

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA (CCEN)**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS**

**EDSON DA SILVA REIS**

**USO DE NANOCOMPÓSITO MAGNÉTICO REVESTIDO  
COM BIOPOLÍMERO E POLÍMERO SEMICONDUTOR  
PARA A REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EM MEIOS AQUOSOS**

Recife

2018

EDSON DA SILVA REIS

**USO DE NANOCOMPÓSITO MAGNÉTICO REVESTIDO  
COM BIOPOLÍMERO E POLÍMERO SEMICONDUTOR  
PARA A REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EM MEIOS AQUOSOS**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência de Materiais.

**Área de concentração:** Nanomateriais poliméricos

**ORIENTADOR:** Prof. Dr. CELSO PINTO DE MELO

**CO-ORIENTADOR:** Prof. Dr. EDUARDO HENRIQUE LAGO FALCÃO

**Recife**

**2018**

Catalogação na fonte  
Bibliotecária Elaine Freitas CRB4-1790

R375u Reis, Edson da Silva

Uso de nanocompósito magnético revestido com biopolímero e polímero semicondutor para a remoção de contaminantes em meios aquosos/ Edson da Silva Reis . – 2018.

75 f.: fig., tab.

Orientador: Celso Pinto de Melo.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Ciência de Materiais. Recife, 2018.

Inclui referências.

1. Nanomateriais Poliméricos . 2. Nanocompósito Magnético. 3. Biopolímeros. I. Melo, Celso Pinto de (orientador). II. Título.

620.11

CDD (22. ed.)

UFPE-FQ 2019-13

EDSON DA SILVA REIS

**USO DE NANOCOMPÓSITO MAGNÉTICO REVESTIDO  
COM BIOPOLÍMERO E POLÍMERO SEMICONDUTOR  
PARA A REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EM MEIOS AQUOSOS**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 26/02/2018.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Celso Pinto de Melo (Orientador)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. José Geraldo Andrade Pacheco (Examinador Externo)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Beate Saegesser Santos (Examinador Interno)  
Universidade Federal de Pernambuco

Dedico esta conquista, aos meus pais Zilda e Raimundo por serem grandes exemplos para minha vida em bondade e honestidade, me proporcionando diversos ensinamentos para me tornar o guerreiro que sou hoje.

## AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado força e coragem diante as diversas dificuldades encontrados ao longo desta jornada;

Aos meus pais, irmãos, cunhados e toda família Reis por estarem ao meu lado, não fisicamente, mas me dando todo aquele apoio moral necessário para o andamento da minha carreira acadêmica. Em especial minha mãe, Zilda Aparecida, minha primeira e eterna professora;

A minha namorada Luma Morgana por toda sua paciência, carinho, dedicação e respeito, superando uma grande distância física;

Ao meu orientador, professor Dr. Celso Pinto de Melo, por todos os ensinamentos e contribuição para minha formação acadêmica;

Ao professor Dr. Eduardo Falcão por sua paciência, ensinamentos e co-orientação;

A todos os colegas do grupo de Polímeros Não Convencionais (PNC) por toda troca de conhecimentos e experiências, em especial Filipe, Graciela, Gabriela e Romário, pelo companheirismo diário;

Ao grupo Armário pela amizade e por todos os momentos de descontração;

Aos meus amigos adquiridos ao longo desta jornada, em especial Cleyton Marcos de Melo pelo companheirismo.

Às minhas queridas ex-professoras/orientadoras e amigas, Débora dos Anjos e Lucimar Pacheco, pelos ensinamentos e reconhecimento dos meus esforços me incentivando e proporcionando a minha chegada até aqui.

A equipe da central analítica do Departamento de Química Fundamental da UFPE, em especial a técnica Jacqueline e a professora Dr. Ana Paula Paim, por ter disponibilizado os equipamentos de emissão e absorção atômica;

Ao programa de pós-graduação em Ciência de Materiais da UFPE;

As agências de fomento FACEPE pela concessão da bolsa de Mestrado, e à CAPES e ao CNPq pelo suporte financeiro.

Obrigado a todos!

## RESUMO

Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS), a remediação da água é um dos desafios mais importantes a serem enfrentados no século XXI, para o que se torna necessário a procura por novos materiais e métodos que possam levar a uma redução de custos e ao aumento da eficiência dos processos de remoção dos contaminantes. Neste trabalho, descrevemos o desenvolvimento de um nanocompósito magnético híbrido (NCMH) com base em óxido de ferro ( $Fe_2O_3$ ), polipirrol (PPi) e quitosana (Qui) para a remoção metais pesados em meios aquosos. Seguimos a estratégia de preparação de nanopartículas de óxido de ferro (NPs  $Fe_2O_3$ ) por via de co-precipitação na presença de quitosana, um material que reveste as NPs  $Fe_2O_3$  e facilita a posterior incorporação de PPi. Caracterizamos os compósitos resultantes por microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX), infravermelho (FTIR) e espectroscopia Ultravioleta-Visível (UV-Vis), dispersão dinâmica de luz (DLS) e medidas magnéticas. O nanocompósito híbrido exibiu uma morfologia esférica com um diâmetro médio de 36 nm e uma susceptibilidade magnética de  $9,8 \text{ emu.g}^{-1}$ . A capacidade de remoção ( $q_e$ ) do NCMH de  $Fe_2O_3@Qui@PPi$  para íons de Cr (VI) e Mn (VII) foi determinada como sendo igual a 300 e  $158 \text{ mg.g}^{-1}$ , respectivamente, valores que são substancialmente superiores aos obtidos quando se usa o compósito  $Fe_2O_3@Qui$  (57 e  $15 \text{ mg.g}^{-1}$ ). O NCMH apresenta excelente percentual de remoção de Cr (VI) a baixas concentrações em pH 2, com 100% de remoção para concentrações de Cr (VI) abaixo de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ , e mantendo um percentual acima de 70 % para a remoção em concentrações de Cr (VI) a  $50 \text{ mg.L}^{-1}$ . Esses resultados confirmam o papel importante na adsorção desempenhado pelas cadeias de PPi incorporadas para a ocorrência de um desempenho de remoção aprimorado. A contaminação dos recursos hídricos por metais pesados costuma estar associada ao descarte inadequado de resíduos industriais e para sua remediação seria interessante que o agente de remoção pudesse vir a ser reutilizado por vários ciclos sucessivos. Devido à alta capacidade de remoção e à fácil possibilidade de recuperação do material capturado pela aplicação de um campo magnético externo, o NCMH  $Fe_2O_3@Qui@PPi$  aparece como um material muito promissor para processos de baixo custo e eficientes para a remediação de meios aquosos. Para um melhor entendimento das propriedades do material desenvolvido, realizamos ainda estudos de adsorção/dessorção, quando foi verificada uma eficiência de 100% na adsorção nos dois primeiros ciclos, 94% no terceiro ciclo e acima de 50% no quarto e quinto ciclos. A taxa de dessorção inicial foi de 30,2%, chegando a 72,5% no quarto ciclo. Dessa forma, estabelecemos que o NCMH apresentou ótima capacidade de remoção para Cr (VI) e uma boa performance em sua reutilização, podendo ainda ser usado para a remoção de outros contaminantes em meios aquosos.

**Palavras chaves:** Nanocompósito magnético. Biopolímeros. Polímeros semicondutores. Remediação. Metais pesados.

## ABSTRACT

According to the World Health Organization (WHO), water remediation is one of the most important challenges to be faced in the twenty-first century, making urgent the need for new materials and methods that can lead to cost reduction and increase in the efficiency of the processes of removal of contaminants. In this work, we describe the development of a hybrid magnetic nanocomposite (HMNC) based on iron oxide ( $Fe_2O_3$ ), polypyrrole (PPy) and chitosan (Chi) for the removal of heavy metal in aqueous media. We followed the strategy of preparation of iron oxide nanoparticles (NP  $Fe_2O_3$ ) by co-precipitation in presence of chitosan, a material that protects the  $Fe_2O_3$  NP and facilitates the subsequent incorporation of PPy. We characterized the resulting composites by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), infrared (FTIR) and ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy, dynamic light scattering (DLS) and magnetic measurements. The hybrid nanocomposite exhibited a spherical morphology with a mean diameter of 36 nm and a magnetic susceptibility of  $9.8 \text{ emu.g}^{-1}$ . The removal capacity ( $q_e$ ) of the HMNC of  $Fe_2O_3$  to Cr (VI) and Mn (VII) ions was determined as 300 and  $158 \text{ mg.g}^{-1}$ , respectively, values that are substantially higher than those obtained when the  $Fe_2O_3@Chi$  composite is used (57 and  $15 \text{ mg.g}^{-1}$ ). At pH 2, the HMNC exhibits excellent Cr (VI) removal percentage at low concentrations, with 100% removal at Cr (VI) concentrations below  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ , and exhibiting a removal percentage of more than 70% at a Cr (VI) concentration of  $50 \text{ mg.L}^{-1}$ . These results confirm the important role played by the built-in PPi chains for the occurrence of improved removal performance. Contamination of water resources by heavy metals is usually associated with the inappropriate disposal of industrial waste and for its remediation it would be particularly interesting whether the removal agent could be reused for several successive cycles. Due to the high removal capacity and easy retrieval of the material captured by the application of an external magnetic field, HMNC  $Fe_2O_3@Chi@PPy$  appears as a very promising material for low cost and efficient processes for the remediation of aqueous media. To obtain a better understanding of the properties of the developed material, we performed adsorption/desorption studies, when a 100% adsorption efficiency was verified in the first two cycles, 94% in the third cycle and above 50% in the fourth and fifth cycles. The initial desorption rate was 30.2%, reaching 72.5% in the fourth cycle. In this way, we established that the HMNC presented an excellent removal capacity for Cr (VI) and a good performance when recycled, and that it could be used for the removal of other contaminants in aqueous media.

**Keywords:** Nanocomposite. Biopolymers. Semiconductor polymers. Remediation. Heavy metals.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Estrutura da quitina (a) e da quitosana (b) .....	22
<b>Figura 2</b> – Diagrama comparativos entre o gap de metais, semicondutores e isolantes de acordo com o modelo de bandas de energia para sólidos.....	24
<b>Figura 3</b> – Mecanismo de dopagem do polipirrol. ....	25
<b>Figura 4</b> – Mecanismo de desdopagem do polipirrol. ....	25
<b>Figura 5</b> – Mecanismo de polimerização do polipirrol. ....	26
<b>Figura 6</b> – Formas de ressonância do polipirrol. ....	26
<b>Figura 7</b> – Esquema de preparação (a) do nanocompósito magnético (NCM $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @Qui), (b) do nanocompósito magnético híbrido (NCMH $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @Qui@PPi) e (c) desdopagem do NCMH. ....	33
<b>Figura 8</b> – Espectros UV-Vis do óxido de ferro ( $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) (a), da quitosana pura (b), do NCM $\gamma$ -Fe@Qui (c), do PPi (d), do NCMH $\gamma$ -Fe@Qui@PPi dopado (e) e do NCMH $\gamma$ -Fe@Qui@PPi desdopado (f). ....	38
<b>Figura 9</b> – Ângulo de contato do NCMH $\gamma$ -Fe@Qui@PPi dopado(a) e desdopado(b).....	38
<b>Figura 10</b> – Espectros FTIR do óxido de ferro ( $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) (a), da quitosana pura (b), do NCM $\gamma$ -Fe@Qui (c), do PPi (d) e do NCMH $\gamma$ -Fe@Qui@PPi. ....	40
<b>Figura 11</b> – Difratogramas de raios X do óxido de ferro ( $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) (a), da quitosana pura (b), do NCM $\gamma$ -Fe@Qui (c), do PPi (d) e do NCMH $\gamma$ -Fe@Qui@PPi. ....	42
<b>Figura 12</b> – Microscopia eletrônica de varredura do óxido de ferro ( $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) (a), do NCM $\gamma$ -Fe@Qui (b) e do NCMH $\gamma$ -Fe@Qui@PPi; enquanto (d), (e) e (f) são os histogramas das NPM respectivamente.....	45
<b>Figura 13</b> – Tamanho de partícula do NCMH Fe@Qui@PPi determinado pela técnica de DLS. ....	45
<b>Figura 14</b> – Curvas de histerese do óxido de ferro ( $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) (a), do NCM $\gamma$ -Fe@Qui (b) e do NCMH $\gamma$ -Fe@Qui@PPi .....	46
<b>Figura 15</b> – Análises termogravimétricas TG (a) e DTG (b). ....	47
<b>Figura 16</b> – Mecanismo de formação do NCM Fe@Qui. ....	49
<b>Figura 17</b> – Sequência de formação da camada de polipirrol na superfície do NCM Fe@Qui. ....	49
<b>Figura 18</b> – Mecanismo de formação do NCMH Fe@Qui@PPi. ....	50

<b>Figura 19</b> – Dados teóricos e experimentais referentes a curva padrão de quantificação de dicromato de potássio em pH 2,0 e $\lambda = 350$ nm ( $K_2Cr_2O_7$ ).....	51
<b>Figura 20</b> – Espectros de absorção eletrônica na região do UV-Vis de soluções de dicromato de potássio em diferentes pHs.....	53
<b>Figura 21</b> – Efeito do pH na remoção de $Cr^{6+}$ .....	54
<b>Figura 22</b> – Efeito do tempo de interação do NCMH $\gamma$ -Fe@Qui@PPi versus ao percentual de remoção de Cr(VI) em meio aquoso.....	55
<b>Figura 23</b> – Efeito da concentração inicial de Cr(VI) em meio aquoso versus o percentual de remoção e a capacidade de remoção ( $q_e$ ) do NCMH $\gamma$ -Fe@Qui@PPi.....	56
<b>Figura 24</b> – Ajustes lineares dos dados experimentais aos modelos de isotermas de Langmuir (a) e Freundlich (b).....	57
<b>Figura 25</b> – Comparação entre os dados experimentais e teórico para isoterma de Langmuir e Freundlich.....	58
<b>Figura 26</b> – Ajustes lineares dos dados experimentais aos modelos cinéticos de pseudo-segunda ordem (a), pseudo-segunda ordem (b) e Morris-Weber (c).....	59
<b>Figura 27</b> – Confrontação dos dados experimental e teórico para o modelo cinético de adsorção, pseudo-segunda ordem.....	61
<b>Figura 28</b> – Mecanismo proposto para a adsorção.....	63
<b>Figura 29</b> – Ciclos de adsorção/dessorção de Cr (VI) pelo NCMH.....	64

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Principais óxidos e oxihidróxidos.....	18
<b>Tabela 2</b> – Métodos de remoção de íons de Cromo em meio aquoso observados na literatura. .....	29
<b>Tabela 3</b> – Trabalhos recentes utilizando diversas técnicas para a remoção de Cr (VI). ..	30
<b>Tabela 4</b> – Modelos descritos na literatura para descrever isotermas de adsorção. ....	31
<b>Tabela 5</b> – Modelos cinéticos dos processos de adsorção. ....	31
<b>Tabela 6</b> – Principais grupos funcionais da $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , da quitosana, do polipirrol e dos NCMs Fe@Qui e Fe@Qui@PPi. ....	41
<b>Tabela 7</b> – Parâmetros (d) e (a) para o óxido de ferro (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	43
<b>Tabela 8</b> – Área superficial BET, tamanho e volume dos poros dos NCMs. ....	47
<b>Tabela 9</b> – Parâmetros de isotermas de Langmuir e Freundlich para a adsorção de Cr (VI). ..	58
<b>Tabela 10</b> – Parâmetros cinéticos para remoção de Cr (VI) utilizando o NCMH. ....	60
<b>Tabela 11</b> – Comparação entre materiais adsorventes existentes na literatura em relação ao NCMH Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @Qui@PPi para a remoção de Cr (VI).....	65

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- a Parâmetro de rede
- BC Banda de condução
- BV Banda de valência
- C Concentração
- $C_e$  Concentração no equilíbrio
- $C_f$  Concentração final
- $C_0$  Concentração inicial
- $C_t$  Concentração em função do tempo
- d distância interplanar
- $D_{DRX}$  Tamanho do cristalito
- DLS do inglês Dynamic Light Scattering (Espalhamento Dinâmico de Luz)
- DRX Difração de Raios - X
- DTG Derivada da análise Termogravimétrica
- EPA do inglês Environmental Protection Agency (Agência de Proteção Ambiental)
- FTIR do inglês Fourier-Transform Infrared spectroscopy (Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier)
- ICP–OES do inglês Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (Espectrômetro de Emissão Ótica com Plasma Acoplado Individualmente)
- JCPDS do inglês Joint Committee on Power Diffraction Standard
- m Massa
- MEV Microscopia Eletrônica de Varredura
- n Número de mol
- NCM Nanocompósito Magnético ( $\gamma$ - Fe@Qui)
- NCMH Nanocompósito Magnético Híbrido ( $\gamma$ - Fe@Qui@PPi)
- NPs Nanopartículas
- OMS Organização Mundial da Saúde
- PANI Polianilina
- pH Potencial Hidrogeniônico
- PPi Polipirrol
- $q_e$  Capacidade de adsorção

q<sub>t</sub> Capacidade de adsorção em função do tempo

Qui Quitosana

R<sup>2</sup> Coeficiente de correlação

SDS do inglês Sodium Dodecyl Sulfate (Dodecil Sulfato de Sódio)

TG Análise Termogravimétrica

UV-Vis Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta – Visível

V Volume

VSM do inglês Vibrating Sample Magnetometer (Magnetômetro de Amostra Vibrante)

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>CONCEITOS BÁSICOS .....</b>	<b>18</b>
<b>2.1</b>	<b>Óxidos Hidróxidos e oxihidróxidos de ferro .....</b>	<b>18</b>
<b>2.2</b>	<b>Polímeros e biopolímeros .....</b>	<b>21</b>
2.2.1	<i>Quitosana.....</i>	22
2.2.2	<i>Polímeros condutores.....</i>	23
<b>2.3.</b>	<b>Poluentes em meios aquosos .....</b>	<b>27</b>
2.3.1	<i>Cromo .....</i>	28
2.3.2	<i>Métodos de remoção de íons de Cr em meio aquoso .....</i>	29
2.3.3	<i>Adsorção de íons de Cromo em meio aquoso.....</i>	29
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>32</b>
<b>3.1</b>	<b>Materiais.....</b>	<b>32</b>
<b>3.2</b>	<b>Síntese do NCM <math>\gamma</math>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@Qui .....</b>	<b>32</b>
<b>3.3</b>	<b>Síntese do NCMH <math>\gamma</math>-Fe@Qui@PPi .....</b>	<b>32</b>
<b>3.4</b>	<b>Métodos de caracterização.....</b>	<b>34</b>
<b>3.5</b>	<b>Experimentos de adsorção .....</b>	<b>34</b>
<b>3.6</b>	<b>Experimentos de dessorção e reutilização do NCMH .....</b>	<b>36</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>37</b>
<b>4.1</b>	<b>Caracterizações dos NCMs .....</b>	<b>37</b>
4.1.1	<i>Espectroscopia na região Ultravioleta – Visível (UV-Vis) .....</i>	37
4.1.2	<i>Ângulo de contato.....</i>	38
4.1.3	<i>Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) .....</i>	39
4.1.4	<i>Difração de Raios – X (DRX).....</i>	41
4.1.5	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espalhamento dinâmico de Luz (DLS).....</i>	43

4.1.7 Propriedades magnéticas .....	45
4.1.8 BET e BJH .....	46
4.1.9 Análises térmicas (TG-DTG).....	47
<b>4.2 Mecanismo de formação .....</b>	<b>48</b>
4.2.1 Formação do NCM $\gamma$ -Fe@Qui .....	48
<b>4.3 Experimentos de adsorção .....</b>	<b>51</b>
4.3.1 Método de quantificação .....	51
4.2.2 Efeito do pH.....	53
4.2.3 Efeito do tempo de interação.....	54
4.2.4 Efeito da concentração inicial.....	55
<b>4.3 Aplicação dos modelos teóricos termodinâmicos e cinéticos. ....</b>	<b>56</b>
4.3.1 Isotermas de adsorção.....	56
4.3.2 Cinética de adsorção.....	58
<b>4.4 Mecanismos de adsorção.....</b>	<b>61</b>
<b>4.4 Reutilização .....</b>	<b>63</b>
<b>4.5 Comparação com outros adsorventes .....</b>	<b>64</b>
<b>4.6 Teste de remoção de outros contaminantes.....</b>	<b>65</b>
<b>5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....</b>	<b>66</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>67</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A água é inegavelmente o composto mais essencial para a vida. O volume de água doce extraída para o consumo humano *per capita* em uma dada região varia de acordo com sua disponibilidade e os hábitos da população que nela vive. Em escala mundial, aproximadamente 8% da água doce extraída são destinados a atividades domésticas, 23% para atividades industriais/energéticas e 69% a atividades agrícolas. O percentual de água doce existente no planeta, que é menor que 3%, não está uniformemente distribuído, o que gera problemas de escassez de água potável em vários países [1]. Não só a quantidade da água disponível é importante, mas sua qualidade também. Infelizmente os mananciais de água doce se encontram contaminados em muitas regiões, mesmo onde este recurso pode ser encontrado com abundância, como é o caso do Rio Tietê em São Paulo [2]. Isso se deve ao descarte inadequado de rejeitos industriais e urbanos (lixo doméstico e hospitalar), e ao uso inapropriado de defensivos agrícolas (fertilizantes e pesticidas). De acordo com o Relatório Mundial sobre o desenvolvimento das águas das Nações Unidas, anualmente cerca de 2 milhões de toneladas de resíduos são descarregados para corpos hídricos [3]. Portanto, a remediação de água é um dos desafios ambientais mais importantes a serem enfrentados no século XXI.

Entre os contaminantes químicos presentes em efluentes de natureza diversa, como lagos, rios e oceanos, os corantes industriais e os metais pesados se destacam devido a sua elevada toxicidade, e capacidade tanto de bioacumulação (ou seja, a acumulação de metais pesados por espécies aquáticas, como peixes, ostras e mexilhões) quanto de geoacumulação (a acumulação destes metais no solo), assim como de bioampliação, que é a contaminação indireta de indivíduos do topo da cadeia alimentar (seres humanos) que consomem espécies contaminadas (como peixes e moluscos) [4-7]. Por essas razões, a remediação de corpos hídricos vem sendo considerado prioritária nos programas de promoção da saúde em escala mundial. Enquanto que ferro (Fe), cádmio (Cd), chumbo (Pb), cobre (Cu), cromo (Cr), manganês (Mn), mercúrio (Hg), zinco (Zn), e outros íons metálicos são importantes para o bom funcionamento dos sistemas biológicos, sua deficiência ou o excesso de sua concentração nos organismos pode levar a uma série de distúrbios. Os danos causados pela concentração inadequada desses metais nos seres humanos vão desde o aumento da pressão arterial até o surgimento de variados tipos de câncer [8-10].

Nesse contexto, merece atenção especial o caso do cromo. Esse metal, que principalmente na forma  $\text{Cr}^{3+}$  é essencial para os organismos, em seu estado de oxidação +6, geralmente encontrado na forma de ânions como o  $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$ , pode ser considerado como

altamente cancerígeno, podendo ainda provocar distúrbios gastrointestinais, irritações na pele, dentre outros problemas. O Cr (VI) geralmente é absorvido pelo fígado e reduzido para o Cr (III), se ligando posteriormente a macromoléculas, causando danos ao fígado, rins, baço e medula óssea. Por esses motivos, a Organização Mundial da Saúde (OMS) recomenda uma dose diária de cromo entre (0,5-2,0)  $\mu\text{g}$ , para adultos, onde a ingestão pode ocorrer através de alimentos como carnes, peixes, frutas e vegetais, variando as concentrações entre (0-1300)  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . De acordo com a OMS, a ingestão média diária de íons de Cr, através do consumo de alimentos e água está entre (52-943)  $\mu\text{g}/\text{dia}$ , o que se deve não apenas a ocorrências naturais, mas também ao alto índice de descargas de efluentes contaminados com este metal. Com o lema "todas as pessoas, seja qual for seu estágio de desenvolvimento e suas condições sociais e econômicas, têm o direito de ter acesso a um abastecimento adequado de água potável", a OMS, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) e a Resolução CONAMA 357 estabelecem que a concentração máxima permitida de Cr (VI) em água potável é 50,0  $\mu\text{g}/\text{L}$  e 500  $\mu\text{g}/\text{L}$  em efluentes [11-13].

Existem vários métodos de tratamento utilizados para alcançar os níveis de descarga de poluentes permitidos pela legislação vigente. No entanto, a recuperação de íons metálicos utilizando processos convencionais, como a precipitação química, troca iônica, filtração, métodos eletroquímicos, floculação-coagulação, osmose reversa, flotação e adsorção não se mostra necessariamente viável do ponto de vista econômico, por conta da ineficiência na separação dos contaminantes [14-17].

Em especial, a técnica de adsorção vem sendo estudada amplamente nas últimas décadas. O carvão ativado foi sem dúvida o material adsorvente mais utilizado em todo o mundo para o tratamento de águas residuais, devido a sua afinidade com diversos contaminantes por sua superfície macro, meso e micro porosa. Ocorre, porém, que este material possui elevado custo, além de que seu uso requer a incorporação de agentes complexantes para melhorar seu desempenho na adsorção de materiais inorgânicos [18-20]. Tais limitações fizeram com que cada vez mais venha sendo investigada a utilização de novos materiais adsorventes de baixo custo. Dentre esses novos materiais, vem tendo destaque o uso da quitosana, que é um biomaterial derivado da desacetilação da quitina, que se faz presente nas carapaças de crustáceos [18, 21, 22].

No entanto, vários desses novos materiais usados na remoção de poluentes em meio aquoso são de difícil recuperação, o que, consequentemente, torna mais complicada sua reutilização após a interação com o contaminante, envolvendo transtornos como a necessidade

de um processo adicional de filtração, centrifugação e/ou coagulação/flocação, além da geração de subprodutos na forma de resíduos (ou seja, o adsorvente contaminado). Recentemente, estudos vêm sendo desenvolvidos para a utilização de partículas magnéticas para o tratamento de meios aquosos, como, por exemplo, o óxido de ferro, que apresenta elevada área superficial e baixa toxicidade. Uma vez que o contaminante tenha sido adsorvido por essas partículas, sua remoção do meio pode ser conseguida pela simples aplicação de um campo magnético externo [23]. Em busca do aumento da capacidade de remoção dos nanocompósitos magnéticos (NCM) para diferentes contaminantes, diversas ideias foram propostas para que, durante sua preparação, as partículas de óxido de ferro estivessem agrupadas em um núcleo que seria revestido por materiais como a quitosana [24, 25], a fim de aumentar a afinidade pelo contaminante de interesse (no caso, o cromo (VI)). Ao observar trabalhos da literatura, verificou-se que partículas de óxido de ferro revestido com quitosana (Fe@Qui) para a remoção de Cr (VI) não apresentam eficiência tão boa quanto outros NCM, como nanopartículas de óxido de ferro revestido com polímeros condutores exemplo do polipirrol e da polianilina (Fe@PPi e Fe@PANI) [16, 26].

Os polímeros condutores vêm se destacando na área de adsorção, em parte devido ao fato de possuírem ótima estabilidade ambiental e térmica, boas propriedades eletroquímicas, biocompatibilidade e métodos de síntese simples, além de apresentarem boa eficiência na remoção dos contaminantes em meio aquoso. Polímeros semicondutores formam a classe dos polímeros que apresentam a capacidade de transporte de cargas, a depender do grau de oxidação da cadeia, por conta da presença de defeitos conformacionais (pólarons e bipólarons) associados à quebra do padrão de conjugação dos elétrons  $\pi$ . Esses mecanismos de oxirredução, conhecidos como processos de dopagem e de desdopagem, desempenham papel essencial durante a adsorção dos contaminantes. A carga parcial introduzida nas cadeias poliméricas favorece a interação com as moléculas do agente contaminante, em um processo que depende não apenas do grau de dopagem do polímero, mas também do potencial de redução do íon contaminante presente na solução, e que pode ser acompanhado pela troca iônica entre o íon dopante do polímero (em geral o  $\text{Cl}^-$ ) e os demais íons em solução. Por exemplo, é sabido que o polipirrol tem em geral boa afinidade por ânions e elementos com mais alto potencial de redução [27, 28].

Levando em consideração esses pontos, nosso propósito neste trabalho foi o de sintetizar um nanocompósito magnético híbrido (NCMH) revestido com um biopolímero e um polímero semicondutor, na expectativa de que o material assim obtido pudesse apresentar uma boa capacidade de remoção de poluentes tanto aniônicos quanto catiônicos, enquanto retendo as características magnéticas que permitiriam sua fácil recuperação do meio aquoso.

## 2 CONCEITOS BÁSICOS

Em 1959, o físico americano Richard Feynman chamou a atenção da comunidade científica para a possibilidade de que novos materiais com propriedades inusitadas viessem a ser obtidos, uma vez que se tornasse possível o controle a manipulação da matéria a nível atômico e molecular (no que hoje é chamado de nanotecnologia) [29]. Com isso, houve um grande avanço no estudo de partículas na escala de (1-100) nanômetros (nm); de fato, nessa escala, as nanopartículas apresentam comportamento e propriedades diferentes de partículas de mesma composição com tamanhos maiores, como na escala micro ( $\mu\text{m}$ ), por exemplo [30]. Este é o caso do óxido de ferro, que quando se encontra na forma de partículas em escala micrométrica se comporta como um material ferrimagnético, enquanto que em escala nanométrica de (5–20) nm possui comportamento superparamagnético [31, 32].

### 2.1 Óxidos Hidróxidos e oxihidróxidos de ferro

Os óxidos de ferro são encontrados na natureza sob diversas formas e se fazem presentes em diferentes ambientes terrestres, como na atmosfera, biosfera, hidrosfera e litosfera. Por exemplo, em termos de comportamento animal, pombos correios podem voar longas distâncias e voltar para casa sem que se percam pelo caminho devido à presença de pequenos cristais de óxido de ferro na parte superior de seu bico, que como uma espécie de bússola permitem ao pássaro se orientar com base na direção local do campo magnético da Terra [33].

Existem cerca de dezesseis tipos de compostos à base de óxidos de ferro, que podem ser divididos em óxidos, hidróxidos ou oxi-hidróxidos (Tabela 1). Na maioria desses compostos, o ferro está em seu estado trivalente, como é o caso de óxidos como hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), e magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Apenas três compostos –  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe(OH)}_2$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – contêm Fe (II). Por sua vez, a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) possui Fe em dois estados de oxidação, +2 e +3 [34].

**Tabela 1** – Principais óxidos e oxihidróxidos [34].

Oxihidróxidos		Óxidos	
Fórmula	Mineral	Fórmula	Mineral
$\alpha\text{-FeOOH}$	Goetita	$\text{Fe}_5\text{HO}_8\cdot4\text{H}_2\text{O}$	Ferrihidrita
$\beta\text{-FeOOH}$	Akaganeita	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Hematita
$\gamma\text{-FeOOH}$	Lepidocrocita	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Maghemita
$\delta\text{-FeOOH}$	Ferroxita	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Magnetita

Nos óxidos de ferro ocorre um empacotamento fechado dos ânions  $\text{O}^{2-}$  (usualmente nos empacotamentos hexagonal (hcp) ou cúbico (ccp)), com os interstícios sendo em parte

preenchidos por íons Fe divalentes ou trivalentes, predominantemente na coordenação octaédrica (VI), mas em alguns casos na coordenação tetraédrica (IV) [35].

As estruturas cristalinas dos óxidos de ferro  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> são muito semelhantes (estrutura espinélio inverso), com íons O<sup>2-</sup> formando um empacotamento cúbico de face centrada. As diferenças se dão apenas quanto à natureza dos íons de ferro e à posição onde eles estão distribuídos (sítios tetraédricos e octaédricos). Na fase  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, apenas íons Fe<sup>3+</sup> ocupam oito sítios intersticiais tetraédricos, com os restantes localizados em sítios octaédricos aleatórios, o que leva à ocorrência de vacâncias em alguns sítios octaédricos para que seja compensado o excesso de carga positiva. Já no Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, íons Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> se distribuem em proporções iguais em 16 sítios intersticiais octaédricos, com 8 sítios intersticiais tetraédricos sendo ocupados somente por íons Fe<sup>3+</sup>. A ausência de íons Fe<sup>2+</sup> na  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gera uma pequena diminuição nas arestas da célula cristalina cúbica, e de fato  $a = 0,839$  nm no caso da magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), enquanto que  $a = 0,834$  nm para a fase oxidada (maghemita,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), o que se deve ao fato de que os cátions Fe<sup>2+</sup> possuem diâmetros maiores [34, 36].

Em geral, a estratégia para a preparação de nanopartículas (NPs) monodispersas em solução é separar as etapas de nucleação e do crescimento de nanocristais. Uma vez que os núcleos tenham sido obtidos, eles passam então a crescer com a mesma velocidade, o que leva à obtenção de partículas monodispersas. Uma vez formadas, estas NPs costumam apresentar uma área superficial elevada e se aglomeram facilmente, de modo a minimizar sua energia superficial. Dessa forma, um agente de proteção adequado tem que ser utilizado para que ocorra a estabilização das NPs, evitando assim que elas se aglomerem.

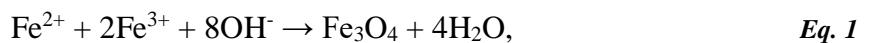
Ocorre que, devido ao inerente comportamento coloidal das nanopartículas de óxido de ferro magnético, sua síntese costuma ser um pouco mais elaborada, com o principal desafio consistindo em otimizar as condições de reação para que uma solução monodispersa de partículas magnéticas com tamanho na faixa nano venha a ser obtida. O segundo obstáculo a vencer é conseguir uma boa reprodutibilidade na síntese (permitindo assim que a produção possa ir da escala laboratorial à industrial), sem que se faça necessário um procedimento de purificação adicional, tal como cromatografia de exclusão de tamanho, filtração magnética, ultracentrifugação, ou de fluxo de gradiente de campo. Inúmeras técnicas químicas podem ser adotadas para a síntese de nanopartículas de óxido de ferro, como co-precipitação [26, 37, 38], microemulsão água em óleo [39], micro-ondas [40], moagem mecânica [37], micela reversa [41, 42], combustão [43, 44], e métodos sol-gel [43, 44] e hidrotérmico, [43, 45], dentre outros.

Dentre os métodos de preparação de NPs citados acima, pode-se destacar o método de co-precipitação, por suas inúmeras vantagens comparativas, tais como: temperaturas de reação e sinterização baixas, equipamento para a produção de baixo custo, economia de tempo, boa homogeneidade química com partículas pequenas e uniformes sendo obtidas com fraca ou nenhuma aglomeração, e fácil ampliação de escala.

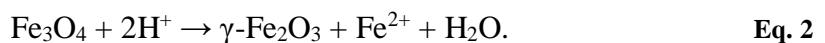
O método de co-precipitação consiste de dois processos: a nucleação (formação de centros de cristalização) e o crescimento subsequente das partículas. As taxas relativas desses dois processos determinam o tamanho e a polidispersão das partículas obtidas, com coloides polidispersos sendo obtidos como resultado da formação de novos núcleos, de modo simultâneo ao crescimento das partículas formadas. Assim, se a etapa de nucleação vier a predominar, um grande número de partículas pequenas será obtido, com um número pequeno de partículas maiores resultando se for a etapa de crescimento a dominante.

Co-precipitação de sais de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  é um método de rota química úmida bem definido, simples e eficiente para a preparação de nanopartículas de óxido de ferro [38], que podem ser obtidas em grande escala pelo envelhecimento de uma mistura estequiométrica de sais inorgânicos, em meio aquoso. No entanto, para que se faça possível o controle da morfologia, do tamanho e da quantidade de NPs obtidas, diversos parâmetros experimentais, tais como pH, temperatura de reação, e um precursor, precisam ser bem ajustados [46].

Normalmente, as espécies  $\text{FeOOH}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ou  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  podem ser obtidas por precipitação a partir de uma solução aquosa de Fe (II) e/ou Fe (III), na presença de sais alcalinos como o hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) e hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ), de acordo com o tempo de reação apropriado. A formação de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ocorre de acordo com a reação



que é regida principalmente pelo ajuste do pH da solução, juntamente com a razão molar de  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  igual a 2:1, sob condições não-oxidantes. É importante mencionar que a magnetita pode ser obtida quando o pH da solução está entre 8 e 14, em um ambiente oxidante. Ocorre, no entanto, que a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) é muito sensível à presença de oxigênio e tende a se oxidar, se transformando em maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), de acordo com a reação



Como pode ser visto a partir da Eq. 2, íons de ferro podem ser dessorvidos da superfície de magnetita, criando vacâncias catiônicas, com a consequente formação de maghemita, de

modo a manter o equilíbrio de carga da estrutura. Por sua vez, sob condições alcalinas ocorre a oxidação da magnetita transformando-a em maghemita. Tanto o tamanho quanto à forma das nanopartículas de óxido de ferro podem ser controlados pelo ajuste adequado do pH, força iônica e da temperatura, dos tipos de sais precursores (sulfatos, nitratos, cloretos ou acetatos), ou da proporção de  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ . O aumento da concentração de sais de  $\text{Fe}^{2+}$  em relação a sais de  $\text{Fe}^{3+}$  provoca o aumento no tamanho médio das partículas e diminui o rendimento da síntese. Além disso, pode-se obter um tamanho médio das NPs magnéticas entre 2 – 17 nm, a depender da acidez e da força iônica do agente de precipitação. Uma força iônica elevada e o uso de um pH mais alto proporcionam a obtenção de tamanhos de partícula pequenos e com uma estreita distribuição [46, 47].

## 2.2 Polímeros e biopolímeros

Os biopolímeros e polímeros sintéticos fazem parte do nosso cotidiano e representam uma das classes de materiais mais versáteis que existem, encontrando inúmeras aplicações na medicina, na indústria farmacêutica e de cosméticos, no tratamento de água, e na construção civil, dentre outras áreas.

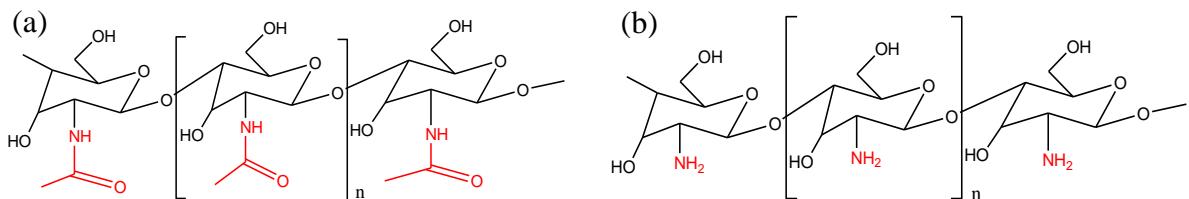
Os polímeros podem ser classificados de acordo com sua origem (naturais e sintéticos), composição (homo e copolímeros), estrutura molecular (linear, ramificado e reticulado), configuração de cadeia (cis, trans, isotático, syndiotático e atático), mecanismo de reação (adição e condensação), e também por seu comportamento como função da temperatura (termoplásticos e termofixos) [48].

Os polímeros são gerados a partir da união de unidades estruturais compostas por grupos de átomos (os meros) ligados por ligações covalentes, que se repetem, formando as longas cadeias poliméricas [49]. Os polímeros naturais estão presentes nos seres vivos, do que são exemplos importantes os ácidos nucleicos, as proteínas e os polissacarídeos. O termo polímero é usado para designar um grande número de substâncias, algumas de ocorrência natural (e que estão presentes há muito tempo em nossa cultura, como são os casos do amido, que é utilizado desde a pré-história, e da celulose, dentre outros) e outras, sintéticas. Se o início da utilização dos polímeros naturais pelo homem se confunde com nossa própria história, o uso dos polímeros sintéticos teve início apenas em princípios do século 20, ainda em bases empíricas. Às vésperas da Segunda Guerra Mundial é que diferentes polímeros começaram a ser sintetizados e os conceitos que envolvem esta classe de materiais começaram a ser melhor introduzidos [50].

Os polímeros podem ser obtidos por dois tipos principais de reações, as reações de adição e as reações de condensação, a depender dos grupos funcionais presentes nos materiais de partida. Muitos desses materiais são obtidos a partir do petróleo, mas alguns outros podem ser derivados de produtos agrícolas, como o milho e a soja [51, 52].

### 2.2.1 *Quitosana*

Dentre os biopolímeros, a quitina ganhou bastante atenção nas últimas décadas, em especial em sua forma desacetilada, que dá origem à quitosana (Figura 1). Isto se deve a seu baixo custo e sua relativa abundância na natureza (ela constitui a maior parte dos exoesqueletos dos insetos e crustáceos, e a parede celular de fungos), e ao fato de ser um material renovável, biocompatível e biodegradável [53].



**Figura 1** – Estrutura da quitina (a) e da quitosana (b).

A quitosana é um polissacarídeo quimicamente semelhante à celulose, com a diferença ocorrendo apenas nos grupos funcionais -NH<sub>2</sub> presentes na quitosana, que substituem uma hidroxila (-OH) primária da estrutura da celulose. Esta diferença resulta em um biopolímero solúvel em meio ácido diluído, com propriedades distintas daquelas da celulose, devido à protonação do grupo amino (-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>), o que possibilita seu uso em aplicações diferentes. No estado sólido, a quitosana é bastante porosa e semicristalina, apresentando uma célula unitária ortorrômbica com parâmetros de rede  $a = 0,807$  nm,  $b = 0,804$  e  $c = 1,034$  nm, que pode ser observada por difrações de raios-X, com dois picos característicos: um em baixo ângulo,  $\theta = 10^\circ$ , e o segundo em  $\theta = 20^\circ$  [53, 54].

A alta densidade de cargas positivas da quitosana permite a atração pelos grupos funcionais de natureza negativas dos lipídeos (como os grupos fosfatos dos fosfolipídios), que se ligam em grande quantidade, como em uma “esponja”. Dependendo das condições do meio em que a quitosana se encontra e do seu grau de desacetilação (porcentagem de grupos amino presentes no biopolímero), ela pode adsorver (reter) de 4 a 5 vezes o seu peso em gordura. Assim, por exemplo, em um ambiente ácido como o do estômago, a quitosana adsorve as gorduras durante o processo digestivo, formando uma espécie de “esponja de gordura”, de baixa

digestão. No intestino, um ambiente básico, a “esponja de gordura” se solidifica e é eliminada pelas fezes, sem ser aproveitada pelo organismo [53, 55]. Isso faz com que a quitosana seja indicada como auxiliar no controle de excesso de gordura das dietas.

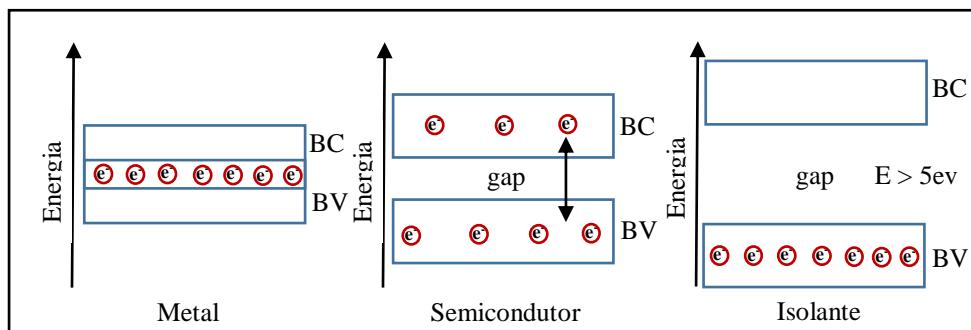
Na verdade, a quitosana pode ser aplicada nas mais diversas áreas, como na engenharia de tecidos, para a cicatrização de feridas, entrega de drogas, diagnóstico de câncer, em oftalmologia, e possui atividades antibacterianas, antitrombogênicas e hemostáticas, antitumorais, e de antienvelhecimento. Por fim, suas propriedades adsorventes podem ser exploradas para a remoção não apenas de gorduras, mas também de contaminantes em meio aquoso, o que é o objetivo deste trabalho [55-57].

### 2.2.2 Polímeros condutores

No geral, os polímeros convencionais não são condutores de eletricidade; antes, pelo contrário, são materiais isolantes. A ideia de produzir materiais com condutividade próxima da dos metais ( $(10^4 - 10^6)$  S.cm $^{-1}$ ), enquanto mantendo as propriedades mecânicas e a facilidade de processamento de polímeros, começou a ser examinada a partir dos anos 50, pela incorporação de cargas condutoras (negro de fumo, fibras metálicas ou fibra de carbono) a uma matriz polimérica, produzindo os chamados polímeros condutores “extrínsecos” (uma vez que a fração condutora é adicionada). A obtenção de polímeros que conduzissem corrente elétrica sem a incorporação de cargas condutoras só foi conseguida em 1977, quando ocorreu a descoberta dos polímeros condutores “intrínsecos”, de modo acidental, no laboratório do Professor Hideki Shirakawa, no Instituto de Tecnologia de Tóquio: um filme brilhante e prateado de poliacetíleno foi obtido ao ser usada uma quantidade de catalisador 1000 vezes maior que a usualmente adotada para sua síntese. Logo, Shirakawa, trabalhando em colaboração com Alan MacDiarmid e Alan Heeger, na Universidade da Pensilvânia, EUA, verificou que após a dopagem com iodo, o filme prateado e flexível de poliacetíleno se transformava em uma folha metálica dourada, com condutividade elétrica aumentada em aproximadamente dez ordens de grandezas, alcançando valores de até 10 $^3$  S.cm $^{-1}$ . Por esta descoberta, Shirakawa, MacDiarmid e Heeger compartilharam o prêmio Nobel de Química do ano 2000 [50, 58, 59].

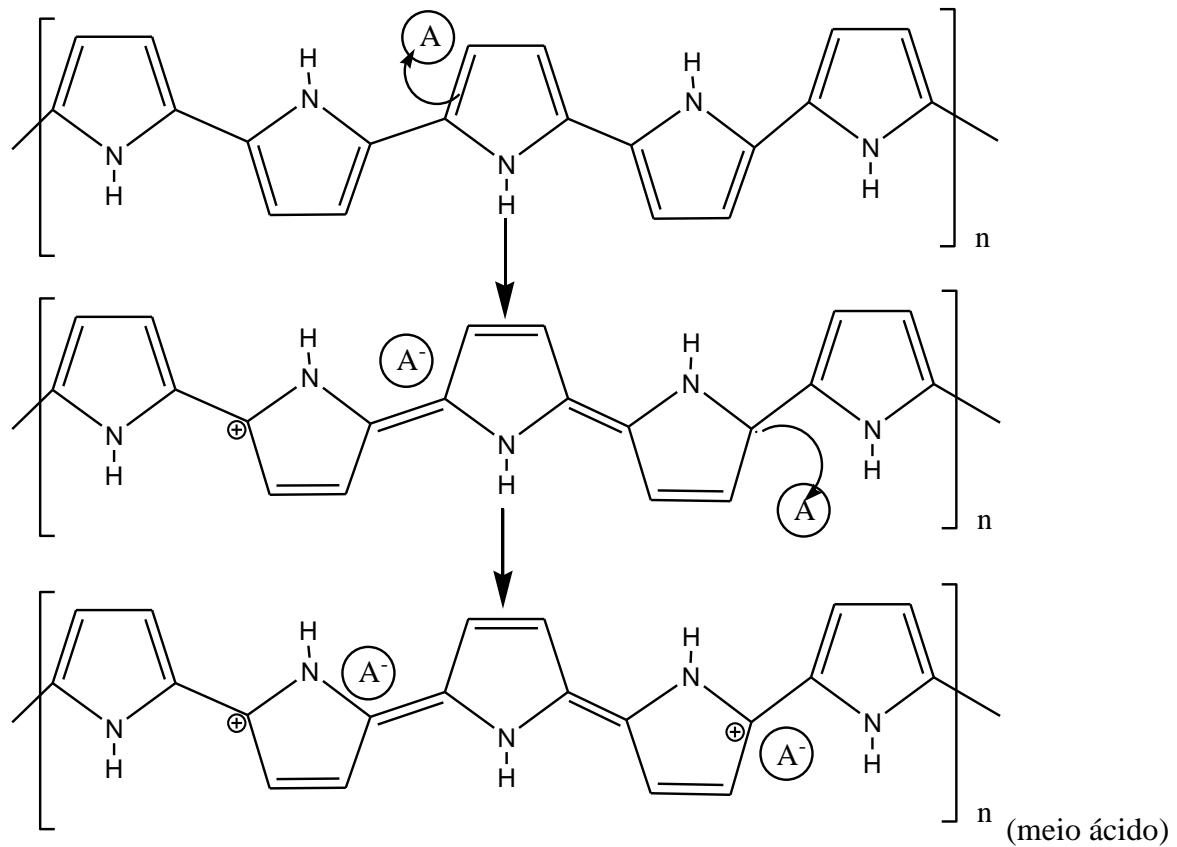
A condutividade em polímeros se dá por diversos fatores. Uma explicação inicial se baseia no “modelo de bandas”, usado na descrição dos semicondutores inorgânicos, onde os níveis eletrônicos ocupados de maior energia constituem a banda de valência (BV), enquanto a banda de condução (BC) é constituída pelos níveis eletrônicos vazios de mais baixa energia. Estas bandas estão separadas por uma faixa proibida de energia (band gap), cujo valor

determina as propriedades de condução intrínseca do material, uma vez que quanto menor a distância entre as bandas de valência e de condução, mais condutor será o material, pois mais facilmente os elétrons transitam entre as bandas após uma ativação térmica ou a aplicação de um campo elétrico (Figura 2).

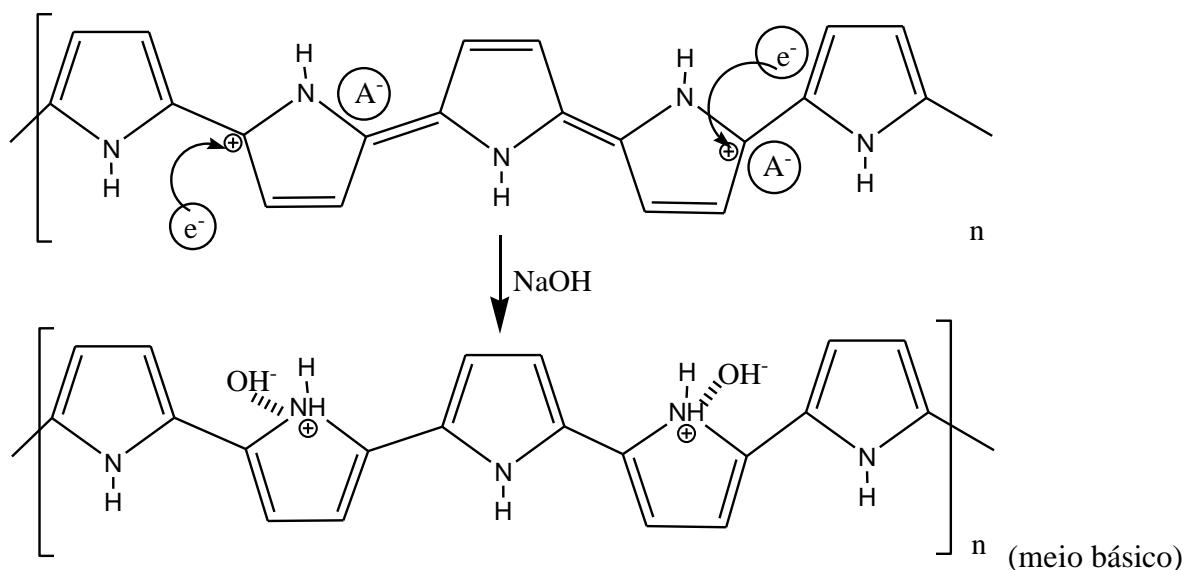


**Figura 2** – Diagrama comparativos entre o gap de metais, semicondutores e isolantes de acordo com o modelo de bandas de energia para sólidos.

No entanto, para que um polímero conjugado se torne condutor se faz necessária a criação de defeitos conformacionais (sóliton, pólaron e bipólaron) ao longo da cadeia principal do polímero. Esses defeitos são criados quando o polímero é dopado, ou seja, um elétron é removido da cadeia polimérica por um agente oxidante/aceitador de elétrons (ou seja, um dopante do tipo p, pois a cadeia adquire carga positiva), ou a ela doado por um composto redutor/doador de elétrons (um dopante do tipo n). Com isso, surge na cadeia um defeito conformacional correspondente a uma polarização local na forma de um cátion radical (pólaron), o que possibilita a deslocalização de carga ao longo da cadeia polimérica conjugada, cuja energia está associada à introdução de estados eletrônicos no “band gap”. Com a remoção de um segundo elétron em outro segmento adjacente da cadeia parcialmente oxidada, há a formação de um segundo pólaron. O estado ligado entre os dois defeitos corresponde então a um dicátion, mais conhecido como bipólaron, que é a forma mais dopada de uma cadeia polimérica conjugada. A dopagem ocorre por reações de oxi-redução, proporcionando a adição de cátions ou ânions na cadeia polimérica, de forma que cadeias dopadas podem ser facilmente desdopadas uma vez realizado um tratamento inverso, por exemplo a desdopagem de cadeias de polipirrol (Figura 4) [27, 60].



**Figura 3** – Mecanismo de dopagem do polipirrol.

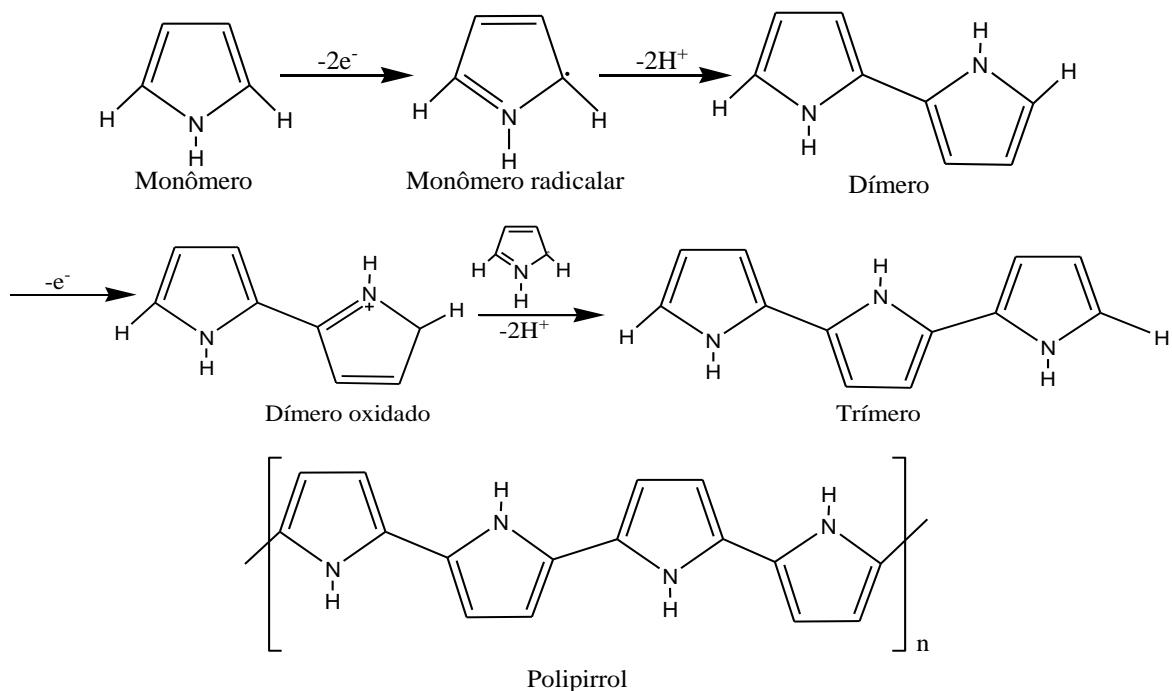


**Figura 4** – Mecanismo de desdopagem do polipirrol.

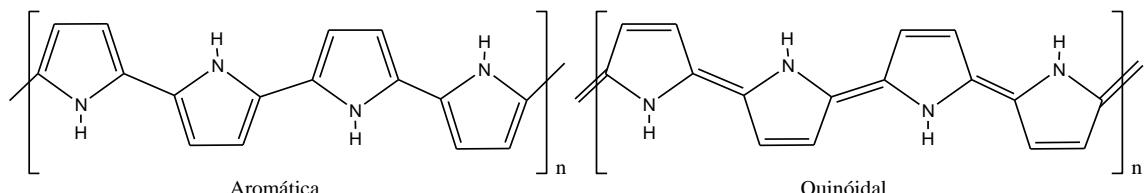
### Polipirrol (PPi)

Um dos polímeros semicondutores mais bem estudados é o polipirrol (PPi), que pode exibir uma condutividade elétrica relativamente elevada, apresenta boa estabilidade ambiental e térmica, interessantes propriedades eletroquímicas, é biocompatível e pode ser obtido por métodos de síntese simples. Com isso, o PPi tem sido aplicado em diversas áreas, como na construção de dispositivos eletroquímicos, dispositivos eletroluminescentes, materiais eletrocrônicos, lasers, diodos e transistores, em sensores de gás, agentes anti-bactericidas, e na remoção de poluentes dissolvidos em meios aquosos, dentre outras[61].

O PPi pode ser obtido por sínteses químicas ou eletroquímicas, através da polimerização do monômero pirrol [62] por meio de reações de oxi-redução. No caso da polimerização química, o agente oxidante (em geral, o  $\text{FeCl}_3$ ) inicia a polimerização formando os cátions radicais a partir do monômero pirrol, o que é seguido de uma reação de acoplamento com outro cátion radical, resultando na formação dos dímeros, que são oxidados, originando os trímeros, e assim sucessivamente, até a formação do polipirrol (Figura 5), que pode apresentar duas configurações, aromática e quinoidal, como mostrado na Figura 6 [61].



**Figura 5** – Mecanismo de polimerização do polipirrol.



**Figura 6** – Formas de ressonância do polipirrol.

### 2.3 Poluentes em meios aquosos

Tanto no contexto urbano quanto industrial, o uso da água envolve lidar com o problema da poluição de mananciais e reservatórios. Qualquer atividade, seja ela doméstica, agrícola ou industrial, produz efluentes que contêm espécies indesejáveis, e possivelmente tóxicas para a saúde humana. Sendo assim, a certificação ambiental da qualidade da água, principalmente a respeito do nível de concentração de poluentes químicos e biológicos, representa uma das principais prioridades para a sociedade civil e as autoridades públicas e, especialmente, para o setor industrial [63, 64].

A erosão hídrica pode ocorrer tanto por ação natural como por ação antrópica, como obras de construção civil, substituição de matas ciliares por cultivos, urbanização e exploração de alúvios, do que é triste exemplo a tragédia na bacia do rio Doce, causada pelo rompimento da represa de rejeitos da empresa Samarco (subsidiária da BHP Billiton e da Vale) em Mariana, Minas Gerais [65]. Como consequência da erosão do solo, ocorre o aumento da turbidez nos corpos hídricos, como resultado de uma maior quantidade de sedimentos em suspensão na água, gerando um aumento substancial do custo de tratamento para o consumo. Ao mesmo tempo, ao impedir a passagem de luz solar, os sedimentos em suspensão prejudicam os organismos aquáticos [66]. Dentro desse cenário, o monitoramento de parâmetros físico-químicos e microbiológicos, tais como cor, sólidos totais, turbidez, temperatura, pH, demanda bioquímica de oxigênio e densidade de coliformes totais, é de fundamental importância para que se possa avaliar a qualidade da água.

Dentre os contaminantes químicos presentes em efluentes, os metais pesados se destacam por sua elevada toxicidade e pelo fato de não serem biodegradáveis. Muitos organismos aquáticos são capazes de concentrar metais pesados; por exemplo, ostras e mexilhões podem conter níveis de mercúrio e cádmio 100 mil vezes maiores que os das águas em que vivem. A maioria dos metais pode sofrer enriquecimento por bioacumulação ao longo da cadeia alimentar que vai das plantas aquáticas e invertebrados até aos peixes e mamíferos. De um modo geral, quanto maior o nível trófico (topo da cadeia alimentar) e tempo de exposição do organismo, maior a concentração de metal [67-69]. Por essas razões, o estudo desse tema vem sendo considerado prioritário nos programas de promoção da saúde em escala mundial.

O meio mais comum de contaminação por metais pesados é a descarga de efluentes industriais não devidamente tratados em rios ou lagos, o que representa um importante problema ambiental envolvendo riscos muitas vezes desconhecidos [70]. Alguns destes metais estão entre os elementos poluentes mais danosos, e cádmio (Cd), chumbo (Pb), cobre (Cu),

cromo (Cr), manganês (Mn), mercúrio (Hg) e zinco (Zn) podem ser citados como os mais estudados, devido a seus efeitos deletérios à saúde humana [71-74]. Os danos causados por esses metais nos seres humanos vão desde o aumento da pressão arterial a até o surgimento de variados tipos de câncer [70, 74]. Em decorrência de atividades antropogênicas, como o despejo de efluentes domésticos e industriais no meio ambiente, grandes concentrações desses metais podem vir a contaminar solos e águas, ou mesmo levar à sua bioacumulação em organismos vivos.

### 2.3.1 *Cromo*

O cromo é um nutriente essencial para o organismo humano, principalmente na forma Cr<sup>3+</sup>, pois potencializa a ação da insulina e, assim, influencia o metabolismo de carboidratos, lipídios e proteínas. Porém, em seu estado de oxidação +6, quando é geralmente encontrado na forma de ânions como o Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>, o cromo é considerado altamente cancerígeno, podendo ainda provocar distúrbios gastrointestinais e irritações na pele, dentre outros problemas. O cromo na forma de Cr (VI) pode ser transportado pelo sangue e, uma vez absorvido pelo fígado, é reduzido para Cr (III), se ligando posteriormente a macromoléculas, gerando dessa forma danos ao fígado, rins, baço e medula óssea. Por esses motivos, a OMS recomenda uma dose diária entre (0,5-2,0) µg, para adultos, devendo esta ingestão ocorrer através de alimentos como carne, peixes, frutas e vegetais variando a concentração de cromo de (0-1300) µg/kg [12].

De acordo com a OMS, a ingestão média diária de íons de Cr, por alimentos e por água, está atualmente entre (52-943) µg/dia, o que se deve ao alto índice de descargas de efluentes contaminados com este metal, além das ocorrências naturais. Com o lema "todas as pessoas, seja qual for seu estágio de desenvolvimento e suas condições sociais e econômicas, têm o direito de ter acesso a um abastecimento adequado de água potável", a OMS desde 1958, estabelece que a concentração máxima de Cr (VI) permitida em água potável é 50,0 µg /L, e dez vezes maior (500,0 µg /L) em efluentes, o que é também recomendado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) e a Resolução CONAMA 357 [11-13]. Em relação às águas superficiais e profundas, as principais fontes antropogênicas para sua contaminação são operações de galvanoplastia, a indústria de tingimento de couro e a manufatura de tecidos [75]. A deposição de partículas de cromo presentes na atmosfera é também uma fonte de contaminação significativa.

### 2.3.2 Métodos de remoção de íons de Cr em meio aquoso

Muito embora vários métodos de tratamento da água sejam utilizados para alcançar os níveis de descarga de poluentes permitidos pela legislação vigente, a recuperação de íons metálicos com base em processos convencionais costuma ser ineficiente e não economicamente viável. Inúmeros trabalhos vêm demonstrando que materiais de ocorrência natural, como argila, bagaço de cana, escamas de peixes, quitosana, dentre outros, podem apresentar grande potencial para a remoção de metais pesados dissolvidos, o que os torna valiosos para o tratamento de efluentes industriais, bem como para a recuperação de metais com interesse econômico [76-79]. Da mesma forma, na tentativa de se obter processos mais eficientes e economicamente viáveis para a separação de metais pesados e de compostos orgânicos presentes em efluentes, merecem destaque pesquisas em que são utilizadas nanopartículas magnéticas, polímeros condutores e biomateriais, para retenção e adsorção desses compostos, contribuindo para o equilíbrio dos ecossistemas aquáticos (ver Tabela 2 e Tabela 3) [15, 16, 25].

**Tabela 2** – Métodos de remoção de íons de Cromo em meio aquoso observados na literatura.

Métodos de Remoção	Cr (III)	Cr (VI)
	Coagulação/Filtração	Troca de ânions
	Troca catiônica	Adsorção
	Membranas (osmose reversa, nanofiltração)	Membranas (osmose reversa, nanofiltração)
		Redução para o Cr(III) (com Fe(II) e Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ), seguida de coagulação/precipitação e filtração

### 2.3.3. Adsorção de íons de Cromo em meio aquoso

Existem vários processos para a remoção de Cr (VI) baseados em técnicas como coagulação, precipitação, filtração, adsorção, troca de íons, dentre outras [80]. Processos de adsorção merecem destaque especial, uma vez que diversos materiais de baixo custo exibem alta capacidade de captura de poluentes, e podem ser eficazes na remoção de Cr (VI) em uma larga faixa de concentrações (ver Tabela 3) [15, 16]. De fato, a adsorção é bastante utilizada nos processos de tratamento e purificação de águas residuais.

O carvão ativado é um dos materiais adsorventes mais usados, por ter propriedades convenientes (em termos de filtrabilidade, dureza e tamanho das partículas), porém seu uso não se tornou ainda uma técnica simples e de baixo custo, devido à natureza dos processos envolvidos. Assim, cada vez mais são testados novos materiais adsorventes de baixo custo de produção, como o bagaço de caju, de coco ou de cana-de-açúcar, quitosana, argilas e zeólitas [79, 81]. Ocorre, porém, que em sua grande maioria esses adsorventes não são de fácil

recuperação, por envolver etapas trabalhosas de filtração ou requerer a adição de produtos químicos, ou ainda dar origem a rejeitos indesejados. Por sua vez, ao possibilitar uma fácil recuperação do material capturado após a aplicação de um campo magnético, o uso de adsorventes baseados em partículas magnéticas merece especial destaque em comparação com outras técnicas usadas para a remoção de poluentes ambientais inorgânicos e orgânicos de efluentes aquosos [82].

**Tabela 3** – Trabalhos recentes utilizando diversas técnicas para a remoção de Cr (VI).

Cr (VI)						
Tecnologia	Material	pH	[ ] inicial (mg/L)	[ ] final (mg/L)	% de remoção e/ou $q_e$	Ref.
Coagulação–precipitação–filtração	UV / sulfito	9,2	5,0	0,05	99,0%	[83]
Adsorção	Zeólita/PVA/Qui	2,0	500,0	180,0	64,0 % (450,0 mg/g)	[84]
Troca de íons	MOF de prata-triazolato	6,0	350,0	----	37,0 mg/g	[85]
Membranas	Nanotubo de carbono/PVA	8,0	1,0	0,01	99,0 %	[80]

Basicamente, o processo de adsorção é um fenômeno de superfície em que ocorre a transferência de massa de uma fase fluida para uma fase sólida. Portanto, quanto maior for a superfície de contato, mais favorável será o processo de adsorção. A interação do adsorbato (a espécie química que é capturada) com a superfície do adsorvente (quem captura) sugere a existência de uma força de atração que promove a fixação do adsorbato sobre o adsorvente. A intensidade das forças de atração depende da natureza do sólido e do tipo e número das espécies (iônicas ou neutras) presentes [82].

A depender da natureza do material, a adsorção pode ocorrer na superfície do adsorvente, envolvendo uma interação relativamente fraca associada às forças de Van der Waals, que são similares às forças de coesão molecular (adsorção física). Por sua vez, a quimissorção (adsorção química) envolve a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorbato e a superfície do adsorvente, resultando em uma efetiva reação química. Como uma nova ligação química é formada, a interação prevalente em uma adsorção química é bem mais forte do que aquela do caso da fisissorção. Também, diferentemente da adsorção física, que não possui grande especificidade, nem todas as moléculas presentes no fluido podem ser adsorvidas quimicamente, mas somente aquelas capazes de se ligar ao sítio ativo. Assim, a adsorção química é altamente específica, uma vez que nem todas as superfícies sólidas possuem sítios ativos capazes de adsorver quimicamente o adsorbato [86]. É fundamental a investigação das

isotermas e dos parâmetros termodinâmicos e cinéticos de adsorção do sistema, pois é através das expressões correspondentes que se torna possível ajustar as variáveis do processo, como pH, temperatura, tempo de contato adsorvente/adsorbato e quantidade de adsorvente a ser utilizado, com o objetivo de obtermos uma máxima adsorção [82, 86]. Conforme mostrado na Tabela 4, é possível encontrar na literatura vários modelos que descrevem os possíveis tipos de isoterma de adsorção.

**Tabela 4** – Modelos descritos na literatura para descrever isotermas de adsorção.

Modelos	Langmuir	Freundlich	Dubinin-Radushkevich
<b>Equação</b>	$m_{ads} = \frac{m_{máx\ ads} x K_l x C_{eq}}{1 + K_l x C_{eq}}$ (Eq. 3)	$m_{ads} = K_F x C_{eq}^{1/n}$ (Eq. 4)	$C_{ads} = K_{DR} x e^{(-B x e^2)}$ (Eq. 5)
<b>Características</b>	Adsorção em sítios específicos e homogêneos do adsorvente	Heterogeneidade da superfície do adsorvente com adsorção em multicamadas	Estabelece parâmetros para caracterização de uma adsorção física ou química
<b>Referências</b>	[87, 88]	[88, 89]	[88, 90]

As duas isotermas mais utilizadas são as de *Freundlich* e *Langmuir*. O modelo de *Langmuir* assume que: i) A superfície do sólido apresenta um número finito de sítios uniformes e idênticos energeticamente favoráveis para a adsorção; ii) A quantidade de adsorvente não influencia na taxa de adsorção, e iii) Uma monocamada é formada quando a superfície do sólido alcança a saturação. Já o modelo de *Freundlich* admite que o processo de adsorção ocorre em superfícies heterogêneas.

Os modelos cinéticos são representados por equações matemáticas usadas para descrever o perfil de adsorção de solutos por sólidos, o que permite conhecer mais sobre os mecanismos do processo de adsorção. Os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e de difusão intrapartícula são os mais comumente examinados (Tabela 5).

**Tabela 5** – Modelos cinéticos dos processos de adsorção.

Modelos	Pseudo-primeira ordem	Pseudo-segunda ordem	Difusão intrapartícula
<b>Equação</b>	$\log(q_{máx} - q_t) = \log q_{máx\ calc} - \frac{K_t}{2,303} x t$ (Eq. 6)	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 x q_{máx\ calc}^2} x \frac{1}{q_{máx\ calc}} x t$ (Eq. 7)	$q_t = K_p x t^{1/2}$ (Eq. 8)
<b>Características</b>	Adsorção pela ocupação de um sítio ativo do adsorvente.	Adsorbato ocupa o adsorvente por dois sítios ativos.	Adsorbato passa pelos poros do adsorvente.
<b>Referências</b>	[91-93]	[92-94]	[92, 93, 95]

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

Pirrol ( $C_4H_5N$ ), cloreto ferroso tetrahidratado ( $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ ), dodecilsulfato de sódio ( $NaC_{12}H_{25}SO_4$ ) e quitosana de baixo peso molecular ( $PM = 50,000 - 190,000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  e 75 – 85 % de desacetilação) foram adquiridos da Sigma Aldrich (EUA). Cloreto férrico hexahidratado ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ) e ácido acético ( $CH_3COOH$ ), bem como hidróxido de amônio ( $NH_4OH$ ) e hidróxido de sódio ( $NaOH$ ), foram fornecidos pelas empresas brasileiras Dinâmica e Química Moderna, respectivamente. Dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ) foi obtido a partir da Quimex (Brasil). Todos os reagentes eram de grau analítico e foram utilizados como recebidos, sem purificação adicional, com exceção do pirrol, que foi destilado sob pressão reduzida antes do uso. Em todos os experimentos utilizou-se água deionizada obtida a partir de um sistema de purificação Synergy (Millipore, EUA).

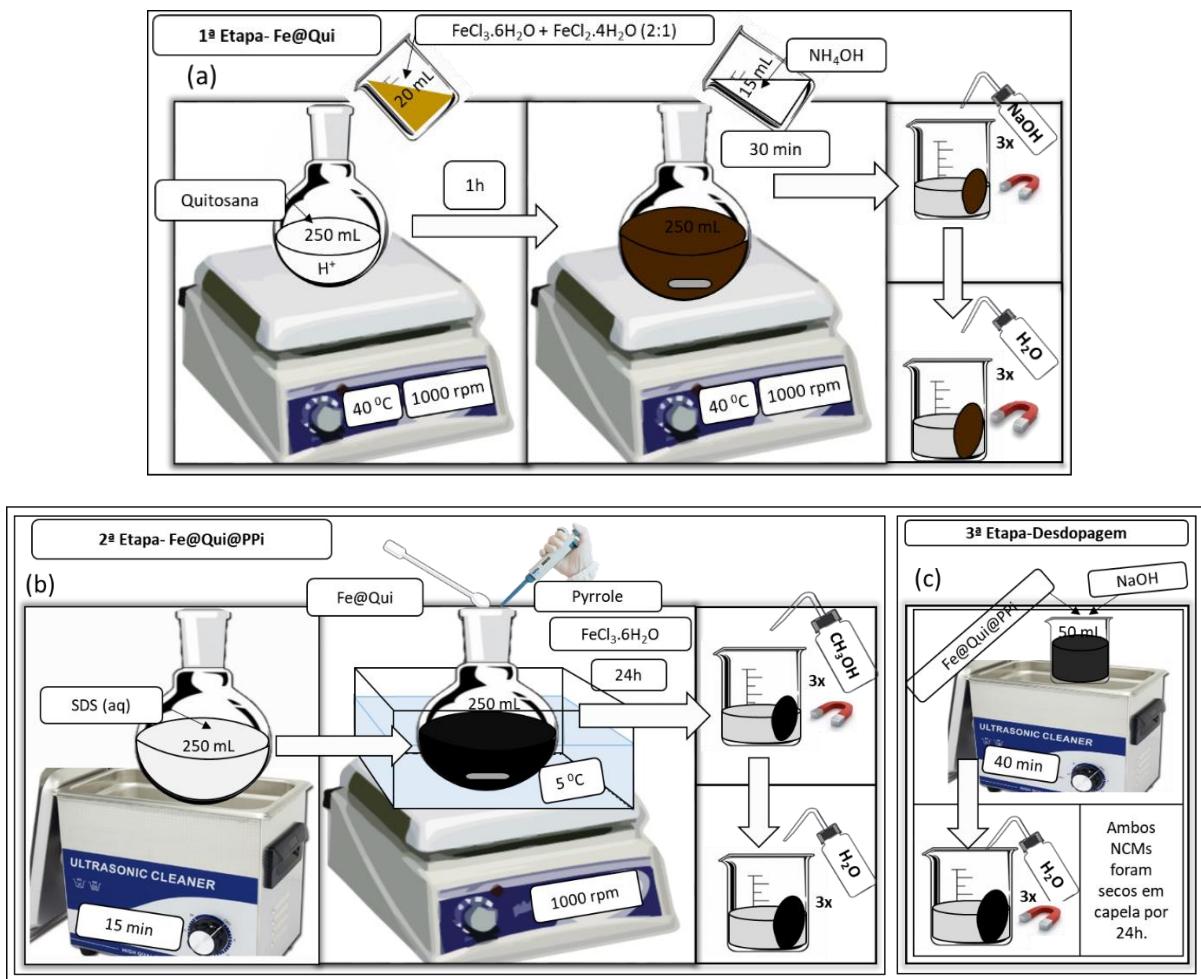
#### 3.2 Síntese do NCM $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@Qui

O nanocompósito magnético de óxido de ferro revestido com quitosana (NCM  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@Qui) foi sintetizado através do método de co-precipitação química, conforme previamente reportado [96, 97]. Inicialmente, preparou-se 100 mL de uma solução de quitosana (23,81 mmol.L<sup>-1</sup>) diluída em ácido acético a 1% (v/v). Essa solução foi filtrada para a remoção de partículas em suspensão e, posteriormente, adicionou-se lentamente 20 mL de uma solução mista composta por  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  (0,4 mol.L<sup>-1</sup>) e  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  (0,2 mol.L<sup>-1</sup>), que foi submetida a uma agitação magnética constante (1000 rpm) por 60 min à temperatura de 40 °C. Depois disso, 15 mL de  $NH_4OH$  a 28% (v/v) foram adicionados vagarosamente, sendo a agitação mantida por mais 30 min, quando um precipitado magnético de cor marrom composto por nanopartículas de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@Qui foi obtido. Subsequentemente, as nanopartículas de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@Qui recém preparadas foram confinadas magneticamente, com o auxílio de um pequeno imã para decantá-las e remover todo o sobrenadante, e então serem purificadas utilizando uma solução de  $NaOH$  (30 mmol.L<sup>-1</sup>). Finalmente, o material obtido foi lavado com água deionizada, separado magneticamente e seco por 24 h sob fluxo de ar em uma capela.

#### 3.3 Síntese do NCMH $\gamma$ -Fe@Qui@PPi

A incorporação do polipirrol na superfície do NCM  $\gamma$ -Fe@Qui para a formação do nanocompósito híbrido (NCMH  $\gamma$ -Fe@Qui@PPi) foi realizada por polimerização *in situ* [26, 98]. Para isso, dispersou-se 1,4 g de SDS, 60 mg do NCM Fe@Qui, e 70 µL de polipirrol em

um balão de fundo redondo contendo 80 mL de água deionizada, sob agitação constante. Posteriormente, 800  $\mu$ L de  $\text{FeCl}_3$  (1,0 mmol.L<sup>-1</sup>) foram adicionados lentamente para dar início ao processo de polimerização (marcado pelo aparecimento de uma coloração preta), que ocorreu sob constante agitação magnética e em baixa temperatura (~5 °C). Após 24 h, a solução resultante, composta por nanopartículas do NCMH  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ @Qui@PPi, de cor preta, foi lavada várias vezes com metanol e água deionizada, decantada magneticamente e seca por 24 h em capela de fluxo de ar à temperatura ambiente (~23 °C). Na Figura 7 é mostrada uma representação esquemática do processo de preparação dos nanocompósitos híbridos de  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ @Qui e  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ @Qui@PPi. Para a obtenção do polipirrol em sua forma desdopada, as nanopartículas de  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ @Qui@PPi foram sonicadas em NaOH (0,1 mmol.L<sup>-1</sup>) por 30 min.



**Figura 7** – Esquema de preparação (a) do nanocompósito magnético (NCM  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ @Qui), (b) do nanocompósito magnético híbrido (NCMH  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ @Qui@PPi) e (c) desdopagem do NCMH.

### 3.4 Métodos de caracterização

A composição química, bem como o estado de oxidação dos NCMs  $\gamma$ -Fe@Qui e  $\gamma$ -Fe@Qui@PPi produzidos, foram avaliados através dos espectros de absorção eletrônica no UV-Vis (900 – 200 nm) e FTIR (4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$ ), obtidos em um espectrofotômetro UV-2600 com esfera integradora ISR-2600 e um instrumento IR tracer-100 (ambos da Shimadzu, Japão), respectivamente. As características morfológicas e estruturais foram investigadas através de MEV usando um microscópio Mira3-LM (Tescan, República Tcheca). O tamanho das nanopartículas preparadas e sua estrutura cristalina foram determinadas por espalhamento dinâmico de luz (DLS), usando um Zetasizer Nano ZS90 (Malvern, Reino Unido), e um difratômetro de raios-X XRD-6100 (Shimadzu, Japão), respectivamente. As características magnéticas dos NCMs foram investigadas pelo uso de um magnetômetro de amostra vibrante EV7 (MicroSense, EUA). O caráter hidrofóbico/hidrofílico foi analisado a partir do uso de 100 mg do NCMH prensados para a formação de uma pastilha, então em um instrumento medidor de ângulo de contato CAM 100 (KSV, Finlândia), foi adicionado uma gota de água deionizada sobre a superfície da pastilha e com o auxílio de uma câmera infravermelho pode-se obter imagens da interação entre a água com a superfície do NCMH. A fim de calcular o ângulo entre a gota de água formada e a pastilha, o experimento foi realizado em triplicata e o ângulo médio foi obtido a partir de 5 imagens de cada experimento. Além disso, análises termogravimétricas (TG/DTG) e de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas a fim de identificar as temperaturas de degradação dos NCMs sintetizados. Por fim, foram realizadas medidas de área superficial e de tamanho médio de poros utilizando a técnica de BET e BJH.

### 3.5 Experimentos de adsorção

A capacidade do NCMH  $\gamma$ -Fe@Qui@PPi para a remoção de íons de Cr (VI) foi investigada como função do pH, do tempo de interação e da concentração inicial de metal. Para isso, uma solução estoque de Cr (VI) (500  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) foi preparada, dissolvendo  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  em água deionizada. Todos os experimentos foram realizados em modo batelada e para cada ensaio 2 mg do NCMH foram colocados dentro de frascos de vidro contendo 10 mL de uma solução com concentração conhecida de Cr (VI). Esses frascos foram então mantidos sob constante agitação em um orbital *shaker* (300 rpm) e, após a interação, o NCMH foi separado magneticamente e a concentração de Cr (VI) na fração sobrenadante foi determinada por medidas de espectroscopia de UV-Vis.

Para os estudos da influência do pH na capacidade de adsorção do NCM, o valor do pH das soluções de Cr (VI) foi ajustado entre 2,0 a 10,0 pela adição de quantidades apropriadas de NaOH e HCl (0,1 e 1,0 mol.L<sup>-1</sup>). O NCMH foi então colocado nessas soluções e deixado interagir por 2 h à temperatura ambiente (23 °C).

As mudanças de pH provocam deslocamentos na banda de absorbância do Cr (VI) [99, 100]. Para permitir a quantificação da concentração dos íons metálicos por UV-Vis, uma curva de calibração foi construída para cada valor de pH analisado [101]. A eficiência do NCMH Fe@Qui@PPi como agente adsorvente foi também investigada como função de diferentes tempos de interação (5 – 960 min) e da concentração inicial de metal (1 – 500 mg/L).

A partir dos resultados obtidos por UV-Vis, foi possível estimar a eficiência de adsorção de Cr (VI) pelo NCMH, utilizando a relação

$$\% \text{ de adsorção} = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \quad , \quad (\text{Eq. 9})$$

onde  $C_0$  e  $C_f$  correspondem respectivamente à concentração inicial e final (em mg.L<sup>-1</sup>) dos íons Cr (VI) em solução. Por sua vez, para determinar a capacidade de adsorção em um tempo  $t$  ( $q_t$ ), ou seja, a quantidade em (mg) do Cr (VI) adsorvido por unidade em massa (g) do NCMH Fe@Qui@PPi, foi adotada a expressão

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m}, \quad (\text{Eq. 10})$$

onde  $C_0$  é a concentração inicial (mg.L<sup>-1</sup>) da solução de metal,  $C_t$  é a concentração de Cr (VI) (mg.L<sup>-1</sup>) em solução em um tempo  $t$ ,  $V$  é o volume da solução (L), e  $m$  é a massa em (g) de NCM usado. Já o cálculo da capacidade de adsorção após o processo ter atingido o equilíbrio ( $q_e$ ) (mg.L<sup>-1</sup>) foi feito pelo uso da relação

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m}, \quad (\text{Eq. 11})$$

onde  $C_e$  é a concentração da solução Cr (VI) (mg.L<sup>-1</sup>) no equilíbrio [17, 26].

### 3.6 Experimentos de dessorção e reutilização do NCMH

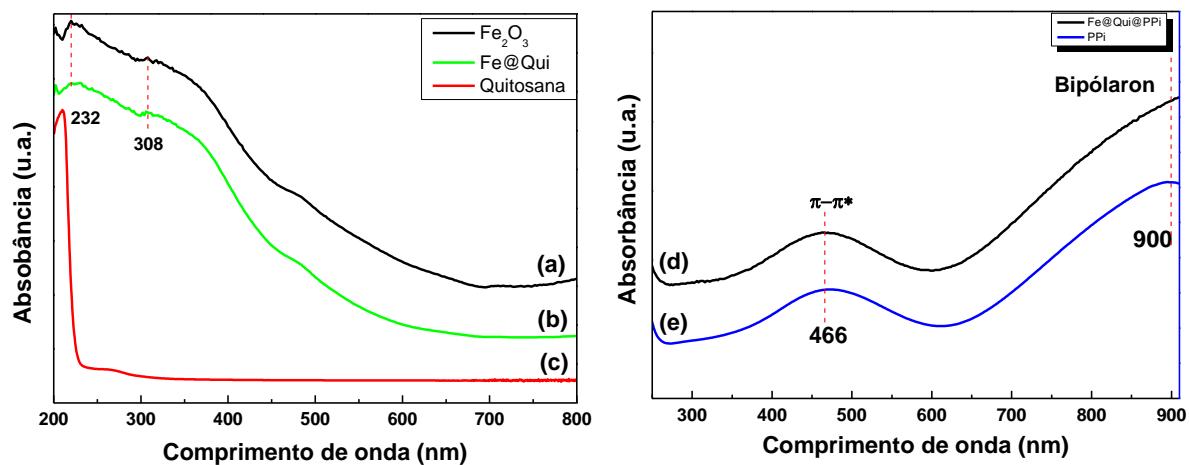
Experimentos de dessorção foram também realizados com o objetivo de investigar a viabilidade de reutilização do NCMH  $\gamma$ -Fe@Qui@PPi. Para isso, inicialmente 2 mg do NCMH foram colocados para interagir com 10 mL de uma solução de Cr (VI) ( $150 \text{ mg.L}^{-1}$ ) em pH 2,0 sob agitação constante (300 rpm) por 720 min, tendo estas condições sido determinadas de acordo com os resultados dos experimentos anteriores de adsorção (condições de equilíbrio). Após esse tempo, o NCMH foi separado magneticamente e lavado por duas vezes com água deionizada, e então seco, enquanto a solução sobrenadante foi analisada por espectroscopia de UV-Vis para determinar a concentração de Cr (VI). Para que ocorresse a dessorção do Cr (VI), o adsorvente foi então colocado em 10 mL de uma solução de NaOH ( $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ ) sob agitação constante (300 rpm) por 60 min. Ao final, mais uma vez o NCMH foi separado magneticamente, lavado e seco, sendo a solução sobrenadante analisada. Ao todo, 5 ciclos consecutivos de adsorção/dessorção foram realizados utilizando o mesmo material.

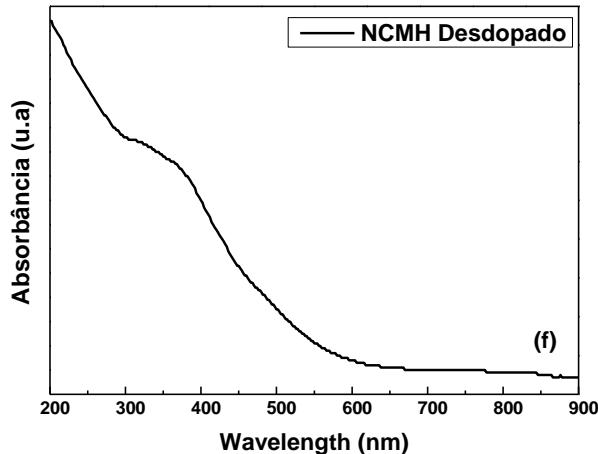
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterizações dos NCMs

#### 4.1.1 Espectroscopia na região Ultravioleta – Visível (UV-Vis)

A técnica de UV-Vis se mostrou essencial para a observação simples e rápida da formação do NCMH  $\gamma$ -Fe@Qui@PPi. Com esta técnica pode-se determinar a região de comprimento de onda em que cada componente do NCMH absorve radiação, e verificou-se que as nanopartículas de óxido de ferro e Fe@Qui apresentam bandas de absorção na região do UV em 232 nm, 285 nm, 308 nm características das transições eletrônicas do ferro octaédrico (Espectro (a) Figura 8) [34], sendo que a quitosana apresenta uma banda em 220 nm e outra em 282 nm, decorrentes da transição eletrônica  $\pi-\pi^*$  associada ao grupo  $-\text{C}=\text{O}$ , que praticamente fica sobreposta com as bandas do óxido de ferro (Espectro (c) Figura 8) [102]. Para o NCMH de  $\gamma$ -Fe@Qui@PPi foi bastante evidente a formação de duas bandas em 466 e 900 nm, características da transição  $\pi-\pi^*$  e dos bipólaron, respectivamente, comprovando a formação do NCM Fe@Qui revestido com o PPi na sua forma dopada (condutora), como mostrado no espectro (e) Figura 8 [102-104]. O espectro (f) da Figura 8 mostra a perda da banda na região de 900 nm devido à *desdopagem* do NCMH decorrente do uso do hidróxido de sódio, quando elétrons são transferidos dos grupos hidroxilas para as cadeias de polipirrol, reduzindo assim o polipirrol do revestimento para sua forma neutra. A *desdopagem* se fez necessária para que houvesse melhor reprodutibilidade dos experimentos de adsorção de Cr (VI) em meio aquoso, pois este NCMH na sua forma dopada tem caráter hidrofóbico, o que dificultaria a interação com os contaminantes na água, enquanto que o NCMH *desdopado* apresenta um caráter hidrofílico, como mostrado pela técnica de ângulo de contato (Figura 9).

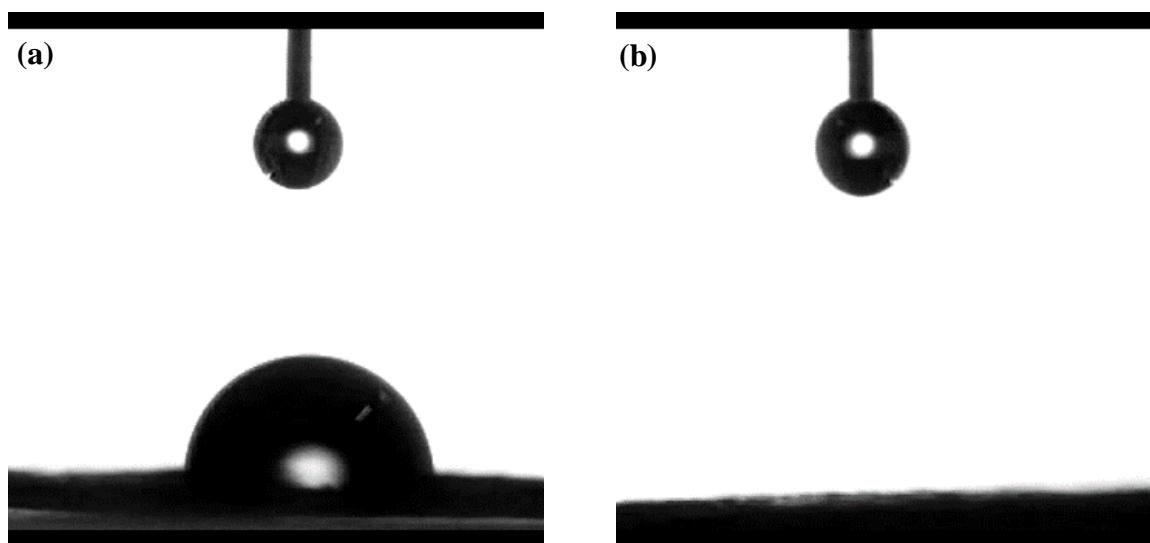




**Figura 8** – Espectros UV-Vis do óxido de ferro ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (a), da quitosana pura (b), do NCM  $\gamma$ -Fe@Qui (c), do PPi (d), do NCMH  $\gamma$ -Fe@Qui@PPi dopado (e) e do NCMH  $\gamma$ -Fe@Qui@PPi *desdopado* (f).

#### 4.1.2 Ângulo de contato

A técnica de ângulo de contato ( $\theta$ ) permite estimar quantitativamente o índice de molhabilidade de um sólido por um líquido, ou seja, o quanto este material é hidrofílico ou hidrofóbico. Em outras palavras, quando  $\theta < 90^\circ$ , o líquido molha a superfície (que é dita hidrofílica), e quando  $\theta > 90^\circ$ , o líquido fica confinado em uma determinada área do sólido (dito hidrofóbico). A Figura 9 (a) mostra que o NCMH dopado apresentou um ângulo próximo a  $90^\circ$  (na verdade,  $\theta = 86,7^\circ$ ), diferente do NCMH *desdopado* (Figura 9 (b)), para o qual  $\theta = 0^\circ$ . Isso então indica que o NCMH dopado é hidrofóbico, enquanto que em sua forma desdopada ele é hidrofílico, um fenômeno decorrente da inserção de íons OH<sup>-</sup> na superfície do NCMH, o que possibilita assim a interação com a água (ver mecanismo de *desdopagem*, Figura 4).



**Figura 9** – Ângulo de contato do NCMH  $\gamma$ -Fe@Qui@PPi dopado(a) e *desdopado*(b).

#### 4.1.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

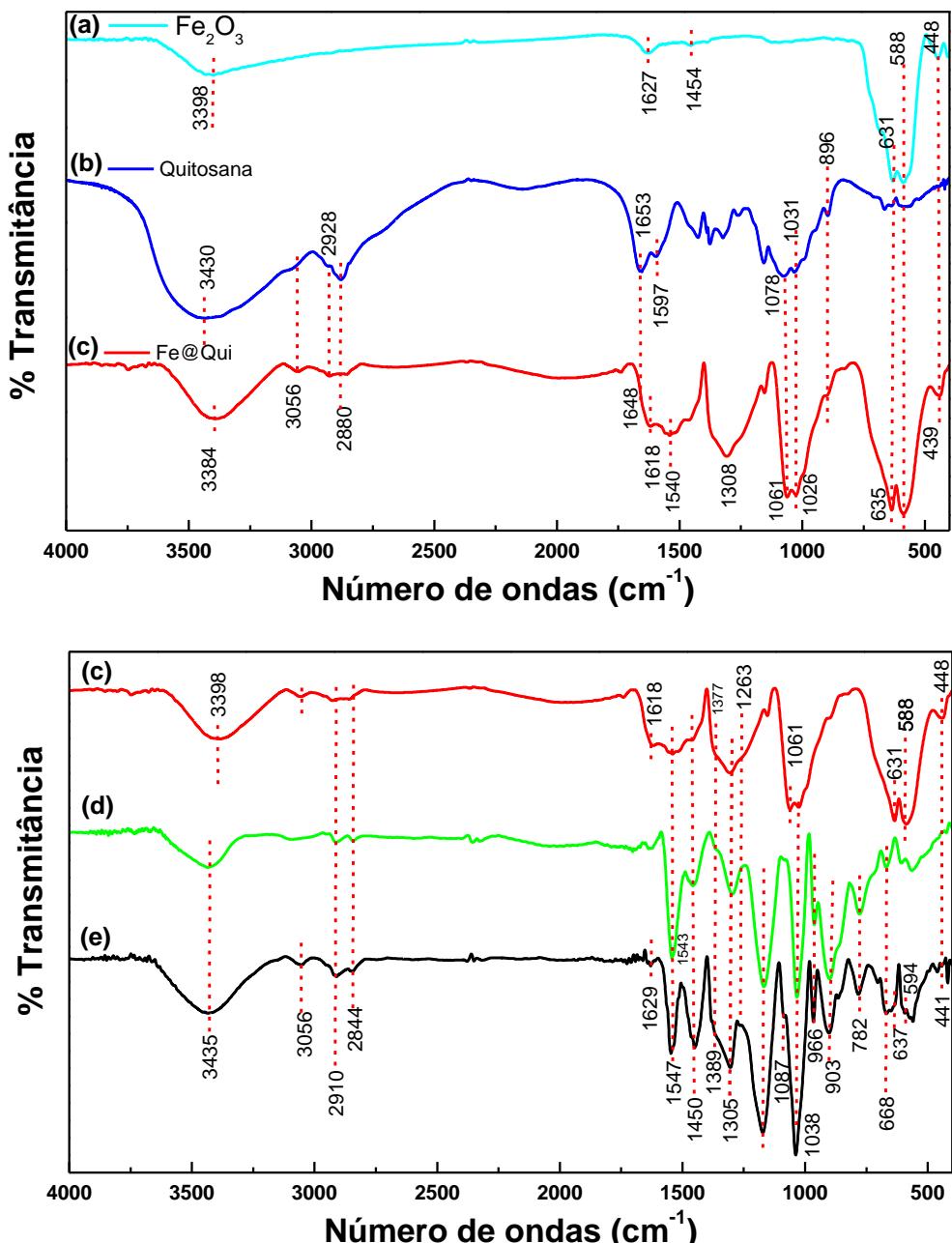
Os espectros de FTIR da  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostram bandas na frequência 3398 cm<sup>-1</sup>, referentes ao estiramento OH, associadas à presença de moléculas de água aprisionadas na estrutura mesoporosa das nanopartículas magnéticas (Figura 10, espectro (a)), o que se confirma pela presença da banda em 1627 cm<sup>-1</sup>, referente à deformação vibracional  $\delta$ -OH, além das vibrações de alongamento  $\nu$ -C–O do ânion CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (1454 cm<sup>-1</sup>), que se devem à absorção de CO<sub>2</sub> atmosférico [105]. Por sua vez, as bandas em 3430 cm<sup>-1</sup> e 3433 cm<sup>-1</sup> são referentes ao estiramento de N–H da quitosana e do polipirrol, respectivamente (Figura 10, espectros (b e d)). Ocorre porém que a banda em 3430 cm<sup>-1</sup> da quitosana é bem mais larga que a do PPi em 3433 cm<sup>-1</sup>, um alargamento associado à presença de estiramento vibracional de grupos OH na sua estrutura; este alargamento se manteve presente na estrutura do NCM na região entre (3622-3117) cm<sup>-1</sup>, com absorção máxima em (3384) cm<sup>-1</sup>, enquanto que o NCMH absorveu entre (3670-3118) cm<sup>-1</sup>, com absorção máxima em (3435) cm<sup>-1</sup>, confirmando a presença da quitosana em ambos os compósitos (Figura 10, espectro (d) e (e)).

Em 448 cm<sup>-1</sup> e 586 cm<sup>-1</sup> podem ser encontradas as absorções vibracionais das ligações –Fe=O e Fe–O–Fe (Fe tetraédrico e octaédrico) do óxido de ferro na sua fase magnetita. Porém, a presença da banda em 632 cm<sup>-1</sup> comprova que houve realmente uma oxidação da magnetita para a maghemita [105], mostrando que há uma mistura de fases no óxido de ferro sintetizado; isso pode ser observado tanto no espectro (a) da Figura 10, quanto nos espectros (c) e (e), em que ocorre um pequeno deslocamento, comprovando que houve a incorporação dos polímeros, não havendo alteração nas fases após a obtenção do NCMH.

As bandas observadas na região entre (2800-2999) cm<sup>-1</sup> são dos estiramentos simétricos e assimétricos C–H, que estão presentes na quitosana e no polipirrol, e consequentemente no NCMH. No geral, uma grande maioria das bandas se sobrepõem, devido ao fato de seus grupos funcionais absorverem energia em regiões muito próximas. Portanto, ao analisarmos os NCMs por etapas foi possível identificar de formação e deformação de algumas bandas, devido às interações entre o núcleo e seus revestimentos. O desaparecimento das bandas em 1653 cm<sup>-1</sup>, 1597 cm<sup>-1</sup> e 1324 cm<sup>-1</sup> da quitosana (espectro (b), Figura 10), característicos dos grupos  $\nu$ -C=O de amida I,  $\delta$ -NH de amina I e C–N, respectivamente, resulta na formação das bandas em 1618 cm<sup>-1</sup> e 1540 cm<sup>-1</sup>, características das atrações eletrostáticas entre os nitrogênios das aminas e amidas pelos oxigênios do óxido de ferro. Por fim, é observada a formação de uma banda em 3056 cm<sup>-1</sup>, característica de estiramento –OH de ácido carboxílico, comprovada pela presença

de uma banda em  $1557\text{ cm}^{-1}$  que se deve a ligação  $-\text{C}=\text{O}$  de ânion carboxilato; estas bandas se devem à dissolução da quitosana em ácido acético, como mostrado no espectro (c) (Figura 10).

A polimerização do polipirrol sobre o NCM de  $\text{Fe}@\text{Qui}$  foi sem dúvida realizada com sucesso, pois além de ter ficado nitidamente evidenciada a mudança de coloração das nanopartículas durante a síntese, todos as bandas referentes a seus precursores foram identificadas no espectro (e) do NCMH  $\gamma\text{-Fe}@\text{Qui}@\text{PPi}$ , sendo que algumas dessas bandas sofreram pequenos deslocamentos devido a interações com os grupos funcionais da quitosana, óxido de ferro e polipirrol (Tabela 6) [98].



**Figura 10** – Espectros FTIR do óxido de ferro ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) (a), da quitosana pura (b), do NCM  $\gamma\text{-Fe}@\text{Qui}$  (c), do PPi (d) e do NCMH  $\gamma\text{-Fe}@\text{Qui}@\text{PPi}$ .

**Tabela 6** – Principais grupos funcionais da  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, da quitosana, do polipirrol e dos NCMs Fe@Qui e Fe@Qui@PPi.

	$\nu$ -OH/ N-H	$\nu$ -CH <sub>2</sub> (s e as)	$\nu$ -C=O (Amida I)	$\delta$ -N-H (Amida I)	$\nu$ -C=C	$\nu$ -C-N	$\nu$ -C-N (Amina II)	$\nu$ -C-O (cíclico)	-Fe-O
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3398								631, 588 e 448
<b>Quitosana</b>	3430	2928 e 2880	1653	1597			1263	1078	
<b>Fe@Qui</b>	3384	2928 e 2880	1648		1540		1263	1061	635, 588 e 439
<b>Polipirrol</b>	3433	2913 e 2844			1543	1456			
<b>Fe@Qui @PPi</b>	3435	2910 e 2844			1547	1450	1263	1086	637, 597 e 441

#### 4.1.4 Difração de Raios – X (DRX)

Os dados da difração de raios–X mostraram que o óxido de ferro sintetizado apresenta estrutura cúbica de face centrada de acordo com os índices de Miller ((220), (311), (400), (422), (511), (440)) localizados em  $2\theta = 30,22^\circ, 35,63^\circ, 43,35^\circ, 53,66^\circ, 57,25^\circ, 62,99$ , respectivamente (difratograma (a) da Figura 11). Porém, estas reflexões estão presentes em ambas as fases do óxido de ferro, de acordo com os dados JCPDS (do inglês, Joint Committee on Powder Diffraction Standards) 39-1346 da Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e da JCPDS 39-1346 da  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, necessitando então uma análise mais detalhada para a determinação da fase predominante.

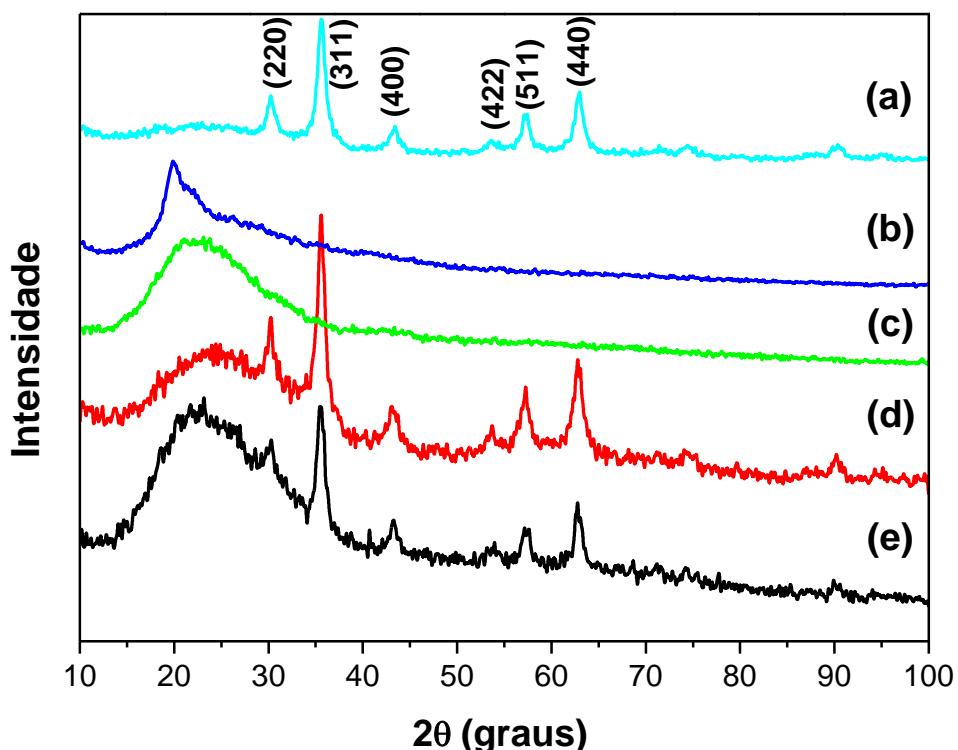
O padrão de difração de raios–X da magnetita permaneceu presente após a formação dos NCMs, verificando-se apenas um aparecimento de uma banda larga entre 15° e 35° (difratogramas (d) e (e) da Figura 11), característica de uma fase semi-cristalina que são atribuídas a quitosana e ao polipirrol (difratogramas (b) e (c) da Figura 11), visto que ambos apresentaram uma banda nesta região.

Os dados fornecidos pelo difratograma, como o ângulo de difração ( $\theta$ ), o comprimento de onda do raio X incidente ( $\lambda$ ), permitiram a determinação dos índices de Miller ( $h, k$  e  $l$ ), da distância interplanar ( $d_{hkl}$ ) para sistemas cúbicos e os parâmetros de redes (a) (Tabela 7). Foram calculados de acordo com a lei de Bragg (Eq. 12) e da relação da distância interplanar (Eq. 13), utilizando

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2 \sin\theta}, \text{ e} \quad \text{Eq. 12}$$

$$a = d_{hkl} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \text{ onde } n = 1, \quad \text{Eq. 13}$$

onde foi determinado que os valores experimentais dos parâmetros de rede,  $a = 8,3450 \text{ \AA}$ , como exemplo para os planos (311) (pico de maior intensidade) e (440)  $a = 8,3459 \text{ \AA}$ , se equivaleram ao parâmetro de rede teórico da maghemita, que é igual a  $8,3474 \text{ \AA}$ . Reforçando a hipótese de estarmos trabalhando com a fase gama do óxido de ferro ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), corroborando assim os resultados de FTIR.



**Figura 11** – Difratogramas de raios X do óxido de ferro ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) (a), da quitosana pura (b), do NCM  $\gamma\text{-Fe@Qui}$  (c), do PPi (d) e do NCMH  $\gamma\text{-Fe@Qui@PPi}$ .

Usamos os dados fornecidos pelo difratograma para a determinação do tamanho do cristalito, cujo tamanho médio foi estimado ser da ordem de  $(8,4 \pm 1) \text{ nm}$ , como mostrado na Tabela 7, com base na Equação de Scherrer (Eq. 14)

$$D_{DRX} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad \text{Eq. 14}$$

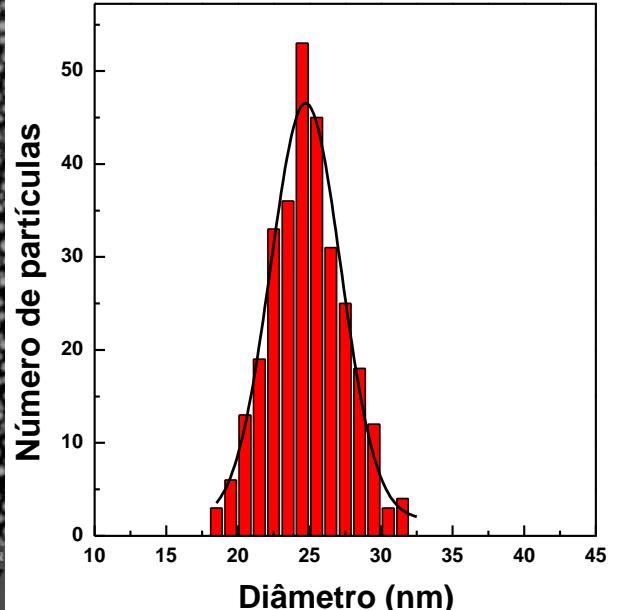
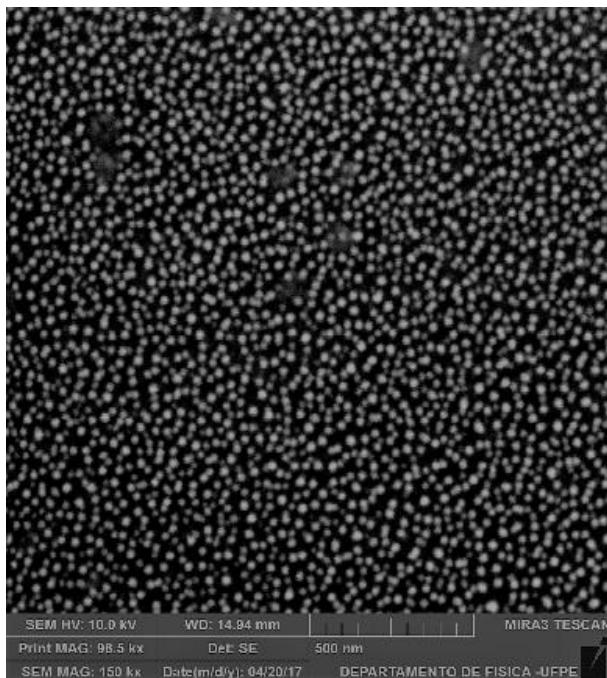
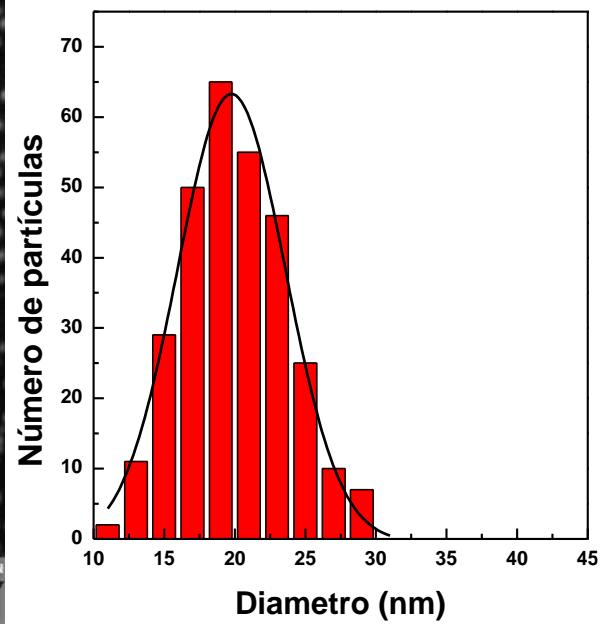
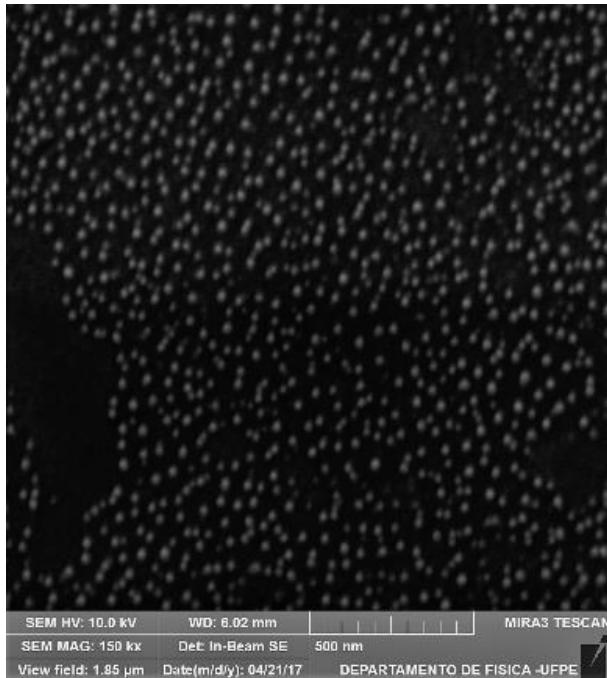
onde  $D_{DRX}$  corresponde ao tamanho do cristalito,  $k$  é uma constante que depende da forma de partícula (sendo igual a 0,9 para partículas esféricas e 1,0 para as demais formas; neste trabalho utilizou-se  $k = 1,0$ ),  $\beta$  é a largura à meia altura da intensidade do pico.

**Tabela 7** – Parâmetros (d) e (a) para o óxido de ferro ( $Fe_2O_3$ ).

Hkl	$2\theta$ (graus)	$\theta$ (graus)	$2 \operatorname{sen} \theta$	d (Å)	$d^2$ (Å)	$(h^2 + k^2 + l^2)$	a (Å)	D(nm)
(220)	30,22	15,11	0,5213	2,9539	8,7255	8	8,3549	7,3361
(311)	35,63	17,82	0,6120	2,5161	6,3308	11	8,3450	9,4543
(400)	43,35	21,68	0,7388	2,0843	4,3445	16	8,3373	8,1629
(422)	53,66	26,83	0,9026	1,7060	2,9105	24	8,3577	6,2530
(511)	57,25	28,63	0,9583	1,6070	2,5825	27	8,3503	9,9237
(440)	62,92	31,46	1,0438	1,4754	2,1767	32	8,3459	9,2977
							8,3481	8,4046

#### 4.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espalhamento dinâmico de Luz (DLS)

Nas imagens de microscopia eletrônica de varredura (Figura 12), com uma magnificação de 150 mil vezes (kx) numa escala de 500 nm, pode-se observar uma distribuição homogênea de partículas com morfologia esférica; essa morfologia permanece mesmo após a formação do NCMH, muito embora ocorra um leve aumento no tamanho das nanopartículas revestidas, devido à incorporação das cadeias poliméricas. Utilizando o software ImageJ, o diâmetro médio dessas partículas foi estimado como sendo igual a  $(19,8 \pm 9)$  nm para o óxido de ferro puro ( $\gamma$ - $Fe_2O_3$ ) (Figura 12 (a)),  $(24,7 \pm 6)$  nm para o óxido de ferro revestido com quitosana ( $\gamma$ -Fe@Qui) (Figura 12 (b)) e  $(34,1 \pm 7)$  nm para o NCMH ( $\gamma$ -Fe@Qui@PPi) (Figura 12 (b)). O valor do diâmetro obtido por MEV para as nanopartículas de óxido de ferro puro ( $\gamma$ - $Fe_2O_3$ ) não foi tão preciso quando comparado ao valor apresentado pelo DRX, pois esta é mais precisa para o tamanho real do cristalito, uma vez que para realizar a MEV deve-se metalizar as amostras, recobrindo-as com átomos de ouro formando um filme com alguns nanômetros de espessura, podendo interferir no real tamanho das NPMs, além de estarem em tamanhos muito pequenos e apresentarem resposta ao campo magnético, com isso provocou esta pequena divergência entre as técnicas. Por outro lado, o valor obtido para o tamanho do NCMH foi corroborado pela técnica de dispersão de luz (DLS), quando o diâmetro médio para o NCMH foi estimado como sendo  $(36,3 \pm 15)$  nm.

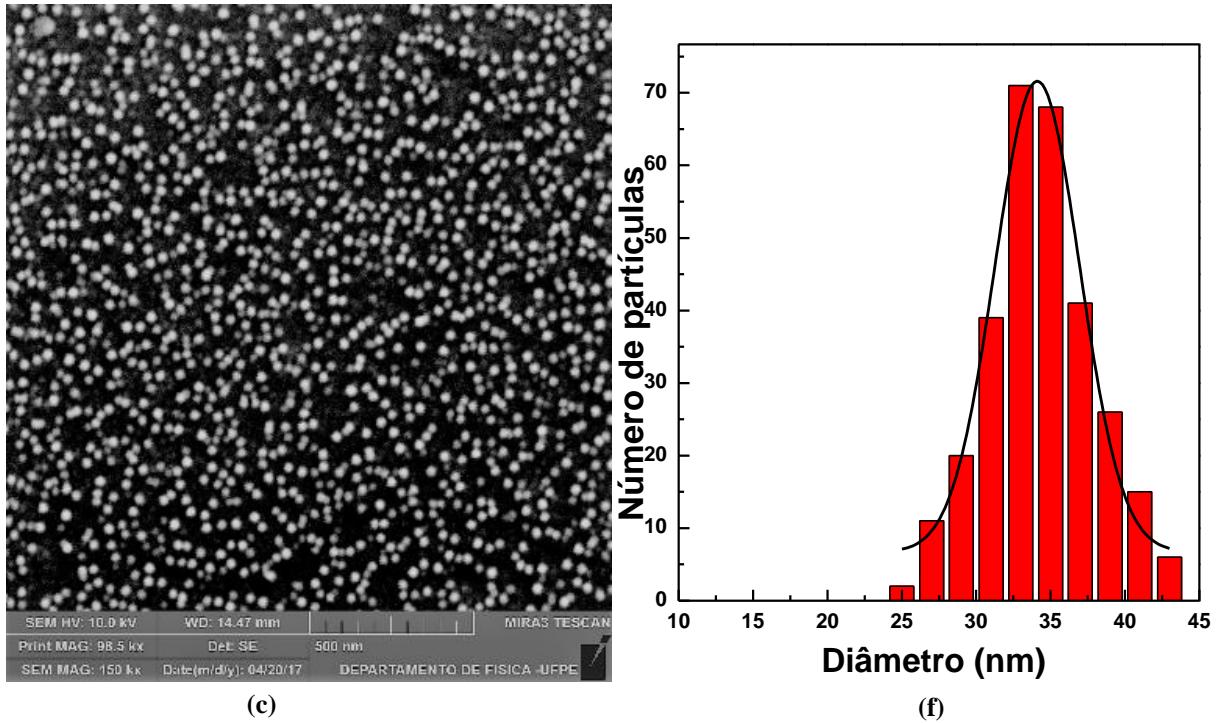


(a)

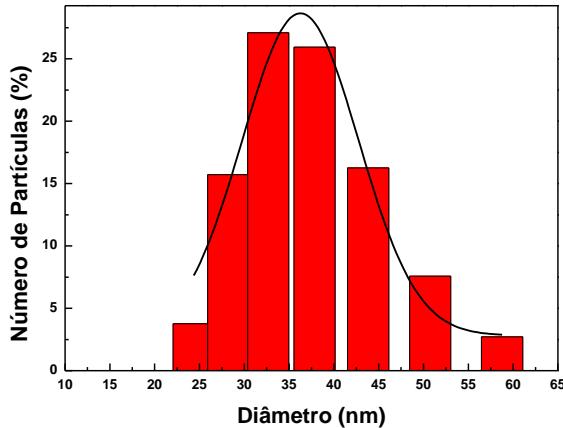
(d)

(b)

(e)



**Figura 12** – Microscopia eletrônica de varredura do óxido de ferro ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (a), do NCM  $\gamma$ -Fe@Qui (b) e do NCMH  $\gamma$ -Fe@Qui@PPi; enquanto (d), (e) e (f) são os histogramas das NPM respectivamente.

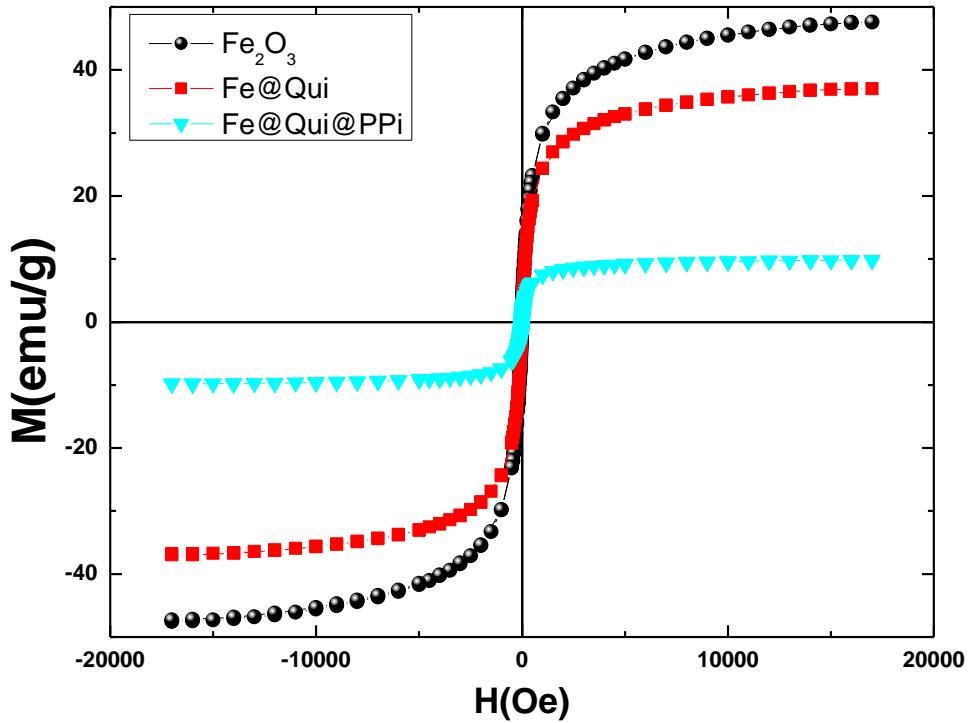


**Figura 13** – Tamanho de partícula do NCMH Fe@Qui@PPi determinado pela técnica de DLS.

#### 4.1.7 Propriedades magnéticas

As curvas de magnetização revelaram a ausência de magnetização remanescente ( $M_R$ ) e uma histerese magnética à temperatura ambiente, ou seja, as amostras não permanecem magnetizadas após a aplicação de campo magnético, sugerindo que as NPM têm um comportamento superparamagnético (ou seja, as partículas correspondiam a um único domínio), estimando o tamanho das partículas como sendo muito pequenos [31, 32]. Na Figura 14 pode ser observado que houve a diminuição na magnetização de saturação de 47,6 emu.g<sup>-1</sup> do  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para 37,0 emu.g<sup>-1</sup> da  $\gamma$ -Fe@Qui, e posteriormente para 9,8 emu.g<sup>-1</sup> do NCMH. Essa

redução deve estar relacionada ao aumento da massa molecular do NCM e do NCMH, características dos revestimentos com a quitosana e posteriormente com o PPi, pois estes polímeros não apresentam comportamento magnético.



**Figura 14** – Curvas de histerese do óxido de ferro ( $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) (a), do NCM  $\gamma$ -Fe@Qui (b) e do NCMH  $\gamma$ -Fe@Qui@PPi

#### 4.1.8 BET e BJH

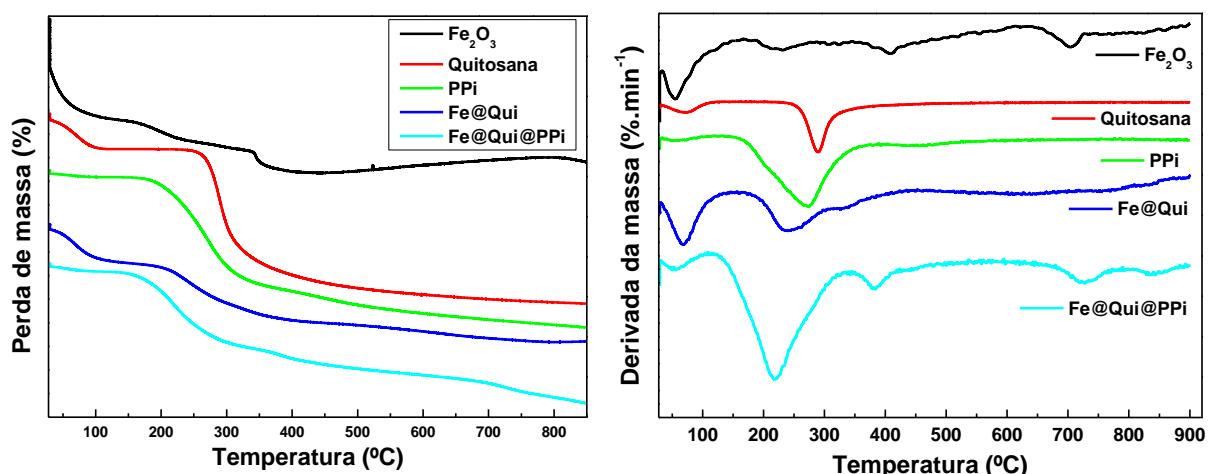
Na Tabela 8 são mostrados os valores referentes à área superficial BET, tamanho médio dos poros e volume total de poros do NCM Fe@Qui e do NCMH Fe@Qui@PPi. O tamanho médio dos poros do NCM Fe@Qui foi maior que o do NCMH Fe@Qui@PPi, com uma diminuição de 8,4 nm para 4,8 nm. Essa diminuição está relacionada ao crescimento de cadeias de polipirrol no interior dos poros da quitosana, sugerido através de interações entre os grupos hidroxilas e aminos. A área superficial foi aumentada de  $16,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , NCM Fe@Qui, para  $61,7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  em comparação com o NCMH; esse aumento é extremamente importante para os experimentos de adsorção, pois ao aumentar a área superficial é aumentada também a superfície de contato do NCM com os contaminantes, favorecendo assim uma melhor remoção.

**Tabela 8** – Área superficial BET, tamanho e volume dos poros dos NCMs.

Adsorvente	BET( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Tamanho médio dos poros (nm)	Volume de poro ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
<b>Fe@Qui</b>	16,1465	8,3937	0,0277
<b>Fe@Qui@PPi</b>	61,6675	4,7989	0,0376

#### 4.1.9 Análises térmicas (TG-DTG)

As análises termogravimétricas foram essenciais para determinar o limite de temperatura que o NCMH suporta sem sofrer degradação. Uma pequena perda de massa no NCMH dopado (Figura 15) de 4,1% foi observada na faixa entre 29,0 °C e 101,6 °C, correspondendo à perda de moléculas de água presas na estrutura mesoporosa das nanopartículas. Uma perda de massa nessa faixa foi também observada para as estruturas do óxido de ferro, quitosana e de Fe@Qui, porém com perdas maiores devido ao fato de ambos materiais serem hidrofílicos (Figura 15 (a), (b) e (c)). No entanto, por ser hidrofóbico o PPi não apresentou essa perda de massa (29,0 – 101,6 °C), ou seja, não ocorre a aderência de moléculas água na sua superfície. Para o NCMH, a perda de massa mais significativa ocorreu entre 127,8 °C e 332,4 °C, com um percentual de perda igual a 36,8% associada à degradação de matéria orgânica relativa à mistura dos revestimentos de quitosana e polipirrol. As demais variações de massa em 382,0 °C e 736,7 °C são características de transições de fase do óxido de ferro [106].

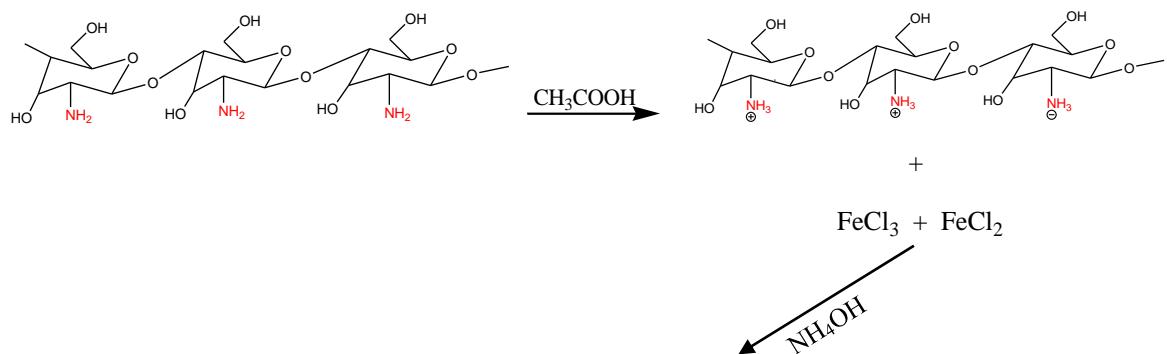
**Figura 15** – Análises termogravimétricas TG (a) e DTG (b).

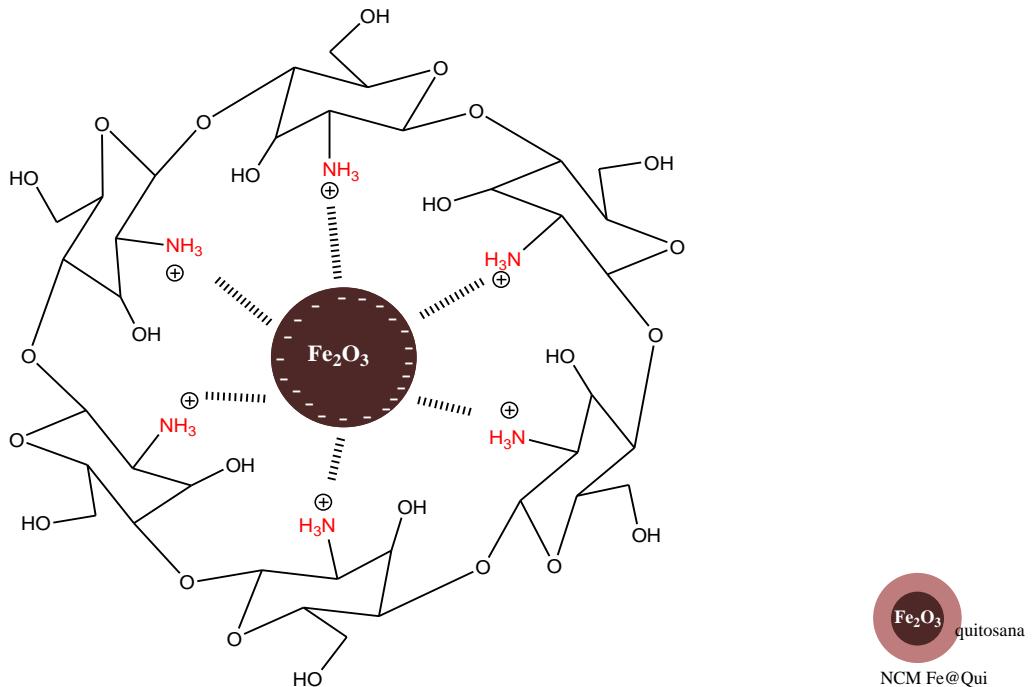
## 4.2 Mecanismo de formação

As sínteses dos NCMs, do NCM  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@Quitosana e do NCM híbrido  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@Quitosana@Polipirrol foram realizadas pelos métodos de co-precipitação e polimerização por emulsão *in situ*, respectivamente [26, 98].

### 4.2.1 Formação do NCM $\gamma$ -Fe@Qui

Deste modo, para a preparação do NCM Fe@Qui foi utilizada a quitosana de baixo peso molecular, por permitir uma melhor homogeneidade na dissolução em ácido acético, nas condições de síntese. Depois disso, a solução foi filtrada para remover quaisquer partículas ainda não solubilizadas, de modo a melhorar a qualidade e reproducibilidade da síntese. A adição de NH<sub>4</sub>OH foi necessária para fornecer os íons hidroxilas (OH<sup>-</sup>) requeridos para que ocorresse a precipitação dos íons de ferros (II e III) nas formas de hidróxidos de ferro Fe(OH)<sub>2</sub>,  $\alpha$ -FeOOH e Fe(OH)<sub>3</sub>; deve ser observado que estes hidróxidos se oxidam, formando uma mistura dos óxidos de ferro magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) e maghemita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Por ser esta fase oxidada da magnetita a mais estável, ela se torna predominante [34]. Por fim, a purificação se faz com a adição de NaOH para ocorrer o máximo de precipitação, além de favorecer a desprotonação da quitosana, o que melhora sua fixação no núcleo magnético (Ver Figura 16). A lavagem com água deionizada é introduzida para que ocorra a remoção de quaisquer impurezas não magnéticas.

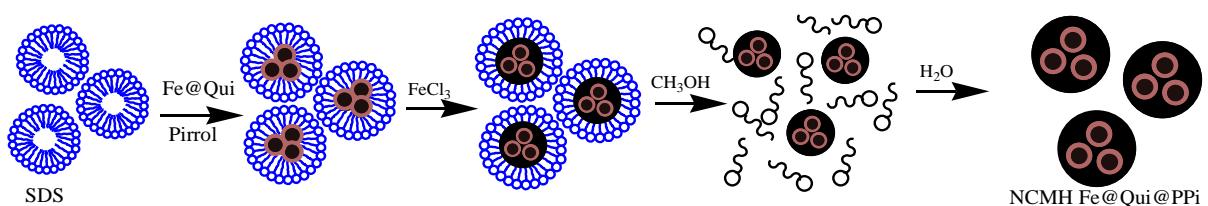




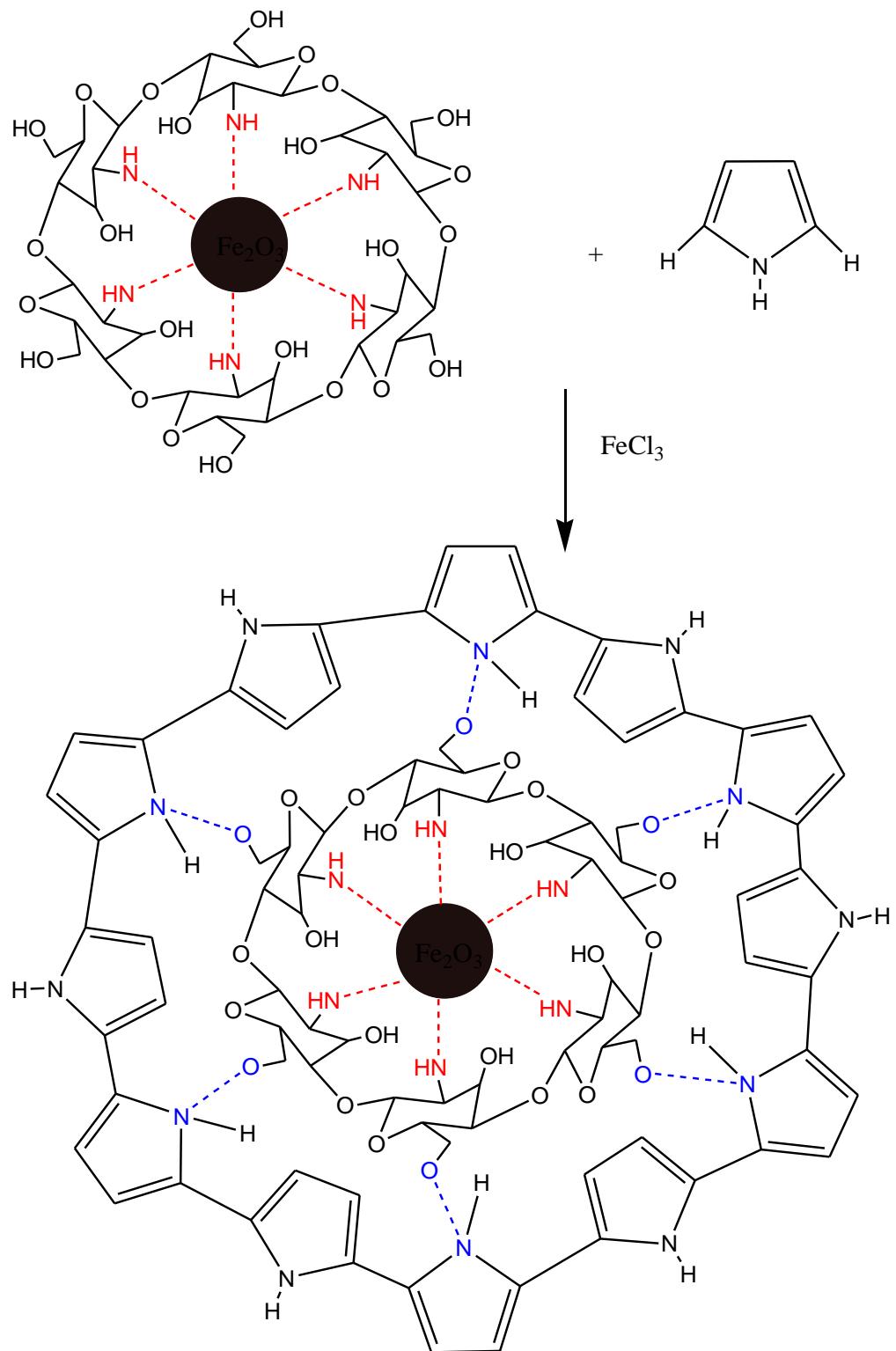
**Figura 16** – Mecanismo de formação do NCM Fe@Qui.

#### 4.2.2 Formação do NCMH $\gamma$ -Fe@Qui @PPi

A polimerização do polipirrol termina por ocorrer dentro de micelas formadas na dispersão de SDS em uma concentração superior à sua concentração micelar crítica (CMC) (Figura 17). Isso dá um melhor direcionamento para o crescimento das cadeias de PPi, fazendo assim com que o NCMH adquira um formato esférico [26]. O iniciador da polimerização foi o cloreto férrico, um agente oxidante forte e capaz de remover elétrons das ligações  $\pi$  do monômero pirrol, formando cátions-radicais, o que favorece a formação dos dímeros, depois trímeros, e, consequentemente, do polímero. Por fim, a adesão do polipirrol na cadeia da quitosana se deve ao estabelecimento de atrações eletrostáticas fortes entre os grupos nitrogenados do PPi e oxigenados de hidroxilas primárias da quitosana (ver Figura 16) [98]. A oxidação ocorrida favorece a formação consecutiva de cátion radical ou dicátion – defeitos nas cadeias, ou seja, pólaron e bipólaron. Como esses defeitos podem se deslocar ao longo da cadeia polimérica, o PPi é obtido em sua forma condutora (dopada) – que é insolúvel em meio aquoso e parcialmente hidrofóbica.



**Figura 17** – Sequência de formação da camada de polipirrol na superfície do NCM Fe@Qui.

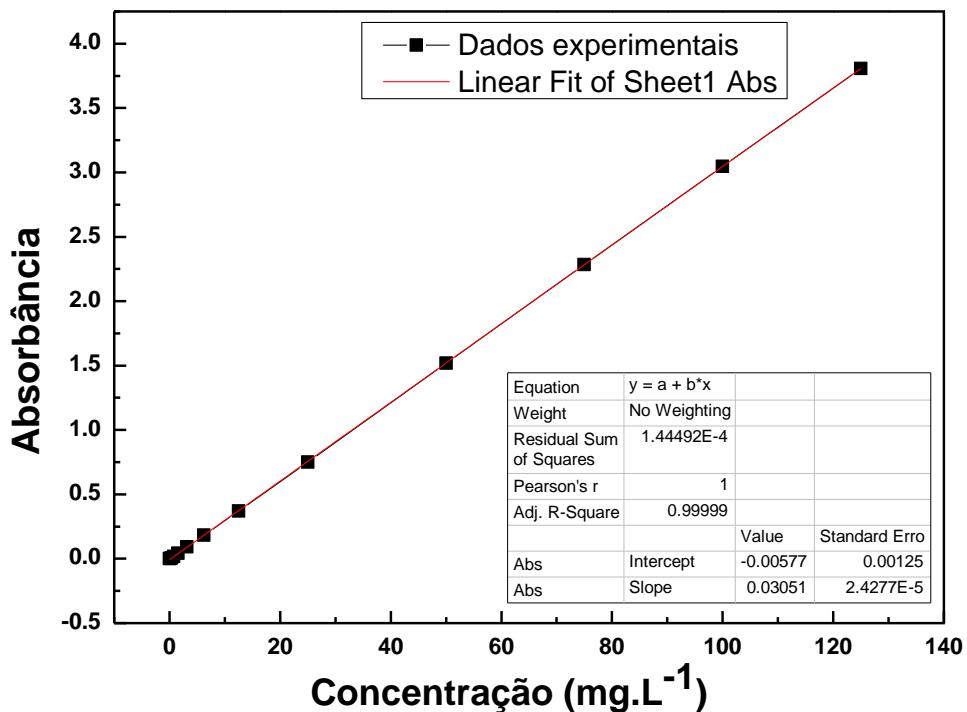


**Figura 18** – Mecanismo de formação do NCMH  $\text{Fe}@\text{Qui}@\text{PPi}$ .

### 4.3 Experimentos de adsorção

#### 4.3.1 Método de quantificação

Para a quantificação do metal pesado cromo presente na solução, antes e após a interação com o NCMH, foi utilizada a técnica de UV-Vis, pois este metal na forma de dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ) apresenta absorção de energia nas regiões ultravioleta e visível. Com isso, se fez possível realizar uma curva de calibração com concentrações conhecidas deste metal em solução para cada pH analisado (2,0 – 10,0). O software OriginPro, versão 8.5, foi utilizado para traçar um gráfico (Figura 19) com os dados teóricos e experimentais referentes às intensidades de absorbância máxima (350 nm) *versus* a concentração, gerando uma equação da reta (Eq. 15). Deve ser lembrado que quanto mais próximo de 1 for o coeficiente de correlação ( $R^2$ ) entre os valores experimentais e teóricos maior será a confiança nos resultados, o que foi o caso desta curva padrão para o dicromato de potássio em pH 2,0 e em 13 concentrações diferentes de Cr (VI), variando de 0 – 125  $mg \cdot L^{-1}$ , gerando 99,99 % de confiabilidade no método ( $R^2 = 0,9999$ ).



**Figura 19** – Dados teóricos e experimentais referentes a curva padrão de quantificação de dicromato de potássio em pH 2,0 e  $\lambda = 350$  nm ( $K_2Cr_2O_7$ ).

É possível determinar a concentração de íons de Cr (VI) em uma solução desconhecida a partir da equação,

$$y = a \cdot x + b,$$

Eq. 15

onde **y** é a absorbância experimental, **a** é o coeficiente angular e **b** é o coeficiente linear. Com os dados de inclinação (**a**) e de intersecção (**b**), determinamos os limites de detecção para Cromo total em pH = 2 (usando a técnica de UV-Vis), de acordo com a intensidade de absorbância (Eq. 16) e concentração em mg.L<sup>-1</sup> (Eq. 17), e do limite de quantificação (Eq. 18). A partir das equações [107, 108],

$$Y_m = Y_{bco} + 3 \cdot Sd_{bco} \rightarrow Y = 0,004; \quad \text{Eq. 16}$$

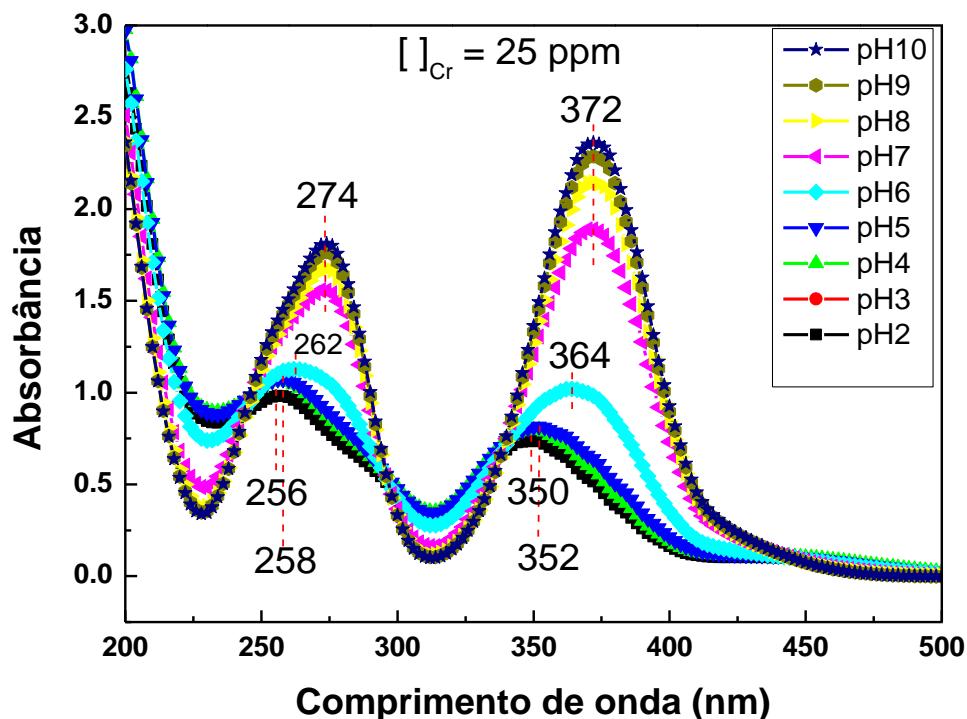
$$LD = (C_{bco} + 3 \cdot Sd_{bco}) / S \rightarrow LD = 0,037 \text{ mg.L}^{-1}, \text{ e} \quad \text{Eq. 17}$$

$$LQ = (C_{bco} + 10 \cdot Sd_{bco}) / S \rightarrow LQ = 0,123 \text{ mg.L}^{-1}, \quad \text{Eq. 18}$$

onde  $Y_m$  é a absorbância mínima a ser detectada,  $Y_{bco}$  é a intensidade do branco (no caso, a água deionizada utilizada para as diluições),  $Sd_{bco}$  é o desvio padrão da intensidade do branco e  $S$  é a sensibilidade do método (coeficiente angular). Finalmente, LD e LQ são os limites de detecção e quantificação, respectivamente.

Ao se utilizar esta técnica para quantificar este composto, é importante observar que existem cerca de 7 espécies de cromo hexavalente, de acordo com o valor do pH da solução, a saber, cromato ( $CrO_4^{2-}$ ), dicromato ( $Cr_2O_7^{2-}$ ), cromato de hidrogênio ( $HCrO_4^-$ ), cromato de dihidrogênio ( $H_2CrO_4$ ), dicromato de hidrogênio ( $HCr_2O_7^-$ ), tetracromato ( $Cr_4O_{13}^{2-}$ ) e tricromato ( $Cr_3O_{10}^{2-}$ ) [99]. Dessa maneira, para a quantificação de cromo total em solução aquosa devem ser considerados apenas 3 íons e uma molécula, que são  $CrO_4^{2-}$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$ ,  $HCrO_4^-$  e  $H_2CrO_4$ , devido serem as únicas espécies de cromo presentes nas condições de realização dos experimentos de adsorção (pH 2-10 e concentrações de cromo abaixo de 1 mol.L<sup>-1</sup>). Em pH básico, há a ocorrência de íons cromatos, enquanto que em pH neutro existe a presença maior de íons cromatos e uma pequena parcela de  $HCrO_4^-$ ; já em pH 6, a principal espécie é o dicromato ( $Cr_2O_7^{2-}$ ). À medida que o pH vai se tornando ácido, diminui a concentração de íons dicromato ( $Cr_2O_7^{2-}$ ). Portanto, em pH igual a 2 têm-se aproximadamente 90% de cromato de hidrogênio ( $HCrO_4^-$ ) e os outros 10 % divididos entre  $Cr_2O_7^{2-}$  e  $H_2CrO_4$  [26]. Estas variações quanto à natureza dos íons cromo em solução causam deslocamentos no gráfico de UV-Vis, tanto na região quanto nas intensidades (Figura 20). No entanto, estes deslocamentos não são problemas para a quantificação do cromo, desde que sejam realizadas curvas analíticas para cada pH desejado. Portanto, construímos essas curvas analíticas com base na absorção máxima

das bandas entre 315 nm - 450 nm (350 nm para pH 2, 352 nm para os pHs 2, 3, 4 e 5, 364 nm para o pH 6 e 372 nm para os pHs 7, 8, 9 e 10).

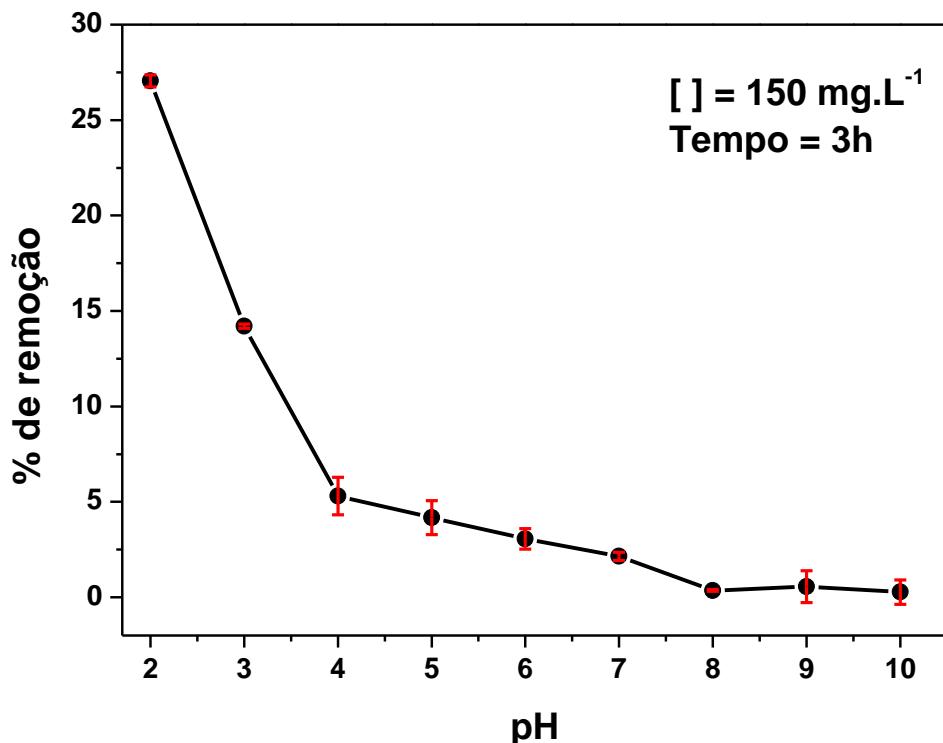


**Figura 20** – Espectros de absorção eletrônica na região do UV-Vis de soluções de dicromato de potássio em diferentes pHs.

#### 4.2.2 Efeito do pH

Os testes de adsorção de cromo em diferentes pHs foram bastante significativos, pois podemos determinar qual o pH ideal para que ocorra a remoção de cromo em meio aquoso pelo uso do NCMH, como mostrado na Figura 21. A maior remoção deste contaminante pelo NCMH *desdopado* ocorre em pH ácido, em especial no pH 2, para o qual um percentual de 27,1% foi obtido a partir de uma solução com concentração inicial de  $150 \text{ mg.L}^{-1}$ . À medida que o pH vai se tornando ácido, o polipirrol do revestimento externo do NCMH vai se dopando. Normalmente, em meio ácido o PPi é dopado com íons  $\text{Cl}^-$ , porém na solução ácida de dicromato de potássio este ânion é substituído pelos ânions  $\text{HCrO}_4^-$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , uma vez que estes oxianions têm potenciais de redução altos (1,35 eV e 1,33 eV, respectivamente), capazes de oxidar a cadeia de PPi. O pH 2 foi o mais adequado, pois nele existe uma maior quantidade de  $\text{HCrO}_4^-$  e uma pequena quantidade de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , o que possibilita uma troca iônica e também a redução do Cr (VI) para Cr (III); sendo assim, íons de Cr (III) são coordenados com os grupos nitrogenados e, posteriormente, uma pequena parcela é difundida para a interface entre o PPi e

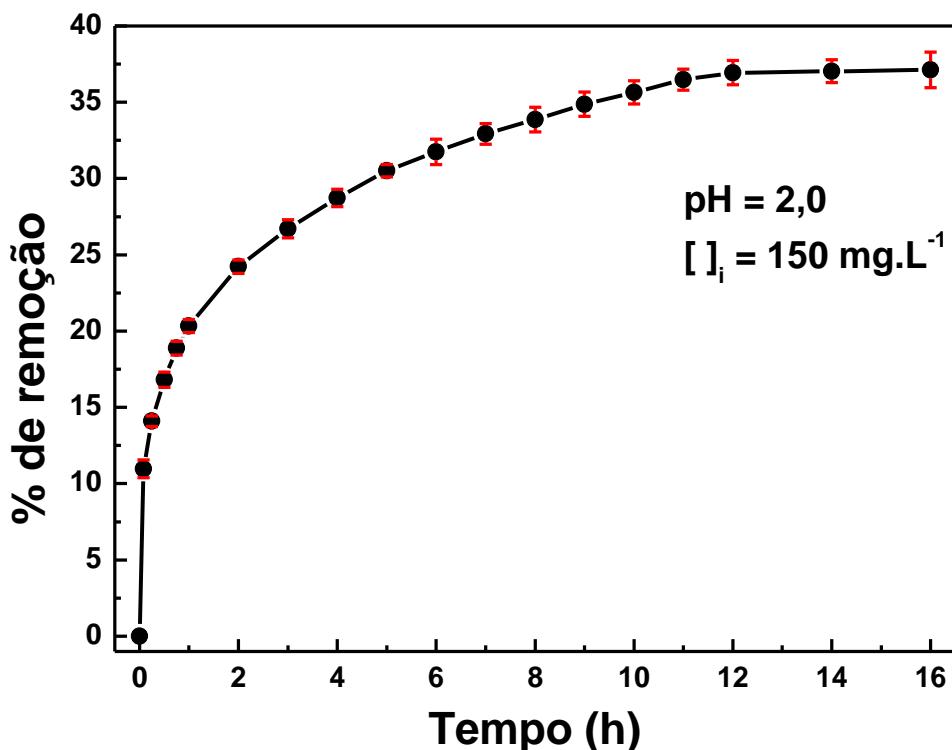
a quitosana. Em um pH básico, o NCMH se encontra totalmente *desdopado*, e o percentual de remoção é praticamente zero, o que se deve ao fato do óxiânião  $\text{CrO}_4^{2-}$ , presente em meio básico, ter um potencial de redução (-0,13 eV) insuficiente para oxidar as cadeias de polipirrol. Já para um pH neutro, onde uma pequena quantidade de  $\text{HCrO}_4^-$  está presente, um percentual de remoção de 2,15% foi obtido.



**Figura 21** – Efeito do pH na remoção de  $\text{Cr}^{6+}$ .

#### 4.2.3 Efeito do tempo de interação

A determinação do melhor tempo de interação entre o adsorvente e o adsorbato é importante para que se possa estimar quando ocorre o equilíbrio entre eles, correspondendo ao ponto em que o maior percentual de remoção é atingido. A partir dos dados da Figura 22 pode ser observado que 12 h são necessárias para que ocorra a saturação na adsorção, com um percentual de 37% de remoção do Cr (VI) a partir de uma solução de dicromato de potássio a  $150 \text{ mg.L}^{-1}$ . Muito embora esse tempo de equilíbrio seja relativamente alto, deve ser observado que em apenas 3h já é obtida uma remoção de Cr (VI) com  $q_t$  igual a  $200 \text{ mg.g}^{-1}$ , um patamar que é equivalente ou superior ao de outros materiais descritos na literatura (ver Tabela 11).



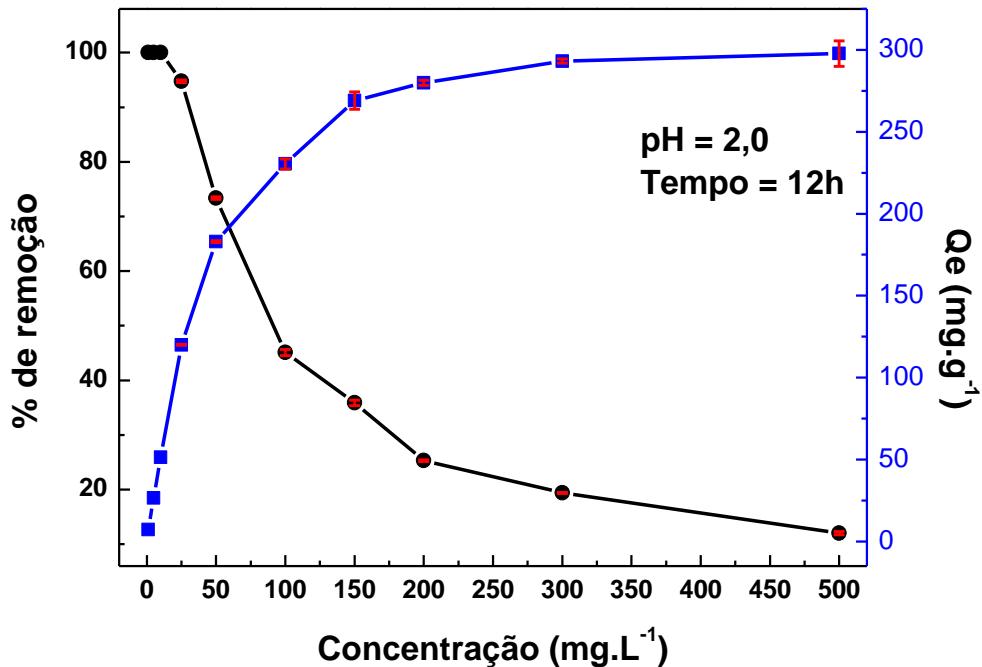
**Figura 22** – Efeito do tempo de interação do NCMH  $\gamma$ -Fe@Qui@PPi *versus* ao percentual de remoção de Cr(VI) em meio aquoso.

#### 4.2.4 Efeito da concentração inicial

A variação da concentração inicial de metal em solução é de extrema importância para que possa ser determinada a capacidade máxima de remoção ( $q_e$ ) de Cr(VI) em meio aquoso por grama do NCMH, que em nosso caso foi estimada como sendo de  $(297,8 \pm 2,8)$  mg.g<sup>-1</sup> para uma concentração igual 300 mg.L<sup>-1</sup>. Foi possível ainda verificar que em concentrações de Cr (VI) abaixo de 10 mg.L<sup>-1</sup> obteve-se uma remoção de 100%, e que para uma concentração igual a 25 mg.L<sup>-1</sup>, obteve-se  $(94,8 \pm 0,2)\%$  de remoção, como mostrado na Figura 23.

Podemos então concluir que uma diminuição do percentual de remoção ocorre com o aumento da concentração de Cr(VI), muito embora seja observado o aumento da quantidade em massa de Cr (VI) removido. Por exemplo, um percentual de 73,35% de Cr é removido para 2 mg do NCMH em 10 mL de solução de Cr a 50 mg.L<sup>-1</sup> (o que equivale a 0,37 mg de Cr), enquanto que ao adicionarmos a mesma quantidade do NCMH ao mesmo volume de solução com concentração inicial 500 mg.L<sup>-1</sup>, obteve-se 12,0% de remoção, o que equivale a 0,60 mg de Cr. Do ponto de vista termodinâmico, isso se dá pelo aumento da força motriz em concentrações mais altas, o que impulsiona uma maior transferência de massa de íons HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> da solução para a superfície do NCMH. Em outras palavras, a maior concentração de íons HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> na solução gera o aumento do número de colisões entre o adsorbato e o adsorvente, resultando assim em um aumento na capacidade máxima de remoção, ao ser atingido o

equilíbrio. Vale ressaltar que, ao aumentar excessivamente a concentração de íons  $\text{HCrO}_4^-$  na solução, o tempo para atingir o equilíbrio e saturar o NCMH torna-se menor.



**Figura 23** – Efeito da concentração inicial de Cr(VI) em meio aquoso *versus* o percentual de remoção e a capacidade de remoção ( $q_e$ ) do NCMH  $\gamma$ -Fe@Qui@PPi.

### 4.3 Aplicação dos modelos teóricos termodinâmicos e cinéticos.

#### 4.3.1 Isotermas de adsorção

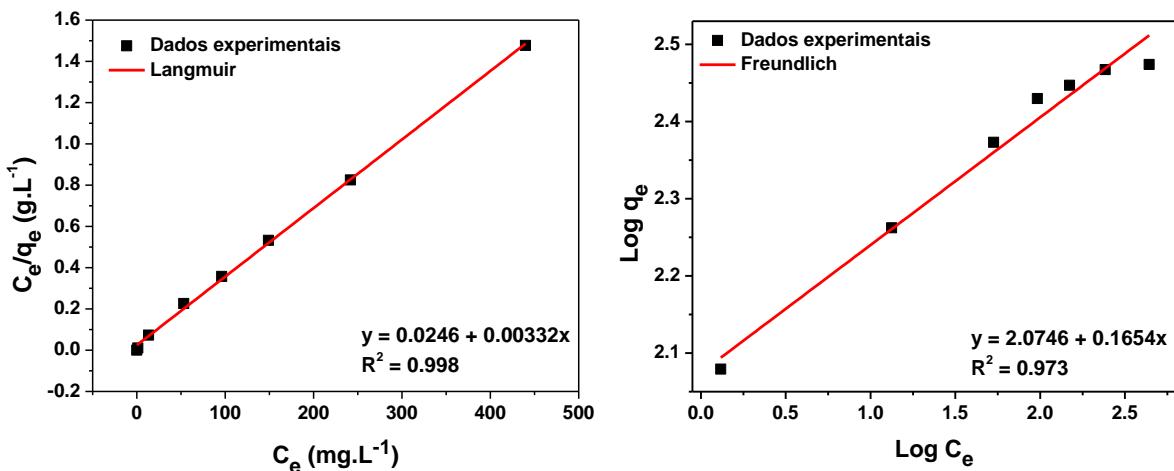
Os dados obtidos experimentalmente foram então inseridos nas equações linearizadas dos modelos de isotermas de Langmuir (Eq. 12) e de Freundlich (Eq. 13). Segundo o modelo de Langmuir, podemos escrever

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_m} + \frac{C_e}{q_m}, \quad \text{Eq. 19}$$

onde  $C_e$  é a concentração em equilíbrio de íons metálicos (após atingir a capacidade máxima de adsorção) ( $\text{mg.L}^{-1}$ );  $q_e$  é a quantidade (em mg) de íons metálicos adsorvidos por unidade de massa de adsorvente (g);  $K_L$  é a constante de Langmuir ( $\text{L.mg}^{-1}$ ), e  $q_m$  é a capacidade máxima de adsorção de metais pesados. As constantes  $K_L$  e  $q_m$  podem ser então calculadas a partir do gráfico da reta  $C_e/q_e$  vs  $C_e$  (Figura 24).

O ajuste dos dados experimentais à Equação 19 nos permitiu estimar  $q_m$ , a capacidade máxima de adsorção para a formação de uma monocamada à temperatura ambiente, como sendo

igual a 301,3 mg.g<sup>-1</sup> (ver Tabela 9). De acordo com esse modelo, a adsorção ocorre pela formação de uma monocamada do adsorbato na superfície externa do adsorvente [87, 88], admitindo-se ainda que isso se dê em adsorventes com sítios energicamente idênticos. Assim, durante o processo, cada molécula do adsorbato ocupa um determinado sítio, impedindo que qualquer outra interação possa ocorrer no mesmo sítio. Além disso, a capacidade de uma molécula ser adsorvida em um determinado sítio é independente da ocupação de sítios vizinhos, ou seja, não devem existir interações entre as moléculas adsorvidas.



**Figura 24** – Ajustes lineares dos dados experimentais aos modelos de isotermas de Langmuir (a) e Freundlich (b).

Os dados experimentais foram também ajustados à equação linearizada do modelo de Freundlich, na forma

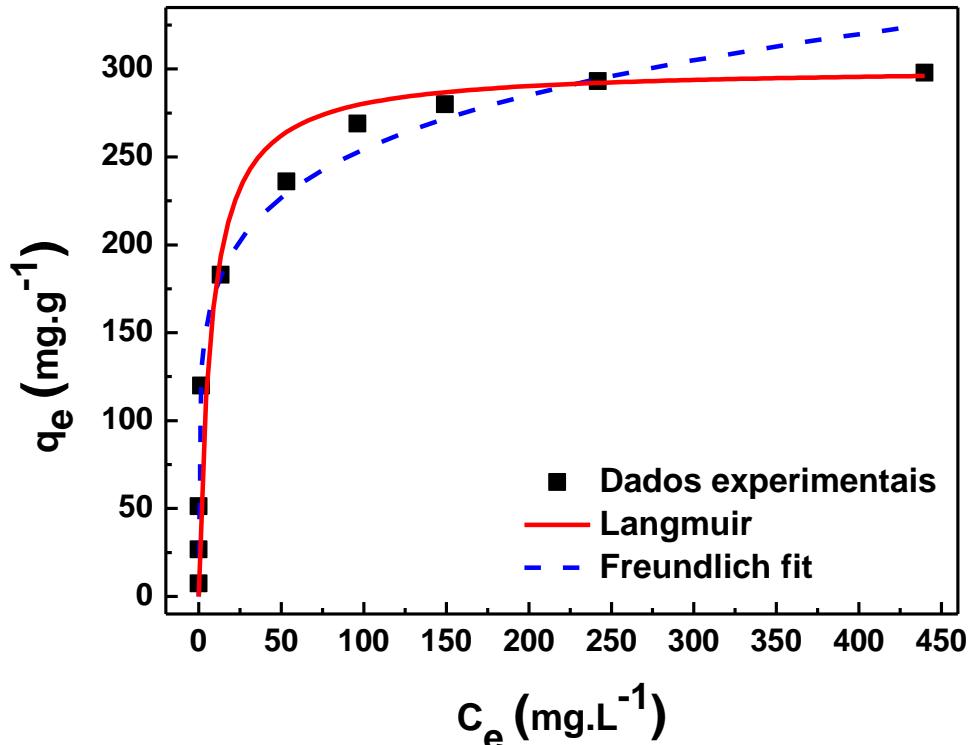
$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e, \quad \text{Eq. 20}$$

onde  $k_F$  e  $n$  são as constantes relacionadas com a capacidade (mg.g<sup>-1</sup>) e a intensidade de adsorção dos NCMs, respectivamente. Estes parâmetros,  $K_F$  e  $n$ , podem ser obtidos a partir do gráfico  $\log q_e$  vs  $\log C_e$ .

Ao comparamos os resultados, pudemos concluir que o modelo de Langmuir descreve melhor a remoção dos íons cromo pelo NCMH (Figura 25), um vez que obtivemos um coeficiente de correlação ( $R^2$ ) de 0,99 e um valor de  $q_m$  (Tabela 9) próximo do que fora determinado experimentalmente (Figura 23 – ). Já para o modelo de Freundlich, o coeficiente de correlação obtido foi 0,97 e o valor de  $q_m$ , relativamente, distante do determinado experimentalmente. Dessa maneira, pudemos concluir que a adsorção de Cr (VI) pelo NCMH ocorre pela formação de uma monocamada em sítios específicos.

**Tabela 9** – Parâmetros de isotermas de Langmuir e Freundlich para a adsorção de Cr (VI).

Langmuir			Freundlich		
$q_m$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R^2$	$K_F$ (mg/g)	$1/n$	$R^2$
301.2	0.135	0.998	118.7	6.05	0.973

**Figura 25** – Comparação entre os dados experimentais e teórico para isoterma de Langmuir e Freundlich.

#### 4.3.2 Cinética de adsorção

Os modelos de pseudo-primeira ordem [91], pseudo-segunda ordem [94, 109] e Morris Weber [92-94] têm sido bastante utilizados para descrever a cinética das reações químicas de adsorção em uma interface sólido/solução. Para cada um desses modelos, o processo de interação adsorvente/adsorvato pode ser descrito por uma equação linearizada, na forma de pseudo-primeira ordem

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 \cdot t, \quad \text{Eq. 21}$$

de pseudo-segunda ordem

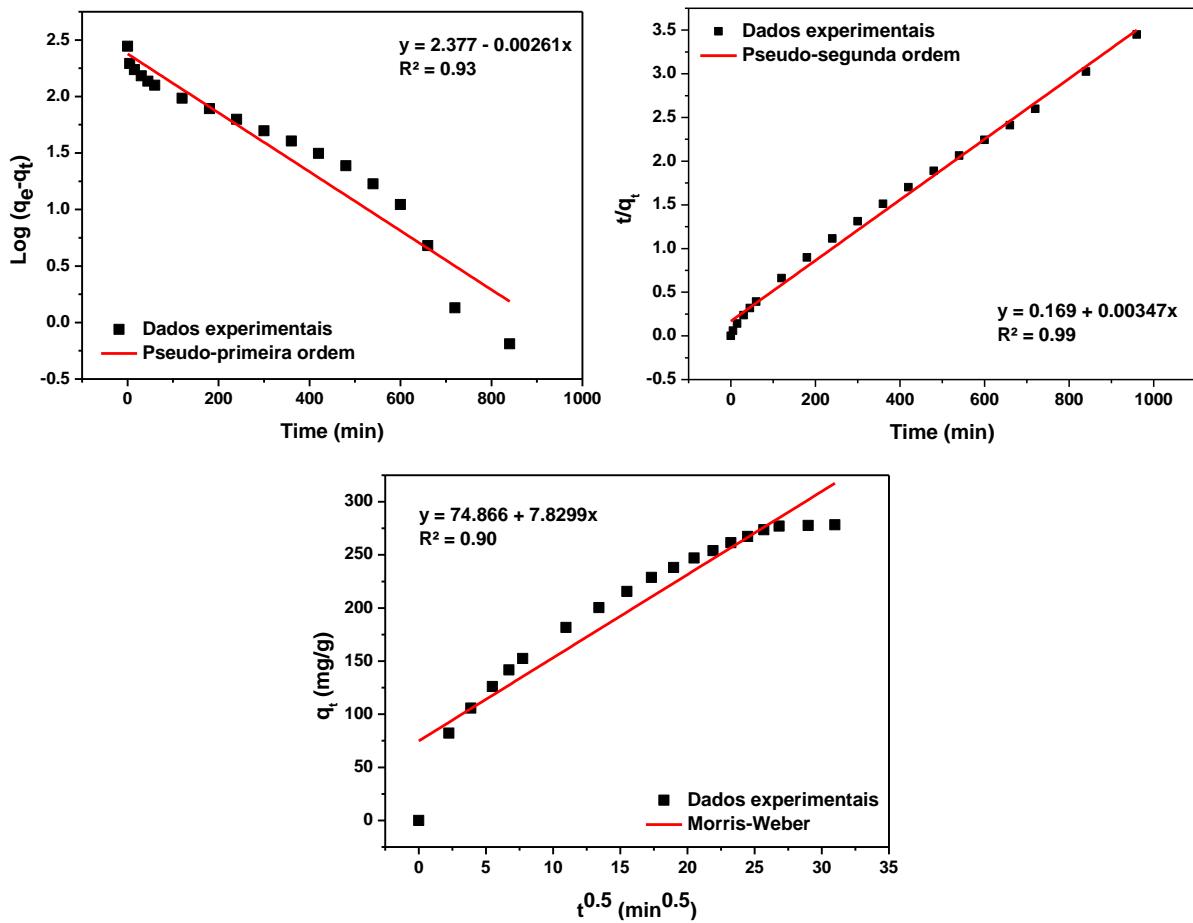
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 (q_e)^2} + \frac{t}{q_e},$$

Eq. 22

e de Morris-Weber,

$$q_t = K_{id} (t)^{0.5} + C, \quad \text{Eq. 23}$$

onde  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ),  $k_2$  ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) e  $k_{id}$  ( $\text{min}^{-1}$ ) são as constantes de adsorção de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e de difusão intrapartícula, respectivamente,  $q_e$  (em  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) é a quantidade do contaminante (no caso o Cr (VI)) adsorvido no equilíbrio e  $q_t$  é a quantidade do contaminante (no caso o Cr (VI)) adsorvido em um determinado tempo, em  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $t$  (min) é o tempo e  $C$  é uma constante de difusão intrapartícula. A validade de cada um desses modelos é tradicionalmente comparada pelo grau de linearidade obtida ao serem traçados os gráficos da variação de  $\ln(q_e - q_t)$ ,  $t/q_t$  e  $q_t$  como função do tempo  $t$  (Figura 26).



**Figura 26** – Ajustes lineares dos dados experimentais aos modelos cinéticos de pseudo-segunda ordem (a), pseudo-segunda ordem (b) e Morris-Weber (c).

A partir do ajuste dessas equações aos dados experimentais (Figura 26), pudemos então obter os valores das constantes dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Morris-Weber, o que nos permitiu concluir que o modelo de pseudo segunda ordem é aquele que melhor se ajusta aos dados experimentais, em termos dos valores das constantes cinéticas, da quantidade estimada de metal pesado adsorvido no equilíbrio ( $q_e$ ) e do coeficiente de correlação ( $R^2=0,99$ ).

**Tabela 10** – Parâmetros cinéticos para remoção de Cr (VI) utilizando o NCMH.

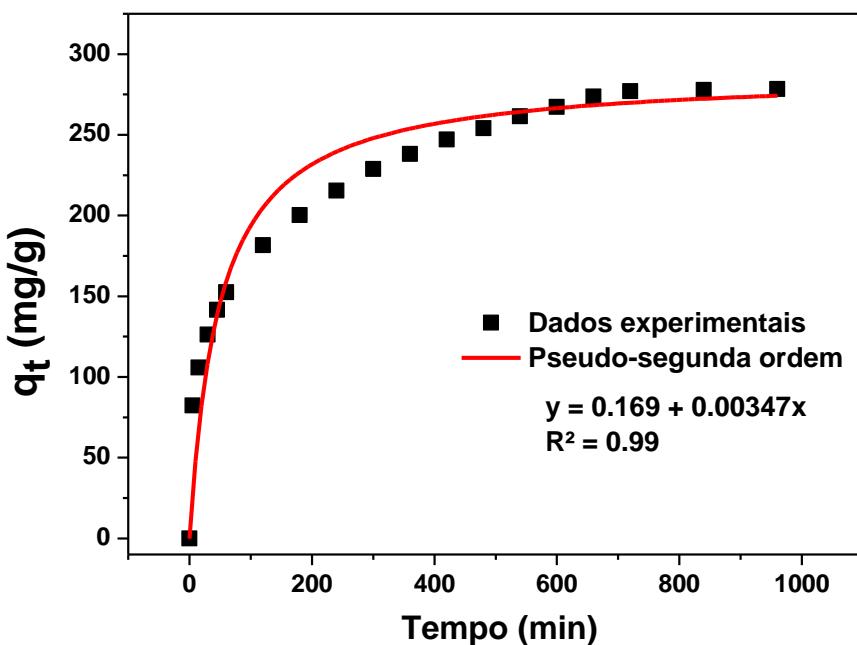
Pseudo-primeira-ordem				Pseudo-segunda-ordem				Morris-Weber	
$q_{e, exp}$ (mg/g)	$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	$q_{e, calc}$ (mg/g)	$R^2$	$K_2$ (g/mg min)	$q_{e, calc}$ (mg/g)	$h$ (mg/g min)	$R^2$	$K_{id}$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$
278,4	$6,0 \times 10^{-3}$	238,2	0,93	$7,12383 \times 10^{-8}$	288,2	0,005917	0,99	7,8299	0,90

Naturalmente,  $R^2$  não deve ser o único parâmetro a ser levado em consideração para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Assim, calculamos também os valores teóricos das quantidades de metal adsorvido,  $q_{t(\text{teórico})}$  para cada instante de tempo. Os valores de  $q_{t(\text{teórico})}$  foram obtidos ao substituir os valores das constantes cinéticas,  $K_1$  para pseudo-primeira ordem e  $K_2$  para pseudo-segunda ordem (Eq 24 e 25, respectivamente), além dos valores de  $q_e$  no equilíbrio.

$$q_{t(\text{teórico})} = q_e (1 - e^{(K_1 t)}) \quad \text{Eq. 24}$$

$$q_{t(\text{teórico})} = (k_2 \cdot q_e^2 \cdot t) / (1 + k_2 \cdot q_e \cdot t) \quad \text{Eq. 25}$$

Na Figura 27, é mostrada a confrontação dos dados experimentais,  $q_{t(\text{experimental})}$ , e teóricos,  $q_{t(\text{teórico})}$  versus o tempo (t), referente ao modelo de pseudo-segunda ordem, que permitiu o melhor ajuste para a adsorção de Cr (VI),.



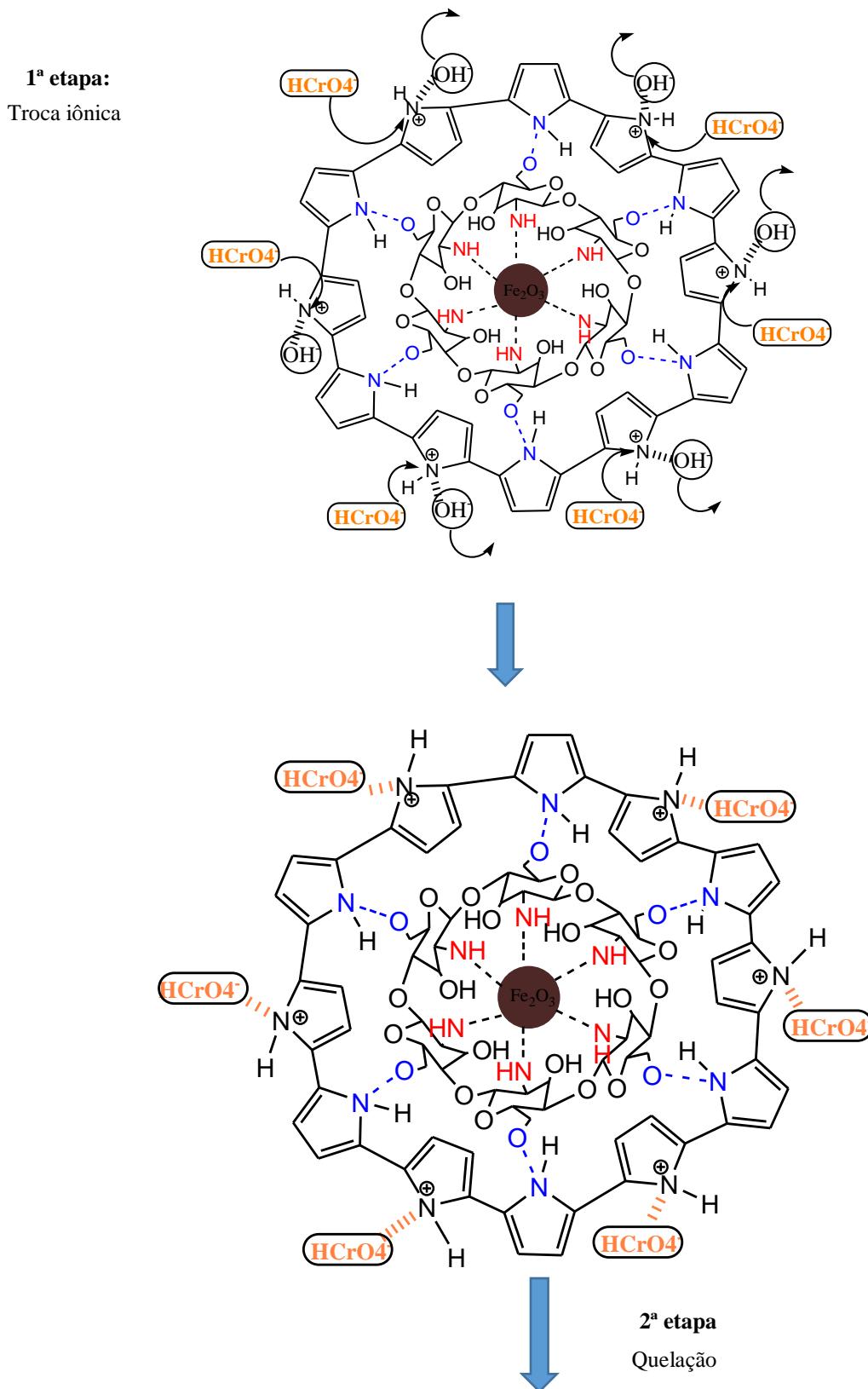
**Figura 27** – Confrontação dos dados experimental e teórico para o modelo cinético de adsorção, pseudo-segunda ordem.

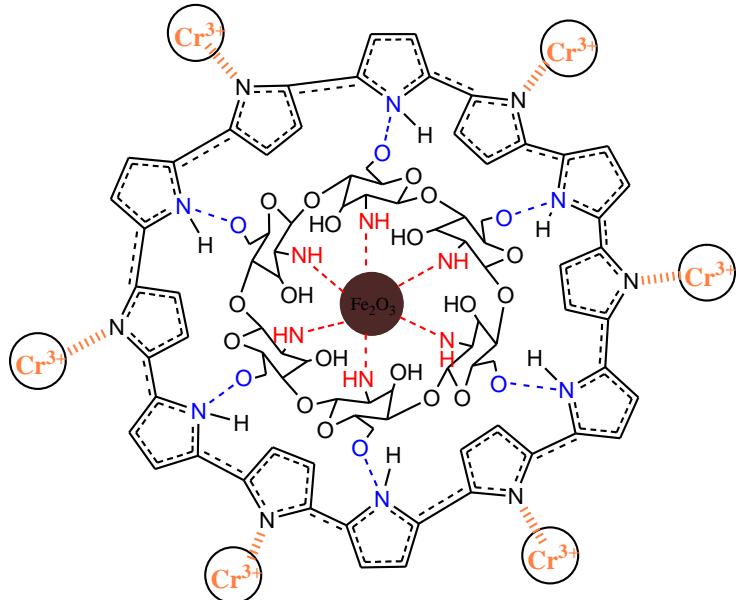
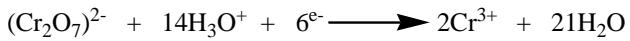
Analizando-se a Figura 27, é possível verificar que os dados experimentais obtidos ajustam-se melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem, o que foi confirmado pela proximidade observada entre a curva experimental e a curva teórica correspondente. Isto sugere que as etapas limitantes dos processos de adsorção são controladas pela quimissorção ou adsorção química, no caso, em dois sítios ativos, nos quais a adsorção ocorre na superfície do material, com pouca ou nenhuma difusão.

#### 4.4 Mecanismos de adsorção

Como previsto pelo modelo de Langmuir, a adsorção de Cr (VI) pelo NCMH se dá pela adsorção superficial em sítios específicos, formando uma monocamada. Inicialmente, essa monocamada é formada pela troca de íons OH<sup>-</sup>, presos ao grupo amino do PPi no processo de *desdopagem* (Figura 4), por íons Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> e HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> presentes na solução de dicromato de potássio a pH 2. Estas espécies de Cr (VI), Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> e HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>, que possuem alto potencial redox (agente oxidante forte), oxidam a cadeia de PPi. O ganho de elétrons por parte dos oxiâniions ao oxidar o PPi proporciona a redução do Cr (VI) para Cr (III). Posteriormente, os íons de Cr (III) se coordenam com os grupos aminos do PPi, resultando em um complexo quelante com o PPi, como mostrado na Figura 28 [16, 26, 98]. Ainda assim, dois sítios ativos são previstos pelo modelo de pseudo-segunda ordem. O primeiro sítio ativo é o grupo amino do PPi, onde ocorre a etapa de troca iônica e de oxirredução, ou seja, a troca de íons HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> e Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> pelas

hidroxilas, proporcionando a quelação de Cr (III) nos grupos amino. Já o segundo sítio ativo diz respeito à pequena difusão de íons Cr (III) para a interface entre a quitosana e o PPi, em seguida à etapa de quelação.





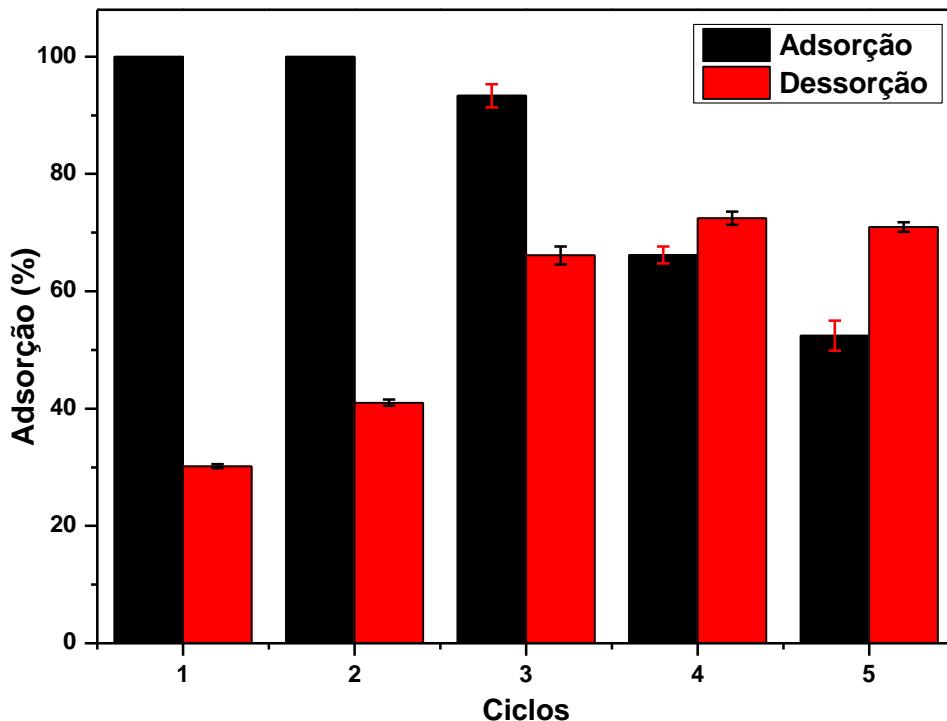
**Figura 28** – Mecanismo proposto para a adsorção.

#### 4.4 Reutilização

Para melhor avaliar as potencialidades do nanocompósito híbrido por nós obtido para a remoção de íons de cromo, realizamos experimentos de adsorção e dessorção após a situação de equilíbrio ser atingida (isto é, após 12h de interação), de modo a examinar a possibilidade de reutilização do NCMH. Verificamos então que após um tratamento com NaOH (1M), em apenas 1h de dessorção ocorre a saída dos oxiâniões de Cr (VI) da superfície do adsorvente, como resultado da competição entre os âniões, ou seja, os íons hidroxilas presentes na solução alcalina fornecem elétrons à cadeia do polipirrol, reduzindo-a assim para uma cadeia neutra (desdopada), em um processo semelhante ao mecanismo de desdopagem do PPi (Figura 4). Dessa forma, como esperado, a reutilização do nanocompósito sintetizado se faz possível, possivelmente por conta do fato de que a maior parte dos íons de cromo adsorvidos estarem dispostos na superfície do adsorvente, como sugerido pelo modelo de Langmuir para as isotermas de adsorção (Figura 25).

Na Figura 29 é mostrado que o NCMH pode ser reutilizado por ao menos cinco ciclos consecutivos, com 100% de aproveitamento nos 2 primeiros ciclos e com a taxa de dessorção aumentada de 30,2% para 40,0%. A partir do 3º ciclo, ocorre uma pequena diminuição no percentual de adsorção (93,4%), com a quantidade dessorvida sendo aumentada para 66,1%. Finalmente, no quarto e quinto ciclos a queda na adsorção se torna um pouco mais acentuada (66,2% e 52,4% respectivamente), um fato que se deve à acumulação de Cr (III) na estrutura

do NCMH; com isso, ocorre a saturação da dessorção em um patamar de  $(71,7 \pm 3,5)\%$ , o que corresponde a um percentual de dessorção muito superior ao de outros materiais discutidos na literatura ao serem usados para a remoção de cromo [26, 28].



**Figura 29** – Ciclos de adsorção/dessorção de Cr (VI) pelo NCMH.

#### 4.5 Comparação com outros adsorventes

Em comparação com outros materiais adsorventes reportados na literatura, o NCMH  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Qui@PPI}$  se destaca por diversas razões (Tabela 11). Primeiramente, ênfase especial deve ser dada para a propriedade magnética do nanocompósito obtido, pois ela facilita a recuperação do material após a interação com os contaminantes em meio aquoso, permitindo sua fácil remoção pela aplicação de um campo magnético, sem que haja necessidade de um processo extra de filtração, por exemplo. Em segundo, a síntese para obtenção do NCMH é de baixo custo e bastante simples. E com relação à adsorção de Cr (VI) por outros materiais magnéticos discutidos na literatura (Tabela 11), o NCMH apresenta uma excelente vantagem quanto à capacidade de adsorção. Apesar de possuir um  $q_e$  ligeiramente inferior e demandar um maior tempo para o equilíbrio, quando comparado com partículas magnéticas revestidas com grafeno e polipirrol [110] o NCMH leva vantagem no baixo custo e simplicidade do processo de síntese. O NCMH destaca-se também no processo de reutilização, pois pode ser reutilizado por cinco ciclos consecutivos de adsorção/dessorção, apresentando taxas de dessorção maiores

do que outros materiais existentes na literatura, como Fe@PPi e Fe@PANI [26]. Ele também apresenta maior eficiência na remoção de Cr (VI) em comparação a nanopartículas magnéticas de óxido de ferro, quitosana, carvão ativado, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Qui, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@PPi, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@PANI, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Glicina@PPi, fibras de poliestireno-PANI, dentre outros materiais [16, 17, 23, 24, 26]. Por fim, ao melhor de nosso conhecimento, nenhum trabalho prévio foi publicado onde o NCMH Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@Qui@PPi é utilizado para a remoção de Cr (VI).

**Tabela 11** – Comparação entre materiais adsorventes existentes na literatura em relação ao NCMH Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@Qui@PPi para a remoção de Cr (VI).

Tecnologia	Material	pH	Tempo	[ ] do adsorvente	[ ] inicial de Cr (mg/L)	Q <sub>e</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	Ref.
Adsorção	Quitina/PPi	4,8	1h	100 mg/50 mL	50,0	35,22	[111]
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @Glicina@PPi	2,0	24h	100 mg/50mL	200,0	238,0	[112]
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /grafeno@polipirrol	2,0	1h e 30 min	8,0 mg/50mL	100,0	348,4	[110]
	PPi-TiP	2,0	19 min	200 mg/20mL	200,0	31,6	[113]
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PPi/AgCl	2,0	5 min	200 mg/20mL	1000,0	99,74	[114]
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @PPi e Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @PANI	2,0	15 min e 35 min	2,0 mg/10mL	100,0	209,0 e 196,0	[26]
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @Qui@PPi	2,0	12h	2,0 mg/10mL	150,0	300,0	Este trabalho

#### 4.6. Teste de remoção de outros contaminantes

O NCMH Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@Qui@PPi possui afinidade especial por ânions ou espécies bastante oxidativas, como íons de Cr (VI) na forma de Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> e HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>, e Mn (VII) na forma de manganato (MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>). Em uma investigação prévia, estudamos a adsorção de outros contaminantes pelo NCMH, como a remoção de Mn (VII) e Cd (II), quando uma remoção significativa de ambos foi observada. Em 3 h de interação entre o NCMH e soluções dos metais Mn (VII) e Cd (II) com concentração de 100 mg.L<sup>-1</sup>, obteve-se um q<sub>e</sub> de 158 e 48,9 mg.g<sup>-1</sup>, respectivamente. Estudamos ainda a capacidade de remoção do NCM Fe@Qui para a remoção de Cr (VI) e Mn (VII) em concentrações de 100 mg.L<sup>-1</sup>, obtendo em 3 h de interação um q<sub>e</sub> igual a 57,0 e 15,0 mg.g<sup>-1</sup>, respectivamente. Vale ressaltar que os valores apresentados para a remoção de Mn (VII) e Cd (II) podem ser otimizadas, variando as condições de tempo, temperatura, concentração e pH.

## 5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho realizamos a síntese e caracterização dos nanocompósitos magnéticos Fe@Qui (NCM) e Fe@Qui@PPi (NCMH). O NCM foi sintetizado por co-precipitação química e o NCMH por polimerização *in situ*. Através da microscopia eletrônica de varredura, observamos que ambos os nanocompósitos apresentam uma morfologia esférica, sendo que um aumento no tamanho médio das nanopartículas foi observado com o crescimento de polipirrol na superfície do NCM Fe@Qui de  $(24,7 \pm 6)$  nm para  $(34,1 \pm 7)$  nm, sendo equivalente ao resultado de DLS  $(36,6 \pm 15)$  nm. Análises termogravimétricas, que podem nos dar informações quanto à degradação, nos revelaram que o material apresenta boa uma resistência até a temperatura de  $120^{\circ}\text{C}$ , sendo que a partir daí se inicia a degradação. O NCMH apresenta um diferencial em termos de remoção de contaminantes em meios aquosos, devido a sua propriedade magnética. Possui excelente remoção de Cr (VI) a baixas concentrações, com 100% de remoção para concentrações de Cr (VI) abaixo de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ , mantendo-se acima de 70 % de remoção em concentrações de Cr (VI) a  $50 \text{ mg.L}^{-1}$ . A remoção de Cr (VI) ocorre por adsorção química, formando monocamada (Langmuir) e envolvendo dois sítios ativos (pseudo segunda ordem). Possui ótima capacidade máxima de adsorção ( $q_e$ ), com  $300 \text{ mg.g}^{-1}$  no equilíbrio, além de uma ótima taxa de adsorção/dessorção, podendo ser utilizado por 5 ciclos consecutivos, mantendo 100% de eficácia nos dois primeiros ciclos e 72% de dessorção no 4º ciclo. De um modo geral, o nanocompósito sintetizado mostra-se superior a diversos outros materiais existentes na literatura para a remoção de Cr (VI), podendo ainda ser útil na remoção de outros contaminantes, aparecendo como bastante promissor para uso na remoção de contaminantes com cargas negativas e/ou com alto potencial de oxidação. Portanto este material sintetizado será aplicado para a remoção de Mn (VII), Cd (II), corantes e agrotóxicos.

## REFERÊNCIAS

1. SPIRO, T. G. and STIGLIANI, W. M., *Química ambiental*. 2009: Pearson Prentice-Hall.
2. GUEDES, J. A. Poluição de rios em áreas urbanas. *Ateliê Geográfico*. **5**(2): p. 212-226.
3. SULYMAN, M., NAMIESNIK, J., and GIERAK, A. Low-cost Adsorbents Derived from Agricultural By-products/Wastes for Enhancing Contaminant Uptakes from Wastewater: A Review. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2017. **26**(2).
4. VIRGA, R. H. P., GERALDO, L. P., and SANTOS, F. H. D. Assessment of heavy metal contamination in blue crab specimens. *Food Science and Technology (Campinas)*, 2007. **27**(4): p. 779-785.
5. KEHRIG, H. A., MALM, O., PALERMO, E. F., SEIXAS, T. G., BAÊTA, A. P., and MOREIRA, I. Bioconcentration and biomagnification of methylmercury in Guanabara Bay, Rio de Janeiro. *Química Nova*, 2011. **34**(3): p. 377-384.
6. BOWLES, K. C., APTE, S. C., MAHER, W. A., KWEI, M., and SMITH, R. Bioaccumulation and biomagnification of mercury in lake Murray, Papua New Guinea. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 2001. **58**(5): p. 888-897.
7. TRINDADE, W. M., HORN, A. H., and RIBEIRO, E. V. Concentrações de metais pesados em sedimentos do rio São Francisco entre Três Marias e Pirapora-MG: geoquímica e classificação de risco ambiental. *Revista Geonomos*, 2012. **20**(1).
8. YANG, D., ZHAO, K., SUAREZ, F., PACQUETTE, L., and SCHMITZ, D. Heavy Metal Contamination. *Food Safety in China: Science, Technology, Management and Regulation*, 2017. p. 237-251.
9. KORKMAZ, C., AY, Ö., ÇOLAKFAKIOĞLU, C., CICIK, B., and ERDEM, C. Heavy metal levels in muscle tissues of *Solea solea*, *Mullus barbatus*, and *Sardina pilchardus* marketed for consumption in Mersin, Turkey. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2017. **228**(8): p. 315.
10. PASCALICCHIO, Á. A. E., *Contaminação por metais pesados*. 2002: Annablume Editora.
11. BRASIL, C. Resolução. 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Brasília, 2005.
12. Chromium in drinking-water Organização mundial da saúde (OMS), 2003. p. 334-335.
13. Toxicological review of hexavalent chromium. Agencia de proteção ambiental (US EPA ) EPA/635/R-10/004A, 2010.
14. FU, F. and WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of environmental management*, 2011. **92**(3): p. 407-418.

15. SHARMA, S. K., PETRUSEVSKI, B., and AMY, G. Chromium removal from water: a review. *Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA*, 2008. **57**(8): p. 541-553.
16. MAHMUD, H. N. M. E., HUQ, A. O., and BINTI YAHYA, R. The removal of heavy metal ions from wastewater/aqueous solution using polypyrrole-based adsorbents: a review. *Rsc Advances*, 2016. **6**(18): p. 14778-14791.
17. ALCARAZ-ESPINOZA, J. J., CHÁVEZ-GUAJARDO, A. E., MEDINA-LLAMAS, J. C., ANDRADE, C. S. A., and DE MELO, C. P. Hierarchical composite polyaniline-(electrospun polystyrene) fibers applied to heavy metal remediation. *ACS applied materials & interfaces*, 2015. **7**(13): p. 7231-7240.
18. BABEL, S. and KURNIAWAN, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 2003. **97**(1): p. 219-243.
19. HUANG, C. P. and WU, M. H. The removal of chromium(VI) from dilute aqueous solution by activated carbon. *Water Research*, 1977. **11**(8): p. 673-679.
20. SAKULTHAEW, C., CHOKEJAROENRAT, C., POAPOLATHEP, A., SATAPANAJARU, T., and POAPOLATHEP, S. Hexavalent chromium adsorption from aqueous solution using carbon nano-onions (CNOs). *Chemosphere*, 2017. **184**(Supplement C): p. 1168-1174.
21. BODDU, V. M., ABBURI, K., TALBOTT, J. L., and SMITH, E. D. Removal of hexavalent chromium from wastewater using a new composite chitosan biosorbent. *Environmental science & technology*, 2003. **37**(19): p. 4449-4456.
22. JUNG, C., HEO, J., HAN, J., HER, N., LEE, S.-J., OH, J., RYU, J., and YOON, Y. Hexavalent chromium removal by various adsorbents: Powdered activated carbon, chitosan, and single/multi-walled carbon nanotubes. *Separation and Purification Technology*, 2013. **106**(Supplement C): p. 63-71.
23. LIU, Y., WU, S.-H., HUA, C., and HAN, X. Effect of synergistic sorption of Cr(VI) and Mn(II) in aqueous solution using magnetic nanoparticles. *Desalination and Water Treatment*, 2014. **52**(22-24): p. 4183-4189.
24. LU, J., XU, K., YANG, J., HAO, Y., and CHENG, F. Nano iron oxide impregnated in chitosan bead as a highly efficient sorbent for Cr(VI) removal from water. *Carbohydrate Polymers*, 2017. **173**(Supplement C): p. 28-36.
25. PU, S., MA, H., ZINCHENKO, A., and CHU, W. Novel highly porous magnetic hydrogel beads composed of chitosan and sodium citrate: an effective adsorbent for the removal of heavy metals from aqueous solutions. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017. p. 1-11.
26. CHÁVEZ-GUAJARDO, A. E., MEDINA-LLAMAS, J. C., MAQUEIRA, L., ANDRADE, C. A. S., ALVES, K. G. B., and DE MELO, C. P. Efficient removal of Cr (VI) and Cu (II) ions from aqueous media by use of polypyrrole/maghemite and

- polyaniline/maghemit magnetic nanocomposites. Chemical Engineering Journal, 2015. **281**(Supplement C): p. 826-836.
27. WANG, J., LUO, C., QI, G., PAN, K., and CAO, B. Mechanism study of selective heavy metal ion removal with polypyrrole-functionalized polyacrylonitrile nanofiber mats. Applied Surface Science, 2014. **316**: p. 245-250.
  28. BHAUMIK, M., MAITY, A., SRINIVASU, V., and ONYANGO, M. S. Enhanced removal of Cr (VI) from aqueous solution using polypyrrole/Fe 3 O 4 magnetic nanocomposite. Journal of hazardous materials, 2011. **190**(1): p. 381-390.
  29. TOUMEY, C. P. Reading Feynman into nanotechnology: A text for a new science. Techné: Research in Philosophy and Technology, 2008. **12**(3): p. 133-168.
  30. KAUR, A. and GUPTA, U. A review on applications of nanoparticles for the preconcentration of environmental pollutants. Journal of Materials Chemistry, 2009. **19**(44): p. 8279-8289.
  31. CHATTERJEE, J., HAIK, Y., and CHEN, C.-J. Size dependent magnetic properties of iron oxide nanoparticles. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2003. **257**(1): p. 113-118.
  32. ABDULWAHAB, K., MALIK, M. A., O'BRIEN, P., GOVENDER, K., MURYN, C. A., TIMCO, G. A., TUNA, F., and WINPENNY, R. E. Synthesis of monodispersed magnetite nanoparticles from iron pivalate clusters. Dalton Transactions, 2013. **42**(1): p. 196-206.
  33. MIRANDA, E. E. D. Animais interiores: os voadores. São Paulo, 2003.
  34. CORNELL, R. M. and SCHWERTMANN, U., *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*. 2003: John Wiley & Sons.
  35. RAHMAN, M. M., KHAN, S. B., JAMAL, A., FAISAL, M., and AISIRI, A. M., *Iron oxide nanoparticles*, in *Nanomaterials*. 2011, InTech.
  36. RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, B., VEREDA, F., DE VICENTE, J., and HIDALGO-ÁLVAREZ, R. Rough and hollow spherical magnetite microparticles: revealing the morphology, internal structure, and growth mechanism. The Journal of Physical Chemistry C, 2013. **117**(10): p. 5397-5406.
  37. DING, J., LIU, X., WANG, J., and SHI, Y. Ultrafine ferrite particles prepared by coprecipitation/mechanical milling. Materials Letters, 2000. **44**(1): p. 19-22.
  38. ISLAM, M. S., KUSUMOTO, Y., KURAWAKI, J., ABDULLA-AL-MAMUN, M., and MANAKA, H. A comparative study on heat dissipation, morphological and magnetic properties of hyperthermia suitable nanoparticles prepared by co-precipitation and hydrothermal methods. Bulletin of Materials Science, 2012. **35**(7): p. 1047-1053.
  39. VESTAL, C. R. and ZHANG, Z. J. Magnetic spinel ferrite nanoparticles from microemulsions. International journal of nanotechnology, 2004. **1**(1-2): p. 240-263.

40. BENSEBAA, F., ZAVALICHE, F., L'ECUYER, P., COCHRANE, R., and VERES, T. Microwave synthesis and characterization of Co-ferrite nanoparticles. *Journal of colloid and interface science*, 2004. **277**(1): p. 104-110.
41. SEIP, C. T., CARPENTER, E. E., O'CONNOR, C. J., JOHN, V. T., and LI, S. Magnetic properties of a series of ferrite nanoparticles synthesized in reverse micelles. *IEEE transactions on magnetics*, 1998. **34**(4): p. 1111-1113.
42. LEE, Y., LEE, J., BAE, C. J., PARK, J. G., NOH, H. J., PARK, J. H., and HYEON, T. Large-scale synthesis of uniform and crystalline magnetite nanoparticles using reverse micelles as nanoreactors under reflux conditions. *Advanced functional materials*, 2005. **15**(3): p. 503-509.
43. CARVALHO, D. G. and FIGUEIREDO, A. B.-H. D. S. Synthesis and characterization of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles using the sol-gel/combustion and homogeneous combustion method. *Matéria (Rio de Janeiro)*, 2013. **18**(2): p. 1323-1328.
44. SUTKA, A. and MEZINSKIS, G. Sol-gel auto-combustion synthesis of spinel-type ferrite nanomaterials. *Frontiers of Materials Science*, 2012. **6**(2): p. 128-141.
45. KASAPOGLU, N., BIRSÖZ, B., BAYKAL, A., KÖSEOGLU, Y., and TOPRAK, M. Synthesis and magnetic properties of octahedral ferrite Ni $\chi$ Co<sub>1- $\chi$</sub> Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals. *Open Chemistry*, 2007. **5**(2): p. 570-580.
46. LAURENT, S., FORGE, D., PORT, M., ROCH, A., ROBIC, C., VANDER ELST, L., and MULLER, R. N. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. *Chemical reviews*, 2008. **108**(6): p. 2064-2110.
47. TARTAJ, P., GONZÁLEZ-CARREÑO, T., and SERNA, C. J. From hollow to dense spheres: control of dipolar interactions by tailoring the architecture in colloidal aggregates of superparamagnetic iron oxide nanocrystals. *Advanced Materials*, 2004. **16**(6): p. 529-533.
48. CALLISTER, W., *Ciência E Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 2000: Grupo Gen-LTC.
49. SHACKELFORD, J. F. Introdução à ciência dos materiais para engenheiros. Tradução) São Paulo: Pearson Prentice Hall, 6<sup>a</sup> edição, 2008.
50. FAEZ, R., REIS, C., FREITAS, P. D., KOSIMA, O. K., RUGGERI, G., and DE PAOLI, M.-A. Polímeros condutores. *Química nova na escola*, 2000. **11**(1): p. 13-18.
51. ATKINS, P. W. and JONES, L., *Princípios de Química-: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente*. 2009: Bookman Editora.
52. BRITO, G., AGRAWAL, P., ARAÚJO, E., and MÉLO, T. Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 2011. **6**(2): p. 127-139.

53. AZEVEDO, V., CHAVES, S., BEZERRA, D., LIA FOOK, M., and COSTA, A. Quitina e quitosana: aplicações como biomateriais. *Revista eletrônica de Materiais e processos*, 2007. **2**(3): p. 27-34.
54. DANTAS, M. J. L., FIDÉLIS, T. B., CARRODEGUAS, R. G., and FOOK, M. V. L. Obtenção e caracterização de esferas de quitosana/hidroxiapatita gerada in situ. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 2016. **11**(1).
55. ELIEH-ALI-KOMI, D. and HAMBLIN, M. R. Chitin and chitosan: production and application of versatile biomedical nanomaterials. *International journal of advanced research*, 2016. **4**(3): p. 411.
56. ZOU, P., YANG, X., WANG, J., LI, Y., YU, H., ZHANG, Y., and LIU, G. Advances in characterisation and biological activities of chitosan and chitosan oligosaccharides. *Food chemistry*, 2016. **190**: p. 1174-1181.
57. NGO, D.-H., VO, T.-S., NGO, D.-N., KANG, K.-H., JE, J.-Y., PHAM, H. N.-D., BYUN, H.-G., and KIM, S.-K. Biological effects of chitosan and its derivatives. *Food Hydrocolloids*, 2015. **51**: p. 200-216.
58. SHIRAKAWA, H., LOUIS, E. J., MACDIARMID, A. G., CHIANG, C. K., and HEEGER, A. J. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene,(CH) x. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1977.(16): p. 578-580.
59. SHIRAKAWA, H. The discovery of polyacetylene film: the dawning of an era of conducting polymers (Nobel lecture). *Angewandte Chemie International Edition*, 2001. **40**(14): p. 2574-2580.
60. SKOTHEIM, T. A. and REYNOLDS, J., *Handbook of Conducting Polymers, 2 Volume Set*. 2007: CRC press.
61. STIRKE, A., APETREI, R.-M., KIRSNYTE, M., DEDELAITE, L., BONDARENKA, V., JASULAITIENE, V., PUCETAITE, M., SELSKIS, A., CARAC, G., and BAHRIM, G. Synthesis of polypyrrole microspheres by *Streptomyces* spp. *Polymer*, 2016. **84**: p. 99-106.
62. CHEN, X., YU, N., ZHANG, L., LIU, Z., WANG, Z., and CHEN, Z. Synthesis of polypyrrole nanoparticles for constructing full-polymer UV/NIR-shielding film. *RSC Advances*, 2015. **5**(117): p. 96888-96895.
63. SUD, D., MAHAJAN, G., and KAUR, M. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions—A review. *Bioresource technology*, 2008. **99**(14): p. 6017-6027.
64. SONG, B., ZENG, G., GONG, J., LIANG, J., XU, P., LIU, Z., ZHANG, Y., ZHANG, C., CHENG, M., and LIU, Y. Evaluation methods for assessing effectiveness of in situ remediation of soil and sediment contaminated with organic pollutants and heavy metals. *Environment International*, 2017. **105**: p. 43-55.

65. FELIPPE, M. F., JUNIOR, A. P. M., MENDES, L. C., CARNEIRO, P. S., and GONTIJO, B. M. Conexões geo-históricas e contemporâneas entre ocupação territorial, degradação ambiental e rarefação hídrica na Bacia do Rio Doce. *Revista Geografias*, 2016. p. 203-222.
66. CARDOSO, A. T. and COELHO FILHO, J. A. P. Produção de sedimento em suspensão na bacia hidrográfica do Alto Guaporé, município de Pontes e Lacerda–MT Suspended sediment yield at upper Guaporé River basin, Central-West Brazil. *AMBIÊNCIA*, 2017. **13**(1): p. 221-234.
67. DE OLIVEIRA, M. R. Investigações da contaminação por metais pesados da água e do sedimento de corrente nas margens do Rio São Francisco e Tributários, a jusante da represa da CEMIG, no município de Três Marias, Minas Gerais. 2007.
68. BAIRD, C., *Química Ambiental*, tradução: *Rocio, MAL; Carrera, LC M.* 2002, Bookman: Porto Alegre.
69. AZEVEDO, F. and LIMA, I. Toxicocinética. AZEVEDO, FA & CHASIN. AAM–As bases toxicológicas da ecotoxicologia. 1<sup>a</sup> ed. São Carlos: Rima Editora e InterTox, 2003. p. 27-91.
70. THAKARE, S., MANKAR, M. A., and PURI, M. V. REMOVAL OF CHROMIUM FROM AQUEOUS SOLUTION BY USING DIFFERENT METHODOLOGIES. 2017.
71. CASTRO, S., *Efeitos de metais pesados presentes na água sobre a estrutura das comunidades bentônicas do Alto Rio das Velhas, MG.* 2006, Dissertation, Universidade Federal de Minas Gerais.
72. MORAES, D. S. D. L. and JORDÃO, B. Q. Degradação de recursos hídricos e seus efeitos sobre a saúde humana. 2002.
73. DE MATOS CANO, T. Efeitos deletérios e teratogênicos da exposição ao mercúrio-revisão da literatura. *Revista de Medicina e Saúde de Brasília*, 2014. **3**(3).
74. TCHOUNWOU, P. B., YEDJOU, C. G., PATLOLLA, A. K., and SUTTON, D. J., *Heavy metal toxicity and the environment*, in *Molecular, clinical and environmental toxicology*. 2012, Springer. p. 133-164.
75. FACHIN, S. J. D. S., HUBER, F., SHIRAIWA, S., BORGES, W. R., and MIGLIORINI, R. B. Aplicação de métodos geofísicos para identificar áreas contaminadas por resíduos de um curtume. *Revista Brasileira de Geofísica*, 2006. **24**(1): p. 129-138.
76. SANTOS, W. D. S., *Caracterização de biopolímeros extraídos da babosa (Aloe arborescens) e avaliação no processo de floculação e coagulação no tratamento de água.* 2017, Universidade Tecnológica Federal do Paraná.
77. JÚNIOR, Q., *Utilização da membrana de quitosana como alternativa para tratamento de efluentes com metais pesados.* 2017, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

78. SILVA, M. C. M. D., *Avaliação da adsorção de cobre a partir de carvão ativado obtido quimicamente do bagaço de cana de açúcar*. 2018, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
79. SANTOS, E. D. B., VIEIRA, E. F. D. S., CESTARI, A. R., and BARRETO, L. S. Characterization of the piau fish (*Leporinus elongatus*) scales and their application to remove Cu (II) from aqueous solutions. *Química Nova*, 2009. **32**(1): p. 134-138.
80. DUAN, W., CHEN, G., CHEN, C., SANGHVI, R., IDDYA, A., WALKER, S., LIU, H., RONEN, A., and JASSBY, D. Electrochemical removal of hexavalent chromium using electrically conducting carbon nanotube/polymer composite ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 2017. **531**: p. 160-171.
81. BABEL, S. and KURNIAWAN, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of hazardous materials*, 2003. **97**(1-3): p. 219-243.
82. DE, L. N. R. Uso de bioadsorventes lignocelulósicos na remoção de poluentes de efluentes aquosos. 2014.
83. XIE, B., SHAN, C., XU, Z., LI, X., ZHANG, X., CHEN, J., and PAN, B. One-step removal of Cr (VI) at alkaline pH by UV/sulfite process: Reduction to Cr (III) and in situ Cr (III) precipitation. *Chemical Engineering Journal*, 2017. **308**: p. 791-797.
84. HABIBA, U., SIDDIQUE, T. A., JOO, T. C., SALLEH, A., ANG, B. C., and AFIFI, A. M. Synthesis of chitosan/polyvinyl alcohol/zeolite composite for removal of methyl orange, Congo red and chromium (VI) by flocculation/adsorption. *Carbohydrate polymers*, 2017. **157**: p. 1568-1576.
85. LI, L.-L., FENG, X.-Q., HAN, R.-P., ZANG, S.-Q., and YANG, G. Cr (VI) removal via anion exchange on a silver-triazolate MOF. *Journal of hazardous materials*, 2017. **321**: p. 622-628.
86. DO NASCIMENTO, R. F., DE LIMA, A. C. A., VIDAL, C. B., DE QUADROS MELO, D., and RAULINO, G. S. C. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Biblioteca de Ciências e Tecnologia, 2014.
87. LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society*, 1918. **40**(9): p. 1361-1403.
88. AYAWEI, N., EBELEGI, A. N., and WANKASI, D. Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. *Journal of Chemistry*, 2017. **2017**.
89. MOUSAVI, H., HOSSEYNIFAR, A., JAHED, V., and DEHGHANI, S. Removal of lead from aqueous solution using waste tire rubber ash as an adsorbent. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 2010. **27**(1): p. 79-87.
90. CHEN, S. and YANG, R. Theoretical basis for the potential theory adsorption isotherms. The Dubinin-Radushkevich and Dubinin-Astakhov equations. *Langmuir*, 1994. **10**(11): p. 4244-4249.

91. YUH-SHAN, H. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics*, 2004. **59**(1): p. 171-177.
92. INYINBOR, A., ADEKOLA, F., and OLATUNJI, G. Kinetics, isotherms and thermodynamic modeling of liquid phase adsorption of Rhodamine B dye onto Raphia hookerie fruit epicarp. *Water Resources and Industry*, 2016. **15**: p. 14-27.
93. ALJEBOREE, A. M., ALSHIRIFI, A. N., and ALKAIM, A. F. Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. *Arabian journal of chemistry*, 2017. **10**: p. S3381-S3393.
94. HO, Y. S. and MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 1999. **34**(5): p. 451-465.
95. WEBER, W. J. and MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 1963. **89**(2): p. 31-60.
96. HE, L., YAO, L., LIU, F., QIN, B., SONG, R., and HUANG, W. Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Chitosan Nanoparticle: Synthesis, Characterization and Application as Catalyst Carrier. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 2010. **10**(10): p. 6348-6355.
97. DEBNATH, S., MAITY, A., and PILLAY, K. Magnetic chitosan–GO nanocomposite: Synthesis, characterization and batch adsorber design for Cr (VI) removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014. **2**(2): p. 963-973.
98. AYAD, M., SALAHUDDIN, N., FAYED, A., BASTAKOTI, B. P., SUZUKI, N., and YAMAUCHI, Y. Chemical design of a smart chitosan–polypyrrole–magnetite nanocomposite toward efficient water treatment. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014. **16**(39): p. 21812-21819.
99. FOURNIER-SALAÜN, M.-C. and SALAÜN, P. Quantitative determination of hexavalent chromium in aqueous solutions by UV-Vis spectrophotometer. *Open Chemistry*, 2007. **5**(4): p. 1084-1093.
100. NEMATOLLAHZADEH, A., SERAJ, S., and MIRZAYI, B. Catecholamine coated maghemite nanoparticles for the environmental remediation: Hexavalent chromium ions removal. *Chemical Engineering Journal*, 2015. **277**: p. 21-29.
101. PIMENTEL, M. F., NETO, B. D. B., SALDANHA, T. C. B., and ARAÚJO, M. C. U. Effects of experimental design on calibration curve precision in routine analysis. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, 1998. **20**(1): p. 9-15.
102. KAUSHIK, A., KHAN, R., SOLANKI, P. R., PANDEY, P., ALAM, J., AHMAD, S., and MALHOTRA, B. D. Iron oxide nanoparticles–chitosan composite based glucose biosensor. *Biosensors and Bioelectronics*, 2008. **24**(4): p. 676-683.
103. REUNG-U-RAI, A., PROM-JUN, A., PRISSANAROON-OUAJAI, W., and OUAJAI, S. Synthesis of highly conductive polypyrrole nanoparticles via microemulsion polymerization. *Journal of Metals, Materials and Minerals*, 2008. **18**(2): p. 27-31.

104. DE SOUZA, J. E. G., DOS SANTOS, F. L., NETO, B. B., DOS SANTOS, C. G., DOS SANTOS, M. V. B., and DE MELO, C. P. Free-grown polypyrrole thin films as aroma sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2003. **88**(3): p. 246-259.
105. IYENGAR, S. J., JOY, M., GHOSH, C. K., DEY, S., KOTNALA, R. K., and GHOSH, S. Magnetic, X-ray and Mössbauer studies on magnetite/maghemite core–shell nanostructures fabricated through an aqueous route. *RSC Advances*, 2014. **4**(110): p. 64919-64929.
106. BOSKOVIC, M., GOYA, G., VRANJES-DJURIC, S., JOVIC, N., JANCAR, B., and ANTIC, B. Influence of size distribution and field amplitude on specific loss power. *Journal of Applied Physics*, 2015. **117**(10): p. 103903.
107. SKOOG, D. A., WEST, D. M., and HOLLER, F. J., *Fundamentos de química analítica*. Vol. 2. 1997: Reverté.
108. BARROS NETO, B. D., PIMENTEL, M. F., and ARAÚJO, M. C. U. Recomendações para calibração em química analítica: parte I. Fundamentos e calibração com um componente (calibração univariada). *Química Nova*, 2002. **25**(5): p. 856-865.
109. ROUT, S., KUMAR, A., RAVI, P. M., and TRIPATHI, R. M. Pseudo second order kinetic model for the sorption of U (VI) onto soil: A comparison of linear and non-linear methods. *International Journal of Environmental Sciences*, 2015. **6**(1): p. 145.
110. YAO, W., NI, T., CHEN, S., LI, H., and LU, Y. Graphene/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ polypyrrole nanocomposites as a synergistic adsorbent for Cr (VI) ion removal. *Composites Science and Technology*, 2014. **99**: p. 15-22.
111. KARTHIK, R. and MEENAKSHI, S. Synthesis, characterization and Cr (VI) uptake studies of polypyrrole functionalized chitin. *Synthetic Metals*, 2014. **198**: p. 181-187.
112. BALLAV, N., CHOI, H., MISHRA, S., and MAITY, A. Synthesis, characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ glycine doped polypyrrole magnetic nanocomposites and their potential performance to remove toxic Cr (VI). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014. **20**(6): p. 4085-4093.
113. BAIG, U., RAO, R. A. K., KHAN, A. A., SANAGI, M. M., and GONDAL, M. A. Removal of carcinogenic hexavalent chromium from aqueous solutions using newly synthesized and characterized polypyrrole–titanium (IV) phosphate nanocomposite. *Chemical Engineering Journal*, 2015. **280**: p. 494-504.
114. SUN, W., ZHOU, Y., SU, Q., CHEN, L., WANG, Y., LIU, J., SUN, Y., and MA, H. Removal of chromium (VI) from aqueous solutions using polypyrrole-based magnetic composites. *Polymer Bulletin*, 2017. **74**(4): p. 1157-1174.