. Characterization of zero-valent iron nanoparticles. **Advances in Colloid and Interface Science**. v.120, p. 47–56, 2006.

UZUM, Ç.; SHAHWAN, T.; EROGLU, A.E; HALLAM, K.R.; SCOTT, T.B.; LIEBERWIRTH, I. Synthesis and characterization of kaolinite-supported zero-valent iron nanoparticles and their application for the removal of aqueous Cu²⁺ and Co²⁺ ions. **Applied Clay Science**, v. 43, p. 172–181, 2009.

YUVAKKUMARA, R.; ELANGO, V.; RAJENDRANA, V.; KANNAN, N.; Preparation and characterization of zero valent iron nanoparticles. **Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures**, v. 6, N. 4, p. 1771-177, 2011.

VALE, M. S.; ABREU, K. V.; GOUVEIA, S. T.; LEITÃO, R. C.; SANTAELLA, S. T. Efeito da toxicidade de Cr (IV) e Zn (II) no crescimento do fungo filamentoso

Aspergillus isolado de efluente industrial. **Eng. Sanit Ambient**, v. 16, n. 3, p. 237-244, 2011.

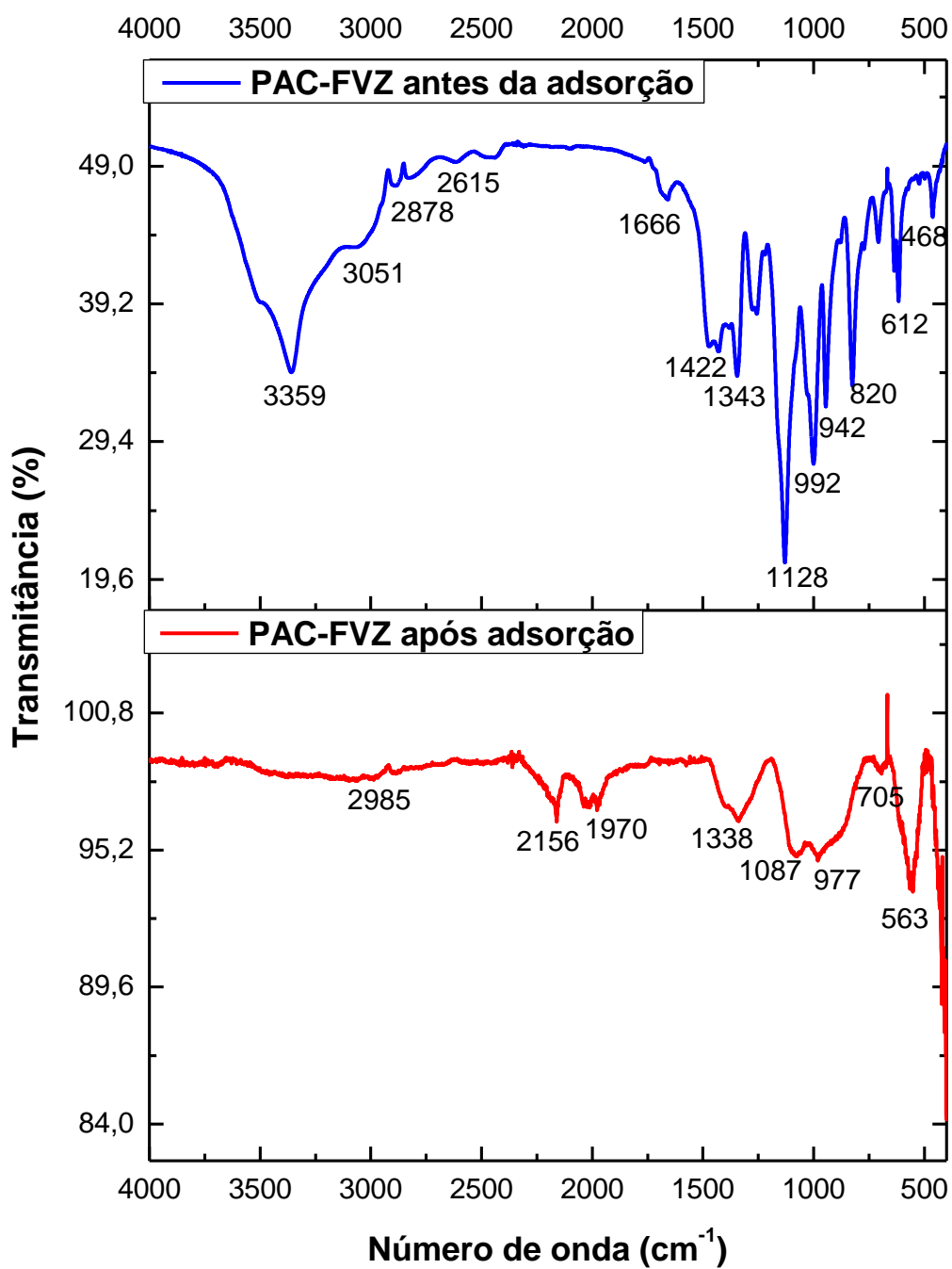
ZHANG, X.; LIN, S.; LU, X. Q.; CHEN, Z. L. Removal of Pb(II) from water using synthesized kaolin supported nanoscale zero-valent iron, **Chem. Eng. J.**, v. 163, p. 243–248, 2010.

ZHANG, H.; JIN, Z.; HAN, L.; QIN, C. Synthesis of nanoscale zero-valent iron supported on exfoliated graphite for removal of nitrate. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v.16, p. 345-349, 2006.

ZHU, H.; JIA, Y.; WU, X.; WANG, H. Removal of arsenic from water by supported nano zero-valentiron on activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, p. 1591-1596, 2009.

ANEXOS

ANEXO A - Análise de Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) do material antes e após a adsorção



Espectros de infravermelho do adsorvente PAC-FVZ antes e após a adsorção

