



Thiago Oliveira Ferreira Correia

**Síntese de partículas nanoestruturadas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0/\text{SiO}_2$
para redução do cromo hexavalente para cromo trivalente**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos

Orientador: Prof. Roberto Ribeiro de Aveliz
Coorientadora: Profa. Leydi Del Rocio Silva Calpa

Rio de Janeiro

Abril de 2018



THIAGO OLIVEIRA FERREIRA CORREIA

**Síntese de partículas nanoestruturadas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0/\text{SiO}_2$
para redução do cromo hexavalente para cromo trivalente**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Roberto Ribeiro de Avellez

Orientador

Departamento de Engenharia Química e de Materiais - PUC-Rio

Prof. Francisco José Moura

Departamento de Engenharia Química e de Materiais - PUC-Rio

Prof. José Carlos Netto Ferreira

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro – UFRRJ

Prof. Sérgio Noboru Kuriyama

Instituto SENAI de Inovação em Química Verde

Profa. Sônia Letichevsky

Departamento de Engenharia Química e de Materiais - PUC-Rio

Prof. Marcio da Silveira Carvalho

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 27 de abril de 2018.

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Thiago Oliveira Ferreira Correia

Graduado em Engenharia Química pela Universidade Federal Fluminense - RJ (2011) e mestre em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos de Defesa pelo Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (2018) na área de nanotecnologia aplicada a redução de impactos ambientais.

Ficha Catalográfica

Correia, Thiago Oliveira Ferreira

Síntese de partículas nanoestruturadas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0/\text{SiO}_2$ para redução do cromo hexavalente para cromo trivalente / Thiago Oliveira Ferreira Correia; orientador: Roberto Ribeiro de Avillez; coorientadora: Leydi Del Rocio Silva Calpa. – 2018.

108 f.; 30 cm

Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2018.

Inclui bibliografia

1. Engenharia de Materiais – Teses. 2. Engenharia Química – Teses. 3. Cromo hexavalente. 4. Nanopartículas bimetálicas. 5. Ferro metálico. 6. Metais pesados. I. Avillez, Roberto Ribeiro de. II. Calpa, Leydi Del Rocio Silva. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. III. Título.

CDD: 620.11

Agradecimentos

Ao meu orientador Prof. Roberto de Avillez por toda confiança, otimismo, dedicação e disponibilidade para o andamento deste trabalho.

A minha co-orientadora Leydi del Rocío Silva Calpa pela dedicação, auxílio, pro-atividade, amizade e apoio.

A Profa. Sonia Letichevsky e Prof. José Carlos Netto Ferreira por toda a contribuição, suporte e conhecimento técnico que foram de grande importância para o trabalho.

A todos da empresa Firjan pelo auxílio, suporte técnico e confiança que foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

A todos os colaboradores do Laboratório de Fotocatálise, em especial para Juliana Bento Viol, por todo o auxílio e disponibilidade que foram essenciais para o desenvolvimento do trabalho.

A minha noiva, Talita Motta, por todo amor e carinho, pelas palavras de incentivo nos momentos de dificuldade e por me fazer acreditar que seria possível.

Aos meus pais e família pelo incentivo, torcida e suporte ao longo da minha jornada acadêmica.

Aos meus amigos, em especial para o Alexandre Cruz por acompanhar esta difícil jornada, pelos conselhos e por estar sempre disposto em dividir seus conhecimentos que contribuíram para evolução deste trabalho.

Resumo

Correia, Thiago Oliveira Ferreira; Avillez, Roberto Ribeiro de (Orientador); Calpa, Leydi Del Rocio Silva (Coorientadora). **Síntese de partículas nanoestruturadas de Fe⁰-Ni⁰ /SiO₂ para redução do cromo hexavalente para cromo trivalente**. Rio de Janeiro, 2018. 108p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

No presente trabalho, foram abordadas duas formas alternativas de materiais para a redução do cromo hexavalente. Para um dos materiais foram sintetizadas nanopartículas de ferro metálico, níquel metálico e sílica como suporte, e o outro material visando menor custo e maior acessibilidade foi uma lã de aço comercial. Ambos têm como objetivo a diminuição ou remediação de cromo hexavalente através de soluções de dicromato de potássio em concentrações que visam simular contaminações geradas por diversas operações industriais. A função destes materiais é de atuar como um forte agente redutor, doando elétrons para reduzir o cromo hexavalente em cromo trivalente. As nanopartículas de ferro zero valente, níquel zero valente suportadas em sílica foram sintetizadas empregando sulfatos em uma técnica de redução com borohidreto de potássio em solução aquosa. As nanopartículas foram caracterizadas com o auxílio da técnica de difração de raio-X para determinar as fases presentes, e de microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por dispersão de energia, definindo a composição química elementar e a morfologia das superfícies, e ICP para quantificar a composição dos elementos ferro e níquel. Finalmente, foram realizados os testes de redução do cromo hexavalente em cromo trivalente através do Espectrofotômetro UV-VIS, sendo quantificada a concentração de cromo hexavalente presente na solução através da técnica colorimétrica com o reagente altamente seletivo, o 1,5-difenilcarbazida (DFC). As nanopartículas e a lã de aço demonstraram eficiência na redução do cromo hexavalente em concentrações de 8,32 ppm (K₂Cr₂O₇ 80 µmol/L), 6,241 (K₂Cr₂O₇ 60 µmol/L) e 4,161 ppm (K₂Cr₂O₇ 40 µmol/L) com tempos inferiores a 5 minutos. Contudo, as nanopartículas de Fe⁰-Ni⁰ suportadas em SiO₂ reduziram o cromo hexavalente com uma quantidade em massa de Fe⁰ aproximadamente 110 vezes menor em relação a lã de aço, considerando que este é constituído unicamente por ferro metálico. Credita-se esta efetividade à maior área superficial por unidade de massa das partículas nanoestruturadas.

Palavras-chave

Cromo hexavalente; nanopartículas bimetálicas; ferro metálico; metais pesados.

Abstract

Correia, Thiago Oliveira Ferreira; Avillez, Roberto Ribeiro de (Advisor); Calpa, Leydi Del Rocio Silva (Co-advisor). **Synthesis of nanostructured $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0/\text{SiO}_2$ particles for the reduction of hexavalent chromium to trivalent chromium**. Rio de Janeiro, 2018. 108p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

In the present work, two alternative forms were approached using different materials. For one of the materials, nanoparticles of metallic iron, metallic nickel and silica as support were synthesized, and the other material aiming at lower cost and greater accessibility will be steel wool. Both have the objective of reducing or remediation of hexavalent chromium through solutions of potassium dichromate in concentrations that aim to simulate contaminations generated by various industrial operations. The function of these materials is to act as a strong reducing agent by donating electrons to reduce the hexavalent chromium to trivalent chromium. The nanoparticles of zero-valent Iron, zero-valent nickel supported on silica was synthesized using sulfates in a reduction technique with potassium borohydride in aqueous solution. The nanoparticles were characterized with the help of the XRD technique, from the diffraction pattern generated and quantifying the present phases, and SEM / EDS, defining elemental chemical composition and surface morphology and ICP to quantify the elemental composition. Finally, the tests of reduction of the hexavalent chromium in trivalent chromium through the UV-VIS spectrophotometer were carried out, and the concentration of hexavalent Chromium present in the solution was quantified through the Colorimetric technique with the highly selective reagent, 1,5-diphenylcarbazide (DFC). Nanoparticles and steel wool showed efficiency in the reduction of hexavalent chromium at concentrations of 8,32 ppm ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 80 $\mu\text{mol/L}$), 6,241 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 60 $\mu\text{mol/L}$) e 4,161 ppm ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 40 $\mu\text{mol/L}$) with times less than 5 minutes. However, as $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0$ nanoparticles supported in SiO_2 , they reduced the hexavalent content of a quantity of steel mass in relation to steel wool, considering that it consists only of metallic iron. The effectiveness in the most superficial part by the mass unit of the nanostructured particles is credited.

Keywords

Hexavalent chromium; bimetallic nanoparticles; metal iron; heavy metals.

Sumário

1. Introdução	14
2. Objetivos	17
2.1. Objetivo Geral	17
2.2. Objetivos Específicos	17
3. Revisão Bibliográfica	18
3.1. Cromo e seus compostos	18
3.1.1. Aspectos, formas e propriedades físico-químicas	19
3.1.2. Utilização do cromo no ramo industrial	21
3.1.3. Toxicidade do cromo, Limites de Tolerância e Máximos Permitidos	26
3.2. Métodos de redução do cromo hexavalente para cromo trivalente	28
3.2.1. Reações de cromo hexavalente e trivalente em meio líquido	30
3.2.2. Processo de oxi-redução do cromo	32
3.3. Aplicações de nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0$ suportadas em SiO_2 para redução do cromo hexavalente	36
3.3.1. Mecanismo de redução do cromo hexavalente através de nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0$ e espontaneidade da reação	38
3.3.1.1. Determinação da espontaneidade da reação envolvendo Fe^0 e Cr^{6+}	40
3.3.1.2. Determinação da espontaneidade da reação envolvendo Ni^0 e Cr^{6+}	42
3.4. Materiais que podem ser utilizados na redução do cromo hexavalente	43
3.4.1. Nanomateriais	43
3.4.2. Lã de aço	44
3.5. Principais técnicas de caracterização de materiais utilizadas	45
3.5.1. Difração de Raios-X (DRX)	45
3.5.2. Espectrofotometria UV-Visível	46
4. Materiais e Metodologia	52
4.1. Fluxograma geral da metodologia aplicada	52
4.2. Síntese das nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0$ autossuportadas	52
4.3. Síntese das nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0$ suportadas em SiO_2	54
4.3.1. Estabilidade das nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0$ suportadas em SiO_2	56
4.4. Caracterização das nanopartículas $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0$ suportadas em SiO_2	57
4.4.1. Difração de Raios-X (DRX)	57
4.4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)	57
4.4.3. Plasma Indutivamente Acoplado-Espectrometria Ótica de Emissão (ICP-OES)	58
4.5. Redução do cromo hexavalente em cromo trivalente	58
4.5.1. Preparo da solução padrão de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 0,001 mol/L	58
4.5.2. Preparo da solução padrão de 1,5-difenilcarbazida	59
4.5.3. Construção da Curva de Calibração	60

4.5.4. Teste da redução do cromo hexavalente em cromo trivalente	62
4.5.4.1. Redução com nanopartículas de Fe ⁰ -Ni ⁰ suportadas em SiO ₂	63
4.5.4.2. Redução com lã de aço	65
5. Resultados e Discussões	68
5.1. Síntese das nanopartículas de Fe ⁰ -Ni ⁰ autossuportadas	68
5.2. Síntese das nanopartículas de Fe ⁰ -Ni ⁰ suportadas em SiO ₂	68
5.2.1. Difração de Raios-X (DRX)	70
5.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)	73
5.2.3. Plasma Indutivamente Acoplado-Espectrometria Ótica de Emissão (ICP-OES)	79
5.3. Redução do cromo hexavalente em cromo trivalente	79
5.3.1. Curva de Calibração	79
5.3.2. Redução com nanopartículas de Fe ⁰ -Ni ⁰ suportadas em SiO ₂	83
5.3.2.1. Solução de K ₂ Cr ₂ O ₇ 40 µmol/L / [Cr ⁺⁶] de 4,161 ppm	83
5.3.2.2. Solução de K ₂ Cr ₂ O ₇ 60 µmol/L / [Cr ⁺⁶] de 6,241 ppm	86
5.3.2.3. Solução de K ₂ Cr ₂ O ₇ 80 µmol/L / [Cr ⁺⁶] de 8,322 ppm	89
5.3.3. Redução com lã de aço	91
5.3.3.1. Solução de K ₂ Cr ₂ O ₇ 40 µmol/L / [Cr ⁺⁶] de 4,161 ppm	91
5.3.3.2. Solução de K ₂ Cr ₂ O ₇ 60 µmol/L / [Cr ⁺⁶] de 6,241 ppm	94
5.3.3.3. Solução de K ₂ Cr ₂ O ₇ 80 µmol/L / [Cr ⁺⁶] de 8,322 ppm	97
6. Conclusão	101
7. Trabalhos Futuros	102
8. Referências Bibliográficas	103

Lista de Figuras

Figura 1 - Mineral crocoíta encontrado na Tasmânia.	18
Figura 2 - Óxido crômico (Cr_2O_3).	19
Figura 3 - Diagrama de Pourbaix do elemento cromo (T: 298,15 K e P: 1 atm).	35
Figura 4 - Esquema da difração de Bragg.	46
Figura 5 - Espectro eletromagnético.	47
Figura 6 - Esquema de Espectrofotometria.	48
Figura 7 – Fluxograma geral da metodologia aplicada.	52
Figura 8 - Nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0$ suportadas em SiO_2 .	69
Figura 9 - Balanço de massa teórico de $\text{Fe}^{+2}\text{-Ni}^{+2}/\text{SiO}_2$ e $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0/\text{SiO}_2$ envolvidos na síntese das nanopartículas.	69
Figura 10 - Difratoograma das nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0/\text{SiO}_2$ sintetizadas no dia 07/12/2017.	71
Figura 11 - Difratoograma das nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0/\text{SiO}_2$ sintetizadas no dia 30/10/2017.	72
Figura 12 - Difratoograma das nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0/\text{SiO}_2$ sintetizadas no dia 30/10/2017 e analisadas após 30 dias.	72
Figura 13 - Micrografia obtida por MEV da lã de aço com magnificação de 50 vezes e escala de 500 μm .	73
Figura 14 - Micrografia obtida por MEV da lã de aço com magnificação de 2.000 vezes e escala de 10 μm .	74
Figura 15 - Micrografia obtida por MEV das nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0/\text{SiO}_2$, utilizando detector de elétrons secundários (SEI), magnificação de 100 vezes e escala de 100 μm .	74
Figura 16 - Micrografia obtida por MEV das nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0/\text{SiO}_2$, com detector de elétrons retroespalhados (BEC), magnificação de 1.600 vezes e escala de 10 μm .	75

Figura 17 - Micrografia obtida por MEV das nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0/\text{SiO}_2$, com detector de elétrons retroespalhados (BEC), magnificação de 10.000 vezes e escala 1 μm .	75
Figura 18 - Micrografia obtida por MEV das nanopartículas de nanopartículas $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0/\text{SiO}_2$ com detector de elétrons retroespalhados e magnificação de 1.600 vezes com os 3 pontos analisados no EDS.	76
Figura 19 - Espectro de composição química da amostra de nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0/\text{SiO}_2$ no ponto 1 presente na Figura 18.	77
Figura 20 - Espectro de composição química da amostra de nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0/\text{SiO}_2$ no ponto 2 presente na Figura 18.	77
Figura 21 - Espectro de composição química da amostra de nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0/\text{SiO}_2$ no ponto 3 presente na Figura 18.	78
Figura 22 - Soluções de Cr^{6+} após adição de 1,5-difenilcarbazida em $\text{pH}=2$, com diferentes concentrações utilizadas na construção da Curva de Calibração.	80
Figura 23 - Espectro de absorbância UV-Vis das soluções com concentração de Cr^{+6} de 0,728 a 3,641 ppm após adição de 1,5-difenilcarbazida em $\text{pH}=2$.	80
Figura 24 - Equação da reta linear para os valores de absorbância no comprimento de onda 540 nm para os 3 ensaios de cada concentração de cromo hexavalente após adição de 1,5-difenilcarbazida em $\text{pH}=2$.	82
Figura 25 - Espectro de absorbância UV-Vis utilizando 0,2216 g de nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0/\text{SiO}_2$, $[\text{Cr}^{+6}]_{\text{inicial}}$ de 4,161 ppm e adição de 1,5-difenilcarbazida em $\text{pH}=2$.	83
Figura 26 - Espectro de absorbância UV-Vis utilizando 0,0226 g de nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0/\text{SiO}_2$, $[\text{Cr}^{+6}]_{\text{inicial}}$ de 4,161 ppm e adição de 1,5-difenilcarbazida em $\text{pH}=2$.	84
Figura 27 - Espectro de absorbância UV-Vis utilizando 0,00226 g de nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0/\text{SiO}_2$, $[\text{Cr}^{+6}]_{\text{inicial}}$ de 4,161 ppm e adição de 1,5-difenilcarbazida em $\text{pH}=2$.	85
Figura 28 - Gráfico de concentração de cromo hexavalente (ppm) x tempo(s) com 0,002216 g de nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0/\text{SiO}_2$, $[\text{Cr}^{+6}]_{\text{inicial}}$ de 4,161 ppm e adição de 1,5-difenilcarbazida em $\text{pH}=2$.	86
Figura 29 - Testes de redução em diferentes tempos com nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0/\text{SiO}_2$, $[\text{Cr}^{+6}]_{\text{inicial}}$ de 6,241 ppm e adição de 1,5-difenilcarbazida em $\text{pH}=2$.	87

Figura 30 - Espectro de absorbância UV-Vis utilizando 0,00220 g de nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0/\text{SiO}_2$, $[\text{Cr}^{+6}]_{\text{inicial}}$ de 6,241 ppm e adição de 1,5-difenilcarbazida em pH=2.	88
Figura 31 - Gráfico de concentração de cromo hexavalente (ppm) x tempo(s) com 0,00220 g de nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0/\text{SiO}_2$, $[\text{Cr}^{+6}]_{\text{inicial}}$ de 6,241 ppm e adição de 1,5-difenilcarbazida em pH=2.	89
Figura 32 - Espectro de absorbância UV-Vis utilizando 0,00220 g de nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0/\text{SiO}_2$, $[\text{Cr}^{+6}]_{\text{inicial}}$ de 8,322 ppm e adição de 1,5-difenilcarbazida em pH=2.	90
Figura 33 - Gráfico de concentração de cromo hexavalente (ppm) x tempo(s) com 0,00220 g de nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0/\text{SiO}_2$, $[\text{Cr}^{+6}]_{\text{inicial}}$ de 8,322 ppm e adição de 1,5-difenilcarbazida em pH=2.	91
Figura 34 - Espectro de absorbância UV-Vis com 0,4004 g de lã de aço, $[\text{Cr}^{+6}]_{\text{inicial}}$ de 4,161 ppm e adição de 1,5-difenilcarbazida em pH=2.	92
Figura 35 - Espectro de absorbância UV-Vis com 0,0406 g de lã de aço, $[\text{Cr}^{+6}]_{\text{inicial}}$ de 4,161 ppm e adição de 1,5-difenilcarbazida em pH=2.	93
Figura 36 - Gráfico de concentração de cromo hexavalente (ppm) x Tempo(s) com 0,040 g de lã de aço, $[\text{Cr}^{+6}]_{\text{inicial}}$ de 4,161 ppm e adição de 1,5-difenilcarbazida em pH=2.	94
Figura 37 - Testes de redução em diferentes tempos com 0,040 g de lã de aço, $[\text{Cr}^{+6}]_{\text{inicial}}$ de 6,241 ppm e adição de 1,5-difenilcarbazida em pH=2.	95
Figura 38 - Espectro de absorbância UV-Vis com 0,0406 g de lã de aço, $[\text{Cr}^{+6}]_{\text{inicial}}$ de 6,241 ppm e adição de 1,5-difenilcarbazida em pH=2.	96
Figura 39 - Gráfico de concentração cromo hexavalente (ppm) x Tempo(s) com 0,040 g de lã de aço, $[\text{Cr}^{+6}]_{\text{inicial}}$ de 6,241 ppm e adição de 1,5-difenilcarbazida em pH=2.	97
Figura 40 - Espectro de absorbância UV-Vis com 0,040 g de lã de aço, $[\text{Cr}^{+6}]_{\text{inicial}}$ de 8,322 ppm e adição de 1,5-difenilcarbazida em pH=2.	98
Figura 41 - Gráfico de concentração de cromo hexavalente (ppm) x tempo(s) com 0,040 g de lã de aço, $[\text{Cr}^{+6}]_{\text{inicial}}$ de 8,322 ppm e adição de 1,5-difenilcarbazida em pH=2.	99

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Utilização industrial do cromo e seus derivados.	22
Tabela 2 - Limite de tolerância à exposição do cromo em alguns países.	27
Tabela 3 - Cor absorvida e refletida em um determinado comprimento de onda de máxima absorção.	51
Tabela 4 - Materiais, reagentes e equipamentos utilizados na síntese de nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0$ autossuportadas.	53
Tabela 5 - Materiais, reagentes e equipamentos utilizados na síntese de nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0$ suportadas em SiO_2 .	55
Tabela 6 - Materiais, reagentes e equipamentos utilizados no preparo da solução padrão de dicromato de potássio 0,001 mol/L.	59
Tabela 7 - Materiais, reagentes e equipamentos utilizados no preparo da solução padrão de 1,5-difenilcarbazida.	60
Tabela 8 - Materiais, reagentes e equipamentos utilizados na construção da Curva de Calibração.	61
Tabela 9 - Concentrações de dicromato de potássio preparadas por diluição da solução padrão de dicromato de potássio 0,001 mol/L.	61
Tabela 10 - Materiais, reagentes e equipamentos utilizados na redução do cromo hexavalente com nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0/\text{SiO}_2$ e adição de 1,5-difenilcarbazida em pH=2.	63
Tabela 11 - Massa de nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0/\text{SiO}_2$ utilizada em diferentes tempos nos testes de redução do cromo hexavalente para as soluções de dicromato de potássio 40 $\mu\text{mol/L}$, 60 $\mu\text{mol/L}$ e 80 $\mu\text{mol/L}$.	64
Tabela 12 - Materiais, reagentes e equipamentos utilizados na redução do cromo hexavalente com lã de aço e adição de 1,5-difenilcarbazida em pH=2.	66
Tabela 13 - Massa de lã de aço utilizada em diferentes tempos nos testes de redução do cromo hexavalente para as soluções de dicromato de potássio 40 $\mu\text{mol/L}$, 60 $\mu\text{mol/L}$ e 80 $\mu\text{mol/L}$.	67
Tabela 14 - Composição elementar da amostra de nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0/\text{SiO}_2$ nos pontos 1, 2 e 3 presentes na Figura 18.	78

Tabela 15 - Composição dos elementos ferro e níquel encontrada na análise de ICP-OES da amostra de nanopartículas.	79
Tabela 16 - Resultados de absorvância no comprimento de onda 540 nm para os 3 ensaios de cada concentração de cromo hexavalente após adição de 1,5-difenilcarbazida em pH=2.	81
Tabela 17 - Resultados da redução de cromo hexavalente em função do tempo, iniciando com 0,2216 g de nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0/\text{SiO}_2$, $[\text{Cr}^{+6}]_{\text{inicial}}$ de 4,161 ppm e adição de 1,5-difenilcarbazida em pH=2.	84
Tabela 18 - Resultados da redução de cromo hexavalente em função do tempo, iniciando com 0,0226 g de nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0/\text{SiO}_2$, $[\text{Cr}^{+6}]_{\text{inicial}}$ de 4,161 ppm e adição de 1,5-difenilcarbazida em pH=2.	84
Tabela 19 - Resultados da redução de cromo hexavalente em função do tempo, iniciando com 0,002216 g de nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0/\text{SiO}_2$, $[\text{Cr}^{+6}]_{\text{inicial}}$ de 4,161 ppm e adição de 1,5-difenilcarbazida em pH=2.	85
Tabela 20 - Resultados da redução de cromo hexavalente em função do tempo, iniciando com 0,00220 g de nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0/\text{SiO}_2$, $[\text{Cr}^{+6}]_{\text{inicial}}$ de 6,241 ppm e adição de 1,5-difenilcarbazida em pH=2.	88
Tabela 21 - Resultados da redução de cromo hexavalente em função do tempo, iniciando com 0,00220 g de nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0/\text{SiO}_2$, $[\text{Cr}^{+6}]_{\text{inicial}}$ de 8,322 ppm e adição de 1,5-difenilcarbazida em pH=2.	90
Tabela 22 - Resultados da redução de cromo hexavalente em função do tempo com 0,4004 g de lã de aço, $[\text{Cr}^{+6}]_{\text{inicial}}$ de 4,161 ppm e adição de 1,5-difenilcarbazida em pH=2.	92
Tabela 23 - Resultados da redução de cromo hexavalente em função do tempo com 0,040 g de lã de aço, $[\text{Cr}^{+6}]_{\text{inicial}}$ de 4,161 ppm e adição de 1,5-difenilcarbazida em pH=2.	93
Tabela 24 - Resultados da redução de cromo hexavalente em função do tempo com 0,040 g de lã de aço, $[\text{Cr}^{+6}]_{\text{inicial}}$ de 6,241 ppm e adição de 1,5-difenilcarbazida em pH=2.	96
Tabela 25 - Resultados da redução de cromo hexavalente em função do tempo com 0,040 g de lã de aço, $[\text{Cr}^{+6}]_{\text{inicial}}$ de 8,322 ppm e adição de 1,5-difenilcarbazida em pH=2.	98

Introdução

O acelerado avanço da ciência e tecnologia facilitou o grande crescimento industrial mundial no século XVIII, criando uma sociedade materialista, devota à cultura do consumismo e com a falsa expectativa de que estes recursos naturais estarão disponíveis sempre [1]. O modelo industrial movido pelo aumento da produção a qualquer custo terminou por gerar efeitos perversos, maior incidência de acidentes ambientais e doenças de trabalho. Apesar do elevado padrão tecnológico no processo de produção, o modelo de segurança industrial na maioria dos países ainda se caracterizava por procedimentos ultrapassados, poluentes, submetendo seus trabalhadores a grandes riscos [2].

Nos últimos anos o mundo passou por uma evolução muito grande em relação à conscientização ambiental, a preocupação com a biodiversidade da natureza e a busca pela sustentabilidade se tornaram presentes no dia a dia da maior parte da população, ou seja, os seres humanos estão aprendendo a se relacionar harmonicamente com o meio ambiente e passaram a não só se preocupar com o presente, mas em agir de forma a suprir suas necessidades sem comprometer o futuro das próximas gerações. No entanto, apesar dessa mudança na forma de pensar do homem atual, estamos pagando caro pela falta de responsabilidade do passado e um dos problemas é o descarte de resíduos industriais, principalmente a ação tóxica dos metais pesados que está causando a extinção de inúmeras espécies, contaminação de águas e problemas sérios a saúde humana [3].

A contaminação por substâncias químicas é um dos riscos ambientais que deve ser tratado com bastante atenção. Atualmente, cerca de 100.000 substâncias químicas simples ou compostas têm uso comercial em todo o mundo, sendo que a cada ano até 2.000 novas substâncias são colocadas no mercado, alimentando uma produção anual de cerca de 400 milhões de toneladas [2]. A grande maioria dessas substâncias utilizadas nas indústrias, em laboratórios e até mesmo nas faculdades têm metais pesados na sua formulação como cromo, prata, cobre, zinco, entre outros.

A indústria tem sido considerada a grande fonte de contaminação ambiental e humana através da exposição dos trabalhadores a diversas substâncias químicas geradas ou utilizadas nos seus processos. É importante lembrar que a grande maioria dos trabalhadores que estão na chamada “linha de frente” das operações industriais e, também, de uma possível exposição química, sequer tiveram relação e conhecimento sobre substâncias químicas, ou seja, muitas vezes não têm capacidade de perceber quando estão sendo expostos [4].

Uma dessas contaminações ambientais e exposições químicas que tem gerado bastante preocupação para o setor industrial é o cromo hexavalente. Este elemento é considerado um dos metais pesados mais poluentes, sendo responsável por catástrofes ambientais, principalmente contaminação de efluentes, além de integrar a lista principal de substâncias tóxicas com elevados registros de doenças. A principal exposição industrial ao cromo hexavalente são os fumos metálicos presentes em operações na siderurgia, metalurgia, processos de fundição, principalmente na soldagem [5 e 6].

A exposição dos trabalhadores ao ambiente contaminado por fumos metálicos pode ocasionar o aparecimento de diversas perturbações no organismo e doenças ocupacionais [7 e 8]. Uma das grandes dificuldades para as empresas protegerem seus trabalhadores são a determinação de sua composição e quantidades, pois dependem de vários fatores como: composição do metal base, do processo, pintura, contaminantes atmosféricos, e outros fatores.

Observando essa necessidade, estão sendo desenvolvidas na maioria dos países diversas pesquisas utilizando nanotecnologia como a grande alternativa para o surgimento de novos produtos, capazes de gerar materiais que irão contribuir de forma positiva para diversos segmentos tecnológicos. Os nanomateriais já deixaram de ser uma promessa e estão presentes em diversos materiais e produtos [9].

No presente trabalho serão abordadas duas formas alternativas de materiais para redução do cromo hexavalente em cromo trivalente. Um dos materiais será composto por ferro e níquel metálicos puros ou suportados em sílica. Já o outro material será a lã de aço comercial que possui baixo custo e alta acessibilidade. Ambos terão o objetivo de redução do cromo hexavalente presentes em soluções de dicromato de potássio em concentrações que visam simular contaminações geradas por diversas operações industriais e de certa forma servir como base

fundamental para aplicações futuras em fumos metálicos. A função destes materiais é de atuar como um forte agente redutor, doando elétrons para reduzir o cromo hexavalente em cromo trivalente.

2

Objetivos

2.1

Objetivo Geral

- Síntese de partículas nanoestruturados de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0$ e comparação da sua eficiência frente à lâ de aço comercial na redução de cromo hexavalente para cromo trivalente.

2.2

Objetivos Específicos

- Síntese de nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0$ com e sem utilização de suporte de SiO_2 .
- Caracterização do material sintetizado.
- Simular de forma segura uma concentração de Cr^{+6} encontrada nas atividades industriais e comparar a eficiência das nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0$ e da lâ de aço na redução do cromo hexavalente.
- Avaliar a estabilidade das nanopartículas.

3

Revisão Bibliográfica

3.1

Cromo e seus compostos

A história do cromo ou crômio derivado do grego “chrôma”, significando “cor”, iniciou quando Johann Gottlob Lehman em 1761 encontrou em uma visita as minas de ouro da Sibéria um mineral vermelho-alaranjado e o chamou de “Chumbo vermelho da Sibéria” [10]. Anos mais tarde, em 1770, P.S. Pallas visitou essas mesmas minas de ouro e observou este mineral de chumbo vermelho muito notável que nunca tinha sido visto em outras minas e quando pulverizado ficava com uma coloração amarela encantadora.

Apesar das descobertas do cromo terem iniciado há vários anos atrás, este elemento somente foi isolado em 1797 pelo Farmacêutico e Químico francês Louis Nicolas Vauquelin, que separou o metal a partir do tratamento do mineral crocoíta (PbCrO_4) com ácido clorídrico diluído. Este mineral foi encontrado nos montes Urais em 1766 e está ilustrado na Figura 1. O óxido crômico (Cr_2O_3), Figura 2, resíduo dessa reação aquecido na presença de carvão, produziu o metal cromo [10 e 11].



Figura 1: Mineral crocoíta encontrado na Tasmânia.
Fonte: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Croco%C3%ADta>.



Figura 2: Óxido crômico (Cr_2O_3).

Fonte: <http://malmeidaabrasivos.com.br/produto/oxido-de-cromo-verde/>.

O cromo é o sétimo metal mais encontrado na natureza e sua forma mais abundante para obtenção do elemento e seus compostos é através do minério conhecido como cromita (FeCr_2O_4 ou $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$). Sua composição teórica é de 68% de óxido crômico (Cr_2O_3) e óxido de ferro (FeO), todavia, devido a quantidade de impurezas nos minerais naturais, os valores são bem inferiores, sendo o ferro muitas vezes substituído parcialmente por magnésio e alumínio [11 e 12].

3.1.1

Aspectos, formas e propriedades físico-químicas

O cromo é um metal de transição de símbolo Cr, número atômico 24, massa atômica 51,996 g, sólido em temperatura ambiente, com ponto de fusão a 2173,15 K e encontrado no grupo 6 (6B) da Classificação Periódica dos Elementos Químicos [13].

Em estado metálico, o cromo tem coloração branca-prateada, brilhante, frágil, com elevado grau de dureza e resistente à corrosão, característica esta que faz com que este metal seja muito utilizado industrialmente com objetivo de aumentar a resistência a corrosão de peças, gerando uma capa protetora.

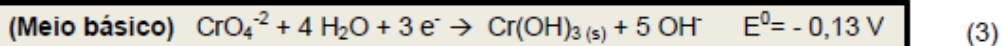
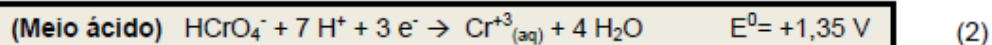
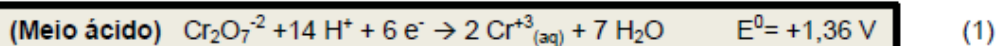
Embora este elemento possa ser encontrado em diversos estados de oxidação variando de -2 a +6, o cromo metálico (Cr^0 ou zero valente) raramente é encontrado na natureza, pois reage facilmente com oxigênio presente no ar formando uma superfície densa de óxido de cromo (III). Já a espécie Cr (II) é

facilmente oxidada pelo oxigênio atmosférico, formando o Cr (III), razão pela qual não é encontrada a forma bivalente de cromo [11].

O cromo em estados de oxidação +3 (conhecido como cromo trivalente, Cr^{+3} ou cromo III) e +6 (hexavalente, Cr^{+6} ou cromo VI) são os mais frequentes, no entanto, a forma mais estável é a trivalente sob condições redutoras. O cromo III está entre os dez compostos mais abundantes da crosta terrestre sendo um nutriente indispensável para saúde dos seres humanos. Por sua vez, o cromo hexavalente, que em grande parte é de origem industrial, possui elevada toxicidade e existe apenas na forma de espécies oxigenadas, como os íons cromato (CrO_4^{-2}) e dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$) [10, 11, 13 e 14].

O cromo (III) forma diversos complexos em solução e na presença de uma base produz hidróxido de cromo III, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, composto de caráter anfótero, ou seja, que se comporta como ácido ou base dependendo do meio em que está presente. Na presença de excesso de base forma cromita, $[\text{Cr}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ ou CrO_2^- . Já em meio ácido ocorre a formação de $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ [12 e 14].

As relações entre as espécies trivalente e hexavalente podem ser explicadas através dos potenciais de redução, mostrando também a influência do pH no processo de redução. Podemos observar essas relações pelas reações de redução do cromo hexavalente em diferentes meios, como indicado nas Equações 1, 2 e 3 [15]:



Os potenciais de redução das reações representadas nas Equações 1, 2 e 3 permitem concluir que em ambos os meios será possível ocorrer, de forma espontânea, a redução do cromo hexavalente, no entanto, esta redução irá prevalecer em meio ácido, no qual o potencial de redução padrão (E^0) é elevado e positivo, enquanto no meio alcalino por ter potencial de redução negativo, favorece a oxidação do cromo trivalente.

Tendo em vista os fatos mencionados, podemos constatar que as duas principais espécies do elemento cromo são bastante distintas quanto suas características físico-químicas, estabilidade, comportamento químico e nível de toxicidade [16].

3.1.2

Utilização do cromo no ramo industrial

O cromo é um dos metais mais utilizados em processos industriais como metalurgia, tratamentos químicos, indústria automobilística, eletrônica, aeronáutica, soldagem, galvanoplastia metálica, indústria de refratários e indústria têxteis, devido a suas excelentes propriedades físico-químicas. Além disso, através de processos químicos esse metal pode ser convertido em vários produtos essenciais que são aplicados em diversas áreas industriais como [17 e 18]:

- Agentes oxidantes e indicadores em análises químicas;
- Pigmentação de couros e fixadores de cor na industrial têxtil;
- Catalisadores em reações de oligomerização para obtenção de alfa-olefinas, carbonatos cíclicos, entre outros;
- Inibidor de corrosão, para proteção de peças metálicas;
- Utilizado em fitas magnéticas (áudio e vídeo) com desempenho superior ao das fitas com óxido de ferro;
- Produção de tijolos refratários para fornos metalúrgicos considerados neutros, ou seja, não reage com a sílica e outros refratários;
- Galvanoplastia de peças decorativas;
- Preservativos de madeira;
- Operações de soldagem;
- Elemento de liga para aços duros, inoxidáveis e outras ligas especiais;
- Pigmentação de vidros;

A Tabela 1 mostra o uso industrial do cromo e seus derivados, a forma com que o produto é encontrado e o ramo industrial de aplicação [14].

Tabela 1: Utilização industrial do cromo e seus derivados.

Nome do Composto	Valência do cromo	Forma encontrada	Processo produtivo	Aplicação
Ligas Ferrosas (ferro-cromo)	Zero, (III) e (VI)	Sólida e Fumos Metálicos	Fundição e Siderurgia	Aço inoxidável e construção civil
Ligas não ferrosas – Cr/Al	Zero	Sólida	Fundição	Construção civil
Eletrodos de cromo e outros materiais	Zero	Fumos Metálicos	Fábrica de eletrodos	Soldagem
Anidrido crômico – CrO_3	(VI)	Solução sulfúrica e Névoas	Indústria Química	Banhos galvânicos e inibidor de corrosão
Óxido Crômico – Cr_2O_3	(III)	Sólida	Fábrica de pigmentos, cerâmica e borracha	Tinta, cerâmica refratária e borracha
Dióxido de Cromo – CrO_2	(IV)	Sólida	Fitas magnéticas	Gravação
Cromato de Chumbo – PbCrO_4	(VI)	Sólida	Fábrica de pigmentos	Tinta
Cromato de Zinco - ZnCrO_4	(VI)	Sólida	Fábrica de pigmentos	Tinta
Dicromato de Potássio – $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	(VI)	Sólida	Indústria Química	Antioxidante utilizado na fabricação de compostos de Cromo
Sulfato de Cromo básico – $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	(III)	Sólida	Curtume	Couro

Fonte: DA SILVA, Carlos Sérgio, PEDROZO, Maria de Fátima M [14].

- Indústria Têxtil

A utilização de compostos de cromo como agente de pigmentação de tecidos e da técnica de curtimento do couro é uma arte que começou a milhares de anos. Este segmento foi responsável pela primeira aplicação deste metal no ramo industrial, ao utilizá-lo como produto para pigmentação de tecidos [13 e 14].

Não há uma estimativa exata da quantidade de compostos de cromo que são consumidos para atender somente a indústria têxtil, no entanto, calcula-se que

dos 10 milhões de toneladas do mineral cromita (FeCr_2O_4 ou $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) consumidos anualmente, aproximadamente 8 % é destinado para fabricação de produtos químicos utilizados para curtumes, pigmentação, preservativos de madeiras, dentre outras [16 e 19].

Na técnica de curtimento do couro, o cromo é o agente de curtume mais utilizado se comparado a outros métodos que utilizam sintéticos devido as suas excelentes propriedades que garantem maior resistência, durabilidade, maciez, elasticidade, manutenção das propriedades térmicas da pele do animal e menor custo [20]. Atualmente cerca de 98% do couro produzido no Brasil utiliza sais de cromo como agente de curtume [20 e 21].

No entanto, apesar da excelente qualidade do couro utilizando cromo na etapa de curtimento, o grande desafio para esta indústria é o tratamento e a destinação de grande quantidade de resíduos sólidos, líquidos e gasosos perigosos. Estima-se que 1 tonelada de pele produz de 200 a 250 kg de couro, gerando aproximadamente 600 kg de resíduos sólidos e levando em consideração que o curtume processe 3.000 peles/dia é equivalente ao potencial poluidor de uma cidade com 85.600 habitantes [22].

- Indústria de refratários

A indústria de refratários foi o segundo segmento industrial a empregar compostos de cromo em seus processos, quando em 1879 passou a utilizar o mineral cromita na fabricação de refratários de elevadas temperaturas [14]. Os refratários são produtos indispensáveis para uma grande quantidade de processos químicos, metalúrgicos, cerâmicos, produção de vidro, cimento e siderurgia [19 e 23].

A indústria de refratários corresponde a 11% do consumo mundial de cromita, neste caso diferente de outras indústrias como a metalurgia e a química, que extraem o cromo através do processamento da cromita, utilizam o próprio mineral sem alteração da sua forma química [21]. Geralmente este mineral é misturado com outros materiais, para melhorar as propriedades do material refratário, por exemplo, materiais refratários de magnesita não suportam elevadas temperaturas e para atender a processos com temperaturas extremas precisa ser misturado com cromita que confere uma resistência mecânica superior, formando um material refratário cromita-magnesita [19].

Todavia, apesar dos materiais refratários serem aplicados em diversos processos industriais e tenham grande contribuição para o desenvolvimento tecnológico, eles estão sendo associados com grandes problemas ambientais devido a grande quantidade de resíduos gerados por todas as indústrias. Esses materiais são utilizados até o fim da sua vida útil, não são reaproveitados ou reciclados pela contaminação que foram submetidos e acabam sendo substituídos por refratários novos, fabricados a partir de matéria-prima pura [24].

Normalmente esses materiais usados são descartados em aterros estando sujeitos a contaminar rios, lagos, solo e até mesmo seres humanos que muitas vezes utilizam esses tijolos refratários sem informação sobre os riscos a que estão sendo submetidos. No entanto, existem trabalhos que visam utilizar resíduos de outros segmentos para fabricação desses materiais como no trabalho de PERALTA, Marvin Marco Chambi [20], que descreve a transformação de resíduos de cromo provenientes de uma das etapas do curtimento do couro para fabricação de vidros sodo-cálcicos.

- Metalurgia

Este segmento industrial é o responsável por aproximadamente 80% do consumo de cromita mundial. Neste caso é utilizado o minério concentrado com alto valor de Cr_2O_3 , conhecido como “lump” [19 e 25]. Inúmeras são as utilizações na indústria metalúrgica desta cromita concentrada, mas as principais são ligas de ferro-cromo, matéria prima básica para obtenção de aços inoxidáveis e ligas especiais, devido às excelentes características que o cromo confere às propriedades da liga, tais como, suportar altas temperaturas, maior dureza e aumentar a capacidade do material de absorver energia mecânica até a fratura [19].

Os aços inoxidáveis responsáveis pela maior demanda de cromo na indústria metalúrgica são ligas a base de ferro, contendo cromo, níquel, nióbio, molibdênio e titânio, em que a concentração em massa do cromo varia de 10,5% a 30,0% [19]. O cromo no aço é combinado com o oxigênio da atmosfera formando uma camada de óxido na superfície do metal. Este filme passivo impede a corrosão devido à exposição do aço ao ambiente.

Apesar da indústria metalúrgica ser uma das grandes responsáveis pelo desenvolvimento econômico da maioria dos países, sendo a grande geradora de

emprego e produtos duráveis e não duráveis, ela contribuiu para grande quantidade de resíduos tóxicos e cancerígenos contendo metais pesados, tais como o cromo.

- Indústria de fundição

A matéria-prima mais utilizada por este segmento é conhecida como areia de fundição, sendo definida como um material com granulometria fina de um determinado grupo de minerais que atendem algumas características como: maleabilidade, compatibilidade, resistência a esforços mecânicos e permeabilidade.

A areia de fundição mais utilizada é a areia de quartzo (SiO_2) devido à grande quantidade disponível, menor custo e por ser ambientalmente mais limpa, mas a expansão volumétrica do quartzo acaba gerando um aumento no tamanho dos moldes causando muitas vezes defeitos nas peças finais [26]. Com isso, quando é necessário para o processo areias com melhores propriedades químicas e físicas como proporcionar um melhor revestimento são utilizados areias principalmente à base de cromita e zirconita [21]. Com o desenvolvimento tecnológico na indústria de fundição, a cromita passou a ser utilizada principalmente em processos nos quais se requerem temperaturas elevadas de fundição. A cromita, por possuir um maior ponto de fusão em comparação ao quartzo, é escolhida como matéria-prima [19 e 27].

Embora este segmento industrial auxilie na sustentabilidade utilizando muitas vezes resíduos de outras áreas e grande parte da areia de fundição é recuperada por processos químicos como pode ser observado nos trabalhos de Scheunemann [27] e Biolo [28]. Atualmente as indústrias de forma geral, mas principalmente a indústria de fundição tem sofrido grandes pressões em relação ao aumento da produção e otimização do processo para confecção de peças finais perfeitas, muitas vezes não priorizando padrões de gerenciamento ambiental, causando um aumento na emissão de resíduos perigosos para o meio ambiente.

3.1.3

Toxicidade do cromo, Limites de Tolerância e Máximos Permitidos

O cromo é um dos metais pesados que integra a lista da EPA (Agência Ambiental dos Estados Unidos) como um dos 129 poluentes mais preocupantes e o décimo sexto na lista prioritária de substâncias perigosas, segundo classificação da Agência de substâncias tóxicas e registro de doenças. Em razão deste fato, este elemento tem sido tratado com grande precaução pelos órgãos de proteção ambiental devido a sua grande aplicação industrial, sua toxicidade e a eventos trágicos como no caso na cidade de Hinkley nos Estados Unidos em que a empresa Pacific Gas and Electric Company foi acusada de contaminar os lençóis freáticos da cidade com cromo hexavalente causando doenças sérias a inúmeros habitantes [29].

Quanto à toxicidade do cromo é preciso especificar que seu comportamento nocivo à saúde, limites de tolerância, mobilidade, solubilidade e doenças são relativamente diferentes nas principais espécies, hexavalente e trivalente.

O cromo trivalente em concentrações permitidas é um elemento essencial para o organismo humano por desempenhar um papel importante no metabolismo da glicose, ajudando em potencializar a função da insulina que é de aumentar a velocidade do transporte da glicose para dentro das células [17]. Além disso, alguns médicos têm indicado para pacientes a ingestão diária de picolinato de cromo (III) como inibidor de apetite e para auxiliar em dietas de emagrecimento. Para um adulto é suficientes o consumo de 35 µg (média de concentração entre homens e mulheres) por dia e sua deficiência podem causar doenças como [30]:

- Neuropatia periférica
- Disfunção do metabolismo da glicose
- Hiperglicemia
- Níveis elevados de colesterol
- Aterosclerose
- Opacidade da córnea
- Cicatrização lenta

Por outro lado, o cromo hexavalente é geralmente mais solúvel e apresenta maior mobilidade, ou seja, pode penetrar mais facilmente nas células e percorrer pelo sangue chegando aos órgãos vitais do organismo como fígado, rins e principalmente os pulmões. Praticamente toda a concentração deste elemento presente no meio ambiente é proveniente de atividades humanas e sua contaminação implica os seguintes riscos à saúde [17]:

- Câncer de pulmão
- Dermatites
- Úlceras de pele
- Perfuração do septo nasal
- Rinite atrófica
- Lesões renais

De acordo com Da Silva *et al.* [14], não há um limite de tolerância mundial para a exposição humana ao cromo, estes valores máximos permitidos relacionados com a natureza e o tempo de exposição ao agente variam de acordo com as normas e leis ambientais de cada país. Na Tabela 2 pode ser observado o limite de tolerância à exposição do cromo em alguns países.

Tabela 2: Limite de tolerância à exposição do cromo em alguns países.

Compostos / Países	EUA ACGIH – TLVs (2000)	EUA OSHA - PELs (1993)	EUA NIOSH – RELs (1994)	BRASIL LT	REINO UNIDO
Substância Cromo	0,5 mg/m ³	1,0 mg/m ³	0,5 mg/m ³	-	0,5 mg/m ³
Compostos de Cromo III	0,5 mg/m ³	0,5 mg/m ³	0,5 mg/m ³	0,5 mg/m ³	0,5 mg/m ³
Compostos solúveis de Cromo VI	0,05 mg/m ³	0,1 mg/m ³ (*)	-	0,04 mg/m ³	0,05 mg/m ³
Compostos insolúveis de Cromo VI	0,01 mg/m ³	0,1 mg/m ³ (*)	0,001 mg/m ³	-	0,05 mg/m ³

Fonte: DA SILVA, Carlos Sérgio, PEDROZO, Maria de Fátima M [14].

Legenda: **ACGIH**: American Conference of Governmental Industrial Hygienists, **TLVs**: Threshold Limit Values, **OSHA**: Occupational Safety and Health Administration, **PELs**: Permissible Exposure Limits, **NIOSH**: National Institute for Occupation Safety and Health, **REL**: Recommended Exposure Limits, **(*)**: Concentração média ponderada pelo tempo de 15 minutos, não podendo ser ultrapassada durante a jornada de trabalho.

A Tabela 2 indica a grande diferença entre a toxicidade das espécies de cromo trivalente e hexavalente de acordo com os limites de tolerância permitidos em cada país. A espécie hexavalente tem o limite de tolerância permitido de 10 a 100 vezes menor em relação à espécie trivalente.

Para os limites máximos permitidos, os valores referem-se a concentração de cromo total e ocorre uma variação nesse valor de acordo com a fonte de contaminação. No Brasil para água potável e de abastecimento, o limite de cromo máximo permitido é de 0,05 mg/L [31] e 0,1 mg/L para efluentes [32]. Já para os alimentos, o nível máximo permitido é de 1,0 µg/mL para Cr^{+3} e 0,05 µg/mL para Cr^{+6} , tendo como os principais alimentos ricos em cromo, os frutos do mar, peixe, frango, leite e derivados [17].

Um dos grandes riscos em relação aos frutos do mar e peixes é que eles são organismos filtradores de possíveis contaminações no habitat em que vivem, ou seja, carregam uma maior probabilidade de contaminação por metais pesados, ocasionando o desenvolvimento de doenças por consumo humano quando o teor metálico está acima dos valores permitidos.

O trabalho de Bezerra [33] ilustra os riscos à saúde pela ingestão de doses de cromo hexavalente acima do permitido. No trabalho foram avaliadas as alterações no tecido hepático de 90 ratos ao ingerir doses de dicromato de potássio, variando de 0 a 36 mg/kg durante 90 dias e a possibilidade de diminuição no efeito ao incluir um probiótico na dieta desses roedores. A conclusão foi que os ratos ao ingerirem concentrações crescentes de cromo hexavalente produziram sinais clínicos de toxicidade e sérios danos hepáticos.

3.2

Métodos de redução do cromo hexavalente para cromo trivalente

Devido a esta grande diferença em relação a toxicidade desses compostos, órgãos de controle ambiental, cientistas, setores industriais e empresas ligadas a tecnologias ambientais estão focados em desenvolver métodos eficazes de redução, ou remoção, do cromo hexavalente em diversos meios como efluentes, solos contaminados e fumos metálicos. Os métodos de redução que estão sendo mais desenvolvidos e apresentam bons resultados são realizados através de processos químicos, eletroquímicos e biológicos [34].

Os métodos químicos de redução geralmente envolvem catalisadores nanoparticulados contendo ferro, manganês, níquel. Muitas vezes são utilizados sais destes metais, tais como o sulfato de ferro II e sulfato de manganês [35], ou até mesmo materiais metálicos que embora apresentem menor área superficial em comparação com os nanomateriais, são economicamente mais favoráveis. No entanto, a diminuição da área de contato poderá ter como consequência uma menor eficiência na redução.

Os métodos biológicos permitem que a redução ocorra de forma direta ou indireta. Na forma direta são utilizados organismos biológicos e a redução ocorre como resultado do metabolismo microbiano e a atividade da enzima “cromato redutase”. Na forma indireta, são utilizadas bactérias redutoras em condições anaeróbias [34]. O trabalho de Hayashi [13] estudou a redução do cromo hexavalente através de processos de bioadsorção em diferentes espécies de algas marinhas, evidenciando a grande importância do controle da temperatura e do pH ácido para favorecer a redução.

Apesar dos métodos biológicos de redução do cromo hexavalente serem uma solução de menor custo, como reportado por Hayashi [13], os métodos químicos são geralmente mais eficientes em larga escala e apresentam resultados promissores. No trabalho de Shi *et al.* [36], reporta-se a síntese de nanopartículas de ferro zero valente suportadas em bentonita para reduzir cromo hexavalente presente em águas residuais de galvanoplastia, com uma eficiência de redução maior que 90%. Os autores mostraram através da caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) que a principal função do suporte é diminuir a agregação das nanopartículas de ferro. Na ausência do suporte, estas partículas têm grande tendência a se aglomerar, diminuindo assim a dispersão, área superficial e consequentemente a eficiência da redução.

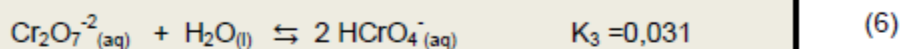
Segundo o trabalho de Miretzky & Cirelli [37], o método químico mais utilizado é a redução do cromo em meio ácido (pH = 2,0) seguido da precipitação em meio básico. O cromo reduzido precipita na forma de hidróxido de cromo III ($\text{Cr}(\text{OH})_3$), isto ocorre pelo incremento do pH na faixa de 8,0-9,0 utilizando óxido de cálcio (CaO). Embora a precipitação química seja um método eficiente, este tipo de processo tem a desvantagem de gerar resíduos sólidos. Por esta razão, a adsorção química passou a ser o método mais utilizado e a busca por materiais adsorventes de baixo custo tem aumentado consideravelmente.

3.2.1

Reações de cromo hexavalente e trivalente em meio líquido

O cromo em meio líquido pode sofrer diversas reações, envolvendo diferentes espécies deste elemento. Os compostos formados irão depender das condições do meio, mas principalmente da solubilidade, pH e da cinética de formação [16]. O grande desafio para obter eficiência no processo de redução do Cr^{+6} para Cr^{+3} é o controle desses fatores principais de forma a favorecer sempre a formação da espécie trivalente de forma estável.

No estudo realizado por Salaun *et al.* [38], foi demonstrado de forma quantitativa através das reações de equilíbrio, os compostos de cromo hexavalente que podem existir em solução aquosa e os efeitos do pH na existência desses compostos. São conhecidas 7 possíveis espécies de Cr^{+6} que podem ser formadas dependendo do pH do meio aquoso: íon cromato (CrO_4^{-2}), dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$), HCrO_4^- , H_2CrO_4 , HCr_2O_7^- , $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{-2}$ e $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{-2}$. No entanto, as espécies HCr_2O_7^- , $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{-2}$, $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{-2}$ são possíveis unicamente em soluções com pH menores que 0 e em concentrações de cromo total inferiores a 1 mol/L. Como meios líquidos contaminados encontrados na natureza terão pH maior que 0, estes íons não serão encontrados no meio ambiente [38]. Com isso, através das reações e constantes de equilíbrio podemos relacionar as quatro espécies existentes [38]:



Com as reações de equilíbrio (Equações 4 a 6) podemos definir as equações das constantes de equilíbrio K_1 , K_2 , K_3 (Equações 7 a 9):

$$K_1 = 0,20 = [\text{HCrO}_4^-] * [\text{H}^+] / [\text{H}_2\text{CrO}_4] \quad (7)$$

$$K_2 = 1,87 * 10^{-6} = [\text{CrO}_4^{-2}] * [\text{H}^+] / [\text{HCrO}_4^-] \quad (8)$$

$$K_3 = 0,031 = [\text{HCrO}_4^-]^2 / [\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}] \quad (9)$$

A Equação 10 mostra a relação entre pH e $[\text{H}^+]$:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

(10)

A concentração total de cromo, $[\text{Cr}]$, em uma solução pode ser expressa em função das concentrações das espécies presentes e as Equações 7, 8 e 9 permitem calcular as concentrações das espécies em função da $[\text{HCrO}_4^-]$ [38]:

Substituindo na Equação 11 as expressões encontradas nas Equações 12, 13 e 14, pode-se relacionar a concentração total de cromo em função de $[\text{HCrO}_4^-]$:

$$[\text{Cr}] = [\text{H}_2\text{CrO}_4] + [\text{HCrO}_4^-] + [\text{CrO}_4^{2-}] + 2 [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \quad (11)$$

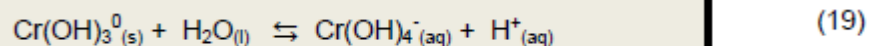
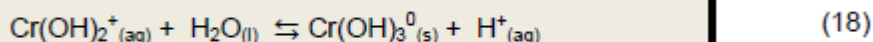
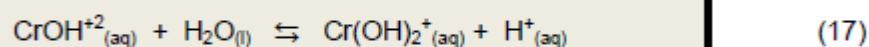
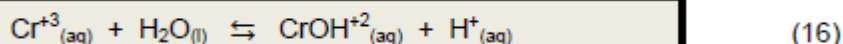
$$[\text{H}_2\text{CrO}_4] = [\text{H}^+] [\text{HCrO}_4^-] / K_1 \quad (12)$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = K_2 [\text{HCrO}_4^-] / [\text{H}^+] \quad (13)$$

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = [\text{HCrO}_4^-]^2 / K_3 \quad (14)$$

As Equações 10, 12, 13, 14 e 15 permitem calcular a concentração de todas as espécies de cromo hexavalente presentes em uma solução com concentração total de cromo $[\text{Cr}]$ e pH conhecidos. Pode-se concluir também que se a concentração $[\text{H}^+]$ é alta, o pH é baixo (meio ácido) e irá predominar a formação dos íons HCrO_4^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Em contrapartida para valores altos de pH (meio básico), a predominância será dos íons CrO_4^{2-} .

As reações envolvendo espécies de cromo trivalente em solução aquosa podem ser verificadas nas Equações 16 a 19 [39]:



Segundo a Equação 16, com a maior concentração de íons H^+ no meio reacional, o equilíbrio se desloca para o lado esquerdo da reação, incrementando a formação da espécie Cr^{3+} , ou seja, a presença desta espécie é favorecida em pH's baixos.

Tendo em vista as reações envolvendo todas as espécies de cromo, em meio ácido, irão prevalecer as espécies de cromo hexavalente, HCrO_4^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, e

a espécie de cromo trivalente, Cr^{+3} . Com isso, ao adicionar um agente redutor como ferro zero valente e níquel zero valente em uma solução aquosa contendo cromo hexavalente no meio ácido, com as espécies HCrO_4^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, estas serão reduzidas formando o Cr^{+3} , segundo as Equações 1 e 2. Outra forma de ocorrer a redução do cromo seria inicialmente manter o pH do meio ácido e em seguida alcalinizar o meio para que ocorra precipitação do hidróxido de cromo III ($\text{Cr}(\text{OH})_3$) [39].

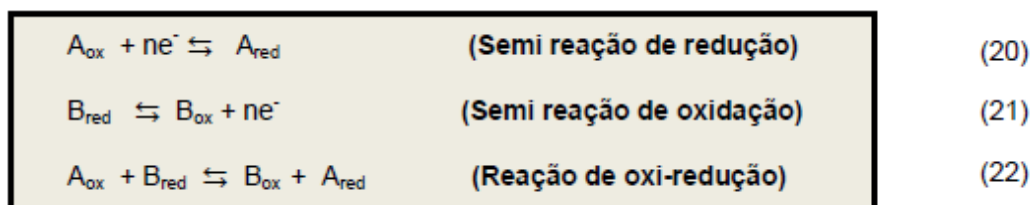
3.2.2

Processo de oxi-redução do cromo

O estado de oxidação do cromo é definido pelas condições do meio. Entender o processo de oxi-redução deste elemento, assim como a influência do pH, são de suma importância para a escolha dos materiais necessários na redução do cromo hexavalente em cromo trivalente.

Os processos de oxi-redução ocorrem através da transferência de elétrons, no qual uma espécie atuará como doadora de elétrons (agente redutor) para uma espécie com centros deficientes de elétrons (agente oxidante). Na redução, o cromo recebe elétrons de um material fortemente doador, alcançando um estado de oxidação mais negativo.

As reações químicas genéricas de oxidação, redução e oxi-redução podem ser observadas nas Equações 20 a 22:



Na Equação 22, a espécie A (agente oxidante) recebe elétrons da espécie B. Sofrendo redução, a espécie B (agente redutor), doa elétrons e sofre oxidação.

A relação de equilíbrio termodinâmico entre as duas semi reações pode ser descrita pela seguinte Equação 23:

$$\mu_A^{\text{red}} + \mu_B^{\text{oxi}} - \mu_A^{\text{oxi}} - \mu_B^{\text{red}} = -n F (E_A^{\text{red}} - E_B^{\text{red}}) \quad (23)$$

Onde:

$\mu^x_i \rightarrow$ Potenciais químicos das espécies;

$n \rightarrow$ Número de elétrons envolvidos nas semi-reações;

$F \rightarrow$ Constante de Faraday = 96484 J/V mol;

Através da reação de oxi-redução de A e B descrita na Equação 22, podemos substituir os potenciais químicos (μ) pelos potenciais do estado padrão (μ^0) e atividades químicas (a) das espécies envolvidas:

$$\mu^0_{A^{red}} + \mu^0_{B^{oxi}} - \mu^0_{A^{oxi}} - \mu^0_{B^{red}} + RT \ln (a_{A^{oxi}} * a_{B^{red}} / a_{A^{red}} * a_{B^{oxi}}) = - n F (E_A^{red} - E_B^{red}) \quad (24)$$

Pode-se relacionar a Equação 24, com a variação da energia de Gibbs (ΔG) e variação da energia de Gibbs padrão (ΔG^0) através da seguinte relação, Equações 25 e 26:

$$W = \Delta G = - n F (E_A^{red} - E_B^{red}) = \mu_{A^{red}} + \mu_{B^{oxi}} - \mu_{A^{oxi}} - \mu_{B^{red}} \quad (25)$$

$$\Delta G^0 = - n F (E_A^{0red} - E_B^{0red}) = \mu^0_{A^{red}} + \mu^0_{B^{oxi}} - \mu^0_{A^{oxi}} - \mu^0_{B^{red}} \quad (26)$$

Na Equação 25 pode-se calcular a variação da energia de Gibbs de uma reação de oxi-redução e verificar a espontaneidade da reação:

$$\begin{aligned} \Delta G < 0 &\rightarrow \text{Reação espontânea} \\ \Delta G > 0 &\rightarrow \text{Reação não espontânea} \end{aligned}$$

Pela relação encontrada nas Equações 25 e 26, onde $\Delta G = - n F (Eh)$ e $\Delta G^0 = \mu^0_{A^{red}} + \mu^0_{B^{oxi}} - \mu^0_{A^{oxi}} - \mu^0_{B^{red}}$, pode-se substituir na Equação 24 formando a Equação de Nernst que descreve o equilíbrio termodinâmico de uma reação de oxi-redução e tem sua fórmula geral:

$$E_h = E_h^\circ - (RT/nF) * \ln Q$$

(27)

Onde:

$E_h \rightarrow$ Potencial redox da reação;

$E_h^\circ \rightarrow$ Potencial redox nas condições padrão;

$R \rightarrow$ Constante geral dos gases = 8,31 J/K mol;

$T \rightarrow$ Temperatura absoluta (K);

$n \rightarrow$ Número de elétrons envolvidos nas semi-reações;

$Q \rightarrow$ Quociente das espécies envolvidas na reação redox;

$F \rightarrow$ Constante de Faraday = $9,65 * 10^4$ J/V mol;

Como foi mostrado nas Equações 1, 2 e 3 o cromo atua como agente oxidante ou redutor dependendo do caráter ácido ou básico do meio em que as espécies se encontram, o que define o potencial de redução do material envolvido na reação. Assim, a redução de cromo hexavalente para trivalente, será favorecida em meio ácido e irá requerer da presença de uma substância com potencial de oxidação superior ao do cromo, ou seja, de um forte agente redutor.

O artigo de Nobrega & Matos [40], mostra o favorecimento da redução do cromo em meio ácido. Ao avaliar a gravidade do prejuízo ambiental provocado por um vazamento de resíduos de solução sulfocrômica e consequente contaminação do solo, foi concluído que a matéria orgânica de caráter ácido presente no solo promoveu a redução do cromo hexavalente em trivalente, diminuindo drasticamente o impacto ambiental causado.

A distribuição e o predomínio das espécies de um determinado composto no meio em diferentes valores de pH é descrito avaliando o Diagrama de Pourbaix, também conhecido como diagrama de potencial E_h x pH. Este diagrama é uma representação gráfica que mostra as possíveis fases em equilíbrio e as áreas de estabilidade das várias espécies para um determinado elemento. A avaliação deste diagrama permite determinar qual será o melhor meio em que uma reação química deve ocorrer para a obtenção da espécie de interesse.

No trabalho de Franco [16], consta o Diagrama de Pourbaix do cromo, mostrando o predomínio das espécies trivalentes em condições redutoras (área de cor branca) e as espécies hexavalentes, em condições oxidantes (área de cor azul). Este Diagrama pode ser verificado na Figura 3:

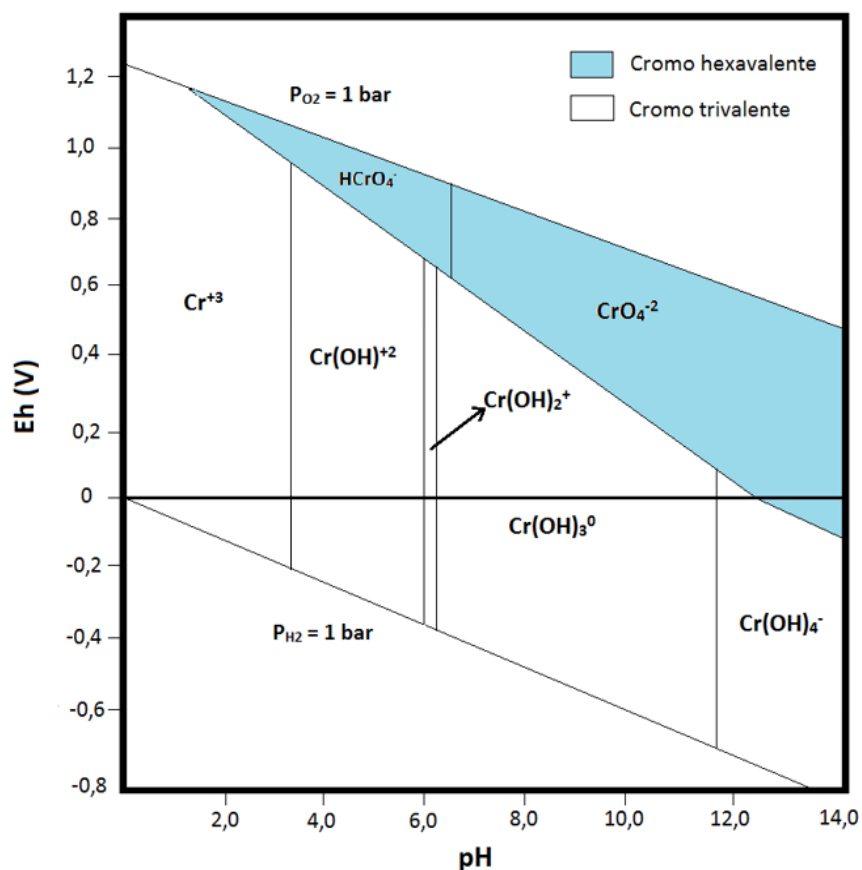


Figura 3: Diagrama de Pourbaix do elemento cromo (T: 298,15 K e P: 1 atm).
Fonte: FRANCO, Débora Vilela [18].

Considerando que não será aplicada tensão, o diagrama permite observar que nesta área ($E_h=0$), a eficácia na redução da espécie hexavalente ocorre na faixa de pH de 0 a 3,7, onde praticamente não ocorrem espécies de cromo VI e existe o predomínio da formação apenas do íon Cr^{+3} . Nesta mesma área, mas na faixa de pH de 7 a 12 existe o predomínio do hidróxido de cromo III (Cr(OH)_3). Na faixa de pH de 12 a 14, ocorre o predomínio da espécie de cromo hexavalente, CrO_4^{-2} .

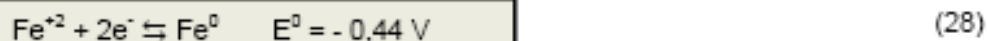
3.3

Aplicações de nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0$ suportadas em SiO_2 para redução do cromo hexavalente

A escolha da composição dos materiais que serão utilizados é considerada um dos maiores desafios para trabalhos científicos, principalmente de caráter ambiental. Um excelente material para a redução do cromo hexavalente para trivalente deverá conter algumas características indispensáveis, tais como boa disponibilidade, baixo custo para obtenção, ser um bom agente redutor, ter as propriedades necessárias para as aplicações propostas e não ser tóxico, ou apresentar baixa toxicidade.

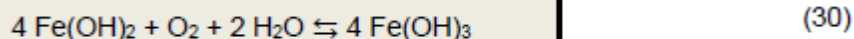
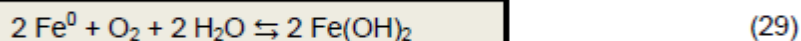
O ferro é um metal de transição do Grupo VIII, de número atômico 26 e massa molar de 55,846 g/mol. Apesar de ser o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre, não pode ser encontrado na natureza em sua forma elementar, somente nos minérios na forma de óxidos como hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4), siderita (FeCO_3) e limonita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Este elemento, devido a sua alta disponibilidade, baixo custo, baixa toxicidade e por ser um bom agente redutor, está sendo muito utilizado na degradação e redução de poluentes ambientais.

O ferro é um agente redutor relativamente forte se comparado a substâncias como: organoclorados, carbonatos, íon hidrogênio, sulfato, oxigênio e nitroaromáticos [41]. Na redução de poluentes ou contaminantes, tais como o cromo hexavalente, o ferro atuará como doador de elétrons para substâncias com deficiência. A Equação 28 mostra a semi reação anódica do $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{+2}$; já a semi reação catódica dependerá do poluente a ser reduzido.



Pelo fato de ser um bom agente redutor, o ferro zero valente em contato com oxigênio do ambiente, oxida com facilidade, diminuindo assim sua eficiência como produto de redução. Na síntese de materiais redutores contendo partículas de ferro zero valente, o desafio é a proteção do ferro, pois após a síntese, o metal reage rapidamente com o oxigênio do ambiente formando hidróxido de ferro II

(Fe(OH)₂), Equação 29, o qual geralmente continua reagindo com o oxigênio para formar hidróxido de ferro III (Fe(OH)₃), representado na Equação 30.



No trabalho de Vieira *et al.* [42], os autores mostram bons resultados utilizando acetona para proteger nanopartículas de ferro zero valente. O material sintetizado foi mantido imerso em acetona por 20 dias. A caracterização por DRX realizada antes e depois do teste confirmou que as nanopartículas continuaram em estado de oxidação zero valente, ou seja, a acetona protegeu o material contra a oxidação.

A introdução de um segundo metal em conjunto com o ferro formando um material bimetalico é comumente aplicada para aumentar a eficiência da reatividade em comparação ao sistema monometálico. Nestes materiais o metal presente em maior proporção atuará como doador de elétrons, enquanto que o segundo, além de contribuir na redução, terá como principal função catalisar a reação.

Uma das combinações de metais mais empregadas em nanopartículas bimetalicas é a de ferro e níquel. O níquel apresenta um potencial de redução ($\text{Ni}^{+2}/\text{Ni}^0 = -0,23 \text{ V}$) menos negativo que o do ferro ($\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^0 = -0,44 \text{ V}$). Na reação de redução do poluente, o níquel irá capturar o hidrogênio molecular formado durante a oxidação do ferro e o converterá em radicais hidrogênio (H[•]). Posteriormente, a redução do poluente será promovida pela adsorção desses radicais H[•] na sua estrutura molecular [43].

Deve-se ressaltar que nanomateriais de ferro zero valente têm a tendência de se aglomerar através de forças de Van der Waals e forças de atração magnética, chegando algumas vezes a coalescer, isto é, dois grãos se juntam por atração física e depois formam um único grão [44]. Este processo provoca uma diminuição da área superficial do material e consequentemente a reatividade. Para evitar a aglomeração dos grãos são utilizados materiais suporte como a sílica e carboximetilcelulose que atuam diminuindo a atração entre as nanopartículas [45].

A aplicação de suportes para evitar a aglomeração das nanopartículas e aumentar sua estabilidade é descrita por Gonçalves [44]. A autora descreve a

síntese de Fe/Ni suportado em sílica e quitosana para remediação de águas contaminadas com nimesulina, no trabalho se evidencia que a utilização desses suportes auxiliaram na formação de partículas mais dispersas, aumentando a efetividade do material na degradação do poluente.

A sílica (SiO_2) é um dos óxidos mais abundantes da crosta terrestre e está sendo muito utilizada em trabalhos científicos para proteger nanopartículas de metais com propriedade magnética, diminuindo assim a aglomeração dos grãos [44]. Estudos revelaram que além de garantir elevada estabilidade para as nanopartículas de ferro e níquel, a sílica também as protegeu contra a oxidação no meio ambiente, aumentando assim a reatividade [43].

Outra forma de recuperar a área superficial das nanopartículas de ferro e níquel devido à aglomeração dos grãos foi proposta por Zhou *et al.* [44]. Neste trabalho se comparou a eficiência da redução de cromo hexavalente utilizando nanopartículas bimetálicas de Fe^0/Ni^0 com a utilização de um equipamento de ultrassom frente ao método de agitação. Os resultados mostraram que o método de redução utilizando o ultrassom foi 5 vezes maior do que aquele sob agitação, ou seja, o ultrassom foi capaz de romper os agregados aumentando assim a reatividade do material.

Em virtude dos dados mencionados, pode-se verificar que as nanopartículas monometálicas de ferro são um bom agente redutor, no entanto, adicionar níquel na composição formando um nanomaterial bimetálico, ajuda a incrementar a redução dos poluentes. Em relação à tendência de aglomeração dos grãos, materiais suporte como a sílica, são decorados por nanopartículas de Fe-Ni, auxiliando na dispersão das nanopartículas, conseqüentemente impedindo que os grãos de Fe-Ni se aglomerem, evitando assim, a diminuição da área superficial das nanopartículas.

3.3.1

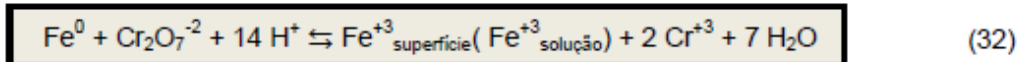
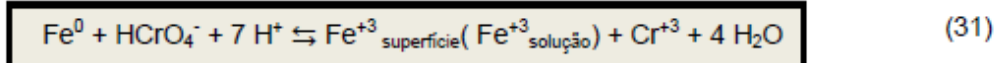
Mecanismo de redução do cromo hexavalente através de nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0$ e espontaneidade da reação

Definir os mecanismos de reação que ocorrem entre as nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0$ e o cromo hexavalente em solução aquosa não é uma tarefa elementar, pois diversas reações paralelas podem ocorrer dependendo das condições

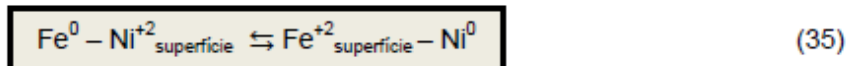
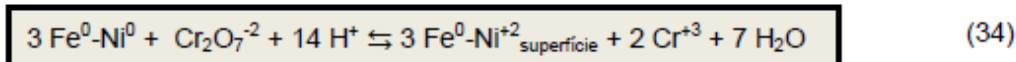
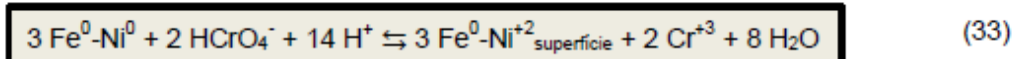
envolvidas. Visando o propósito da redução do cromo hexavalente, como foi mostrado anteriormente, a redução de cromo hexavalente para trivalente, será favorecida em meio ácido, o qual o potencial de redução padrão (E^0) do Cr^{+6} é maior que zero. Com isso, em uma solução de cromo hexavalente em meio ácido irá prevalecer as espécies HCrO_4^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ e suas quantidades dependem da concentração de cromo total e pH (Equações 14 e 15).

De acordo com Zhou *et al.* [44] que realizaram a redução do cromo hexavalente através de nanopartículas de ferro e níquel em equipamento de ultrassom para evitar a aglomeração, os resultados indicaram que ocorreu a redução em 3 etapas, no entanto neste trabalho foi considerada apenas a espécie predominante HCrO_4^- para a concentração de cromo e pH empregados. Com o intuito de demonstrar o mecanismo de forma genérica, serão consideradas ambas as espécies, HCrO_4^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

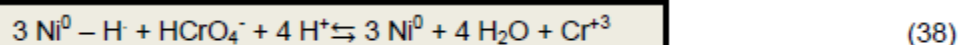
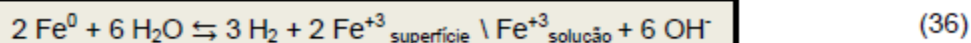
No primeiro passo o cromo hexavalente (HCrO_4^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) presente em solução no meio ácido seria reduzido diretamente pelo ferro zero valente o formando Cr^{+3} e Fe^{+3} , conforme descrito nas Equações 31 e 32:



Em segundo lugar várias células eletroquímicas podem formar devido ao contato entre os metais Fe^0 - Ni^0 . Este mecanismo consiste na transferência de elétrons do Fe^0 , agente redutor, para Ni^0 e simultaneamente, o Ni^0 também irá atuar como redutor do Cr^{+6} , conforme Equações 33, 34 e 35.



O terceiro passo do mecanismo pode ser mostrado nas Equações 36 a 38, inicialmente o Ni^0 adsorve o hidrogênio molecular proveniente da oxidação do Fe^0 , formando o hidreto de níquel. Em seguida, o hidreto de níquel é responsável pela redução do cromo hexavalente.



Outro ponto que deve ser analisado na avaliação de um material redutor é a medida da espontaneidade da reação através da variação da Energia de Gibbs (ΔG) que se relaciona diretamente com os potenciais de redução dos metais envolvidos através da Equação 26.

3.3.1.1

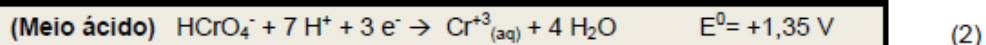
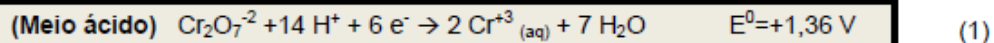
Determinação da espontaneidade da reação envolvendo Fe^0 e Cr^{+6}

Semi-reação anódica:

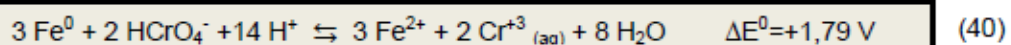
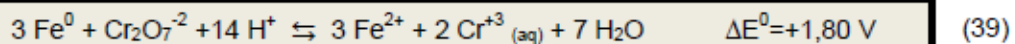


Semi-reação catódica:

Para a semi-reação catódica, Equações 1 e 2, em meio ácido estarão presentes as espécies de cromo trivalente, HCrO_4^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$, em diferentes proporções dependendo da concentração de cromo total e pH.



Reação de Oxi-redução:



Após calcular a variação do potencial de oxi-redução padrão (ΔE^0), Equações 39 e 40, pode-se verificar a espontaneidade desta reação da seguinte forma:

- $\text{Fe}^0 / \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$:

$$\Delta G^0 = - 6 * 9,65 * 10^4 (+1,36 - (-0,44))$$

$$\Delta G^0 = - 104,22 * 10^4 \text{ J}$$

$\Delta G^0 < 0 \rightarrow$ Favorável a ocorrência da reação

- $\text{Fe}^0 / \text{HCrO}_4^-$:

$$\Delta G^0 = - 6 * 9,65 * 10^4 (+1,35 - (-0,44))$$

$$\Delta G^0 = - 103,641 * 10^4 \text{ J}$$

$\Delta G^0 < 0 \rightarrow$ Favorável a ocorrência da reação

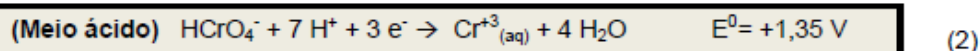
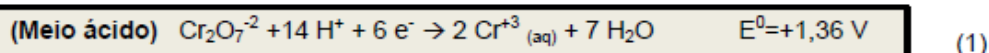
3.3.1.2

Determinação da espontaneidade da reação envolvendo Ni^0 e Cr^{+6}

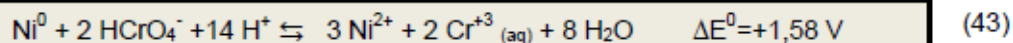
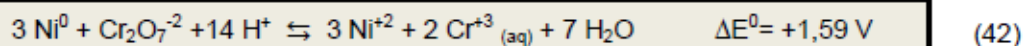
Semi-reação anódica:



Semi-reação catódica:



Reação de Oxi-redução:



Da mesma forma, pode-se verificar a espontaneidade desta reação:

- $\text{Ni}^0 / \text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$:

$$\Delta G^0 = -6 * 9,65 * 10^4 (+1,36 - (-0,23))$$

$$\Delta G^0 = -92,061 * 10^4 \text{ J}$$

$\Delta G^0 < 0 \rightarrow$ Favorável a ocorrência da reação

- $\text{Ni}^0 / \text{HCrO}_4^-$:

$$\Delta G^0 = -6 * 9,65 * 10^4 (+1,35 - (-0,23))$$

$$\Delta G^0 = -91,482 * 10^4 \text{ J}$$

$\Delta G^0 < 0 \rightarrow$ Favorável a ocorrência da reação

Diante do exposto, pode-se verificar que os metais Fe^0 e Ni^0 irão atuar de forma espontânea como agentes redutores em meio ácido, no entanto, devido ao menor potencial de redução e maior quantidade, o ferro será o principal agente redutor do cromo hexavalente.

3.4

Materiais que podem ser utilizados na redução do cromo hexavalente

3.4.1

Nanomateriais

A nanotecnologia é uma das áreas da ciência de materiais que mais vem trazendo revolução para a humanidade nos últimos anos, deixando de ser promessa para o futuro e se tornando uma grande realidade. Esta ciência pode ser definida como o domínio e controle da matéria na escala nanométrica, atuando na criação de materiais para diversas áreas.

Os nanomateriais são formados por partículas com dimensões da ordem de um a cem nanômetros. Materiais constituídos de partículas nanométricas apresentam uma grande área superficial, característica que vem trazendo grande avanço para problemas ambientais, principalmente na degradação de poluentes, pois um aumento da razão entre a área superficial e o volume de material gera uma maior reatividade e efetividade na redução de poluentes como os metais pesados.

O trabalho de Mancilla [9], demonstra a influência do tamanho da área superficial na eficiência para despoluição de solos contaminados com metais pesados ao comparar materiais de ferro zero valente em escala micrométrica (tamanho médio de partícula de 40 μm) com nanométrica (tamanho médio de partícula entre 40 a 70 nm). Os resultados evidenciaram que ambos os materiais obtiveram resultados promissores como agentes de remediação de metais pesados, no entanto, o nanomaterial foi em torno de 1,5 % mais eficiente, este fato pode estar relacionado a uma maior área superficial, aumentando assim seu potencial de interações químicas.

As nanopartículas bimetálicas fazem parte de uma classe de nanomateriais que estão sendo aplicadas em diversos campos, principalmente como agentes de

remediação na contaminação por metais pesados. De acordo com o seu padrão de mistura e estrutura geométrica, elas podem ser divididas em quatro tipos diferentes [46]:

- Casca-caroço: Formada quando um metal fica no interior, ou seja, no núcleo da nanopartícula bimetálica e um segundo metal irá depositar na superfície constituindo uma espécie de casca. Geralmente para obter esse tipo de estrutura de material, deve-se adicionar primeiro o metal que ficará no núcleo e, em seguida, adicionar o segundo metal que se depositará na superfície do primeiro metal.
- Subgrupos segregados: Classificados desta forma quando há aglomeração dos metais separadamente, no entanto, na interface há uma mistura desses dois metais ou apenas algumas ligações.
- Misturas: Formadas quando há uma mistura desses dois metais de forma organizada ou aleatório no nanomaterial bimetálico.
- Multi camadas: Classificada desta forma quando há formação de estruturas alternadas de cada tipo de metal pelo nanomaterial.

Segundo Nascimento [46], fatores como força de ligação entre os dois metais, energia de superfície, tamanho atômico dos metais, efeitos eletrônico-magnéticos e transferência de cargas irão influenciar na formação desses diferentes tipos de estruturas.

3.4.2

Lã de aço

A lã de aço é um material abrasivo formado por linhas de aço muito finas e entrelaçadas, muito utilizada na limpeza doméstica e de peças metálicas, remoção de tinta, polimento de objetos, etc. Este material é produzido em larga escala e encontrado em vários locais para venda.

Sua composição química é basicamente 99,9 % Ferro e 0,1 % Carbono, não é biodegradável e sua decomposição ocorre através de reações químicas. A oxidação deste material tem como produto final o óxido de ferro, encontrado naturalmente no ambiente. Embora a lâ de aço ainda não seja reciclável, devido à degradação através da oxidação, não causa grandes impactos ao meio ambiente se comparado a utilização de produtos químicos.

Apesar de possuir uma menor área superficial em comparação as nanopartículas bimetálicas de Fe^0 e Ni^0 , e com isso uma possível menor reatividade e efetividade na redução do cromo hexavalente, a principal razão para aplicação deste material é devido ao seu baixo custo, disponibilidade e incentivar a utilização de materiais simples para o desenvolvimento de pesquisas científicas.

3.5

Principais técnicas de caracterização de materiais utilizadas

3.5.1

Difração de Raios-X (DRX)

Esta técnica de caracterização permite determinar a estrutura cristalina das fases presentes, tamanho médio do cristalito, vacâncias, trincas e a composição de um determinado material. O material analisado pode ser sólido ou em pó, no entanto, não se aplica a materiais totalmente amorfos e nem a líquidos.

Após colocar a amostra em um porta amostra de material adequado e ao estabelecer os parâmetros necessários para a análise como intervalo do ângulo 2θ , o incremento (variação do grau desejado) e o tempo por passo, o equipamento incide um feixe de raios-X sobre o material e cada átomo irá transmitir ou refletir ondas eletromagnéticas, ocorrendo o fenômeno de interferência chamado difração. Essas interferências podem ser construtivas ou destrutivas e seguirão a Lei de Bragg, de acordo com a Figura 4 e Equação 44:

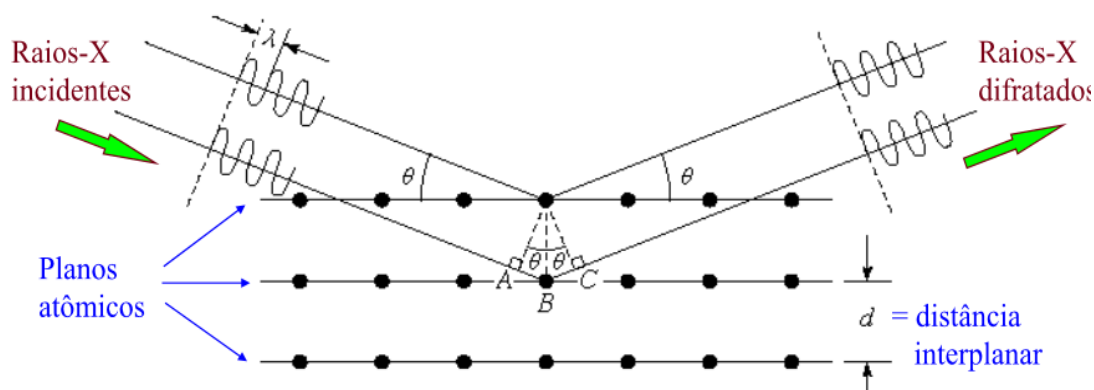


Figura 4: Esquema da difração de Bragg.
Fonte: PACIORNIK, Sidnei [47].

$$2 d \sin\theta = n \lambda$$

(44)

Onde:

$d \rightarrow$ Distância interplanar;

$\lambda \rightarrow$ Comprimento de onda do raios-X (Å);

$n \rightarrow$ Número inteiro;

$\theta \rightarrow$ Ângulo de incidência ou reflexão do feixe incidente;

Ao final do tempo de análise é gerado um difratograma de intensidade (contagens para um tempo pré-determinado) x ângulo de incidência (2θ) contendo os picos referentes à amostra analisada. A comparação do difratograma da amostra com os de materiais conhecidos e tabelados, permite a identificação da estrutura do material. O refinamento dos resultados pode ser realizado utilizando programas de computação como o Topas da Bruker [48].

3.5.2

Espectrofotometria UV-Visível

A técnica de Espectrofotometria é definida como um processo que utiliza a luz como uma forma de energia ondulatória e pela absorção da radiação eletromagnética absorvida, emitida, refletida e dispersa, permite medir a concentração de diversas substâncias químicas. A Espectrofotometria UV-Visível

estuda uma parte desse espectro que será a região ultravioleta localizada na faixa de comprimento de onda inferior a 400 nm e a região visível na faixa de 400 a 800 nm, conforme Figura 5.

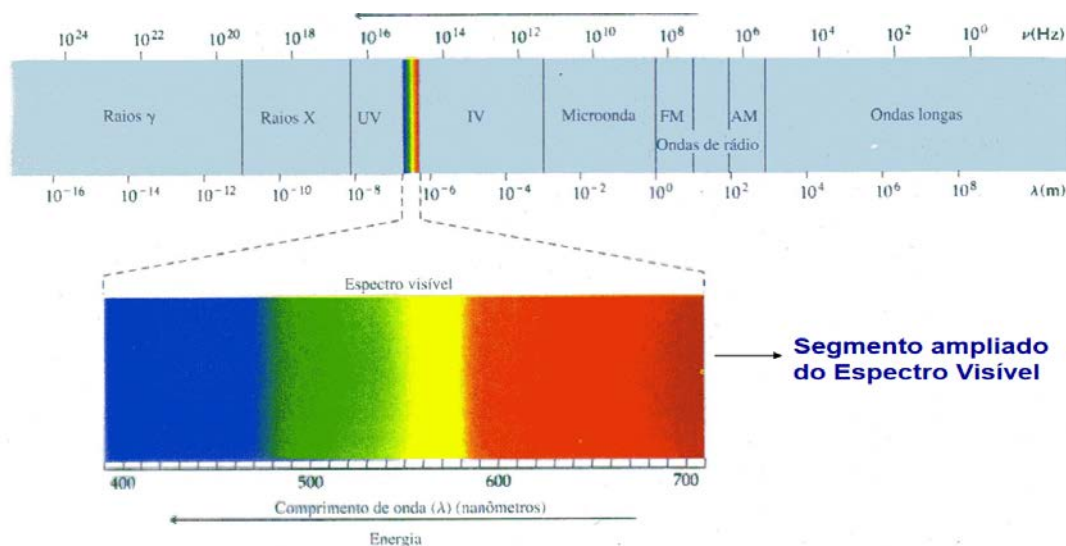


Figura 5: Espectro eletromagnético.
Fonte: SARAN, Maria Luciana [49].

A identificação através desta técnica ocorre quando um composto químico absorve energia na forma de fótons, seus elétrons ficam excitados, ocorrendo a transição de um orbital de mais baixa energia para um de mais alta energia [49]. Como pode ser observado no espectro eletromagnético, algumas vezes a energia necessária para esta transição ocorre em comprimentos de onda localizados na faixa do visível e em outros casos é necessária uma maior energia associada a comprimentos de onda na faixa do ultravioleta [49].

A lei que fundamenta a espectrofotometria é denominada Lei de Lambert-Beer. Esta lei na verdade é a união da Lei de Beer e Lei de Lambert. Inicialmente no ano de 1852, August Beer observou a relação existente entre a transmissão de luz e a concentração do meio por onde passa um feixe de luz, mostrando que a intensidade da luz emitida decresce exponencialmente a medida que a concentração da substância absorvente aumenta aritmeticamente, conforme Figura 6 e Equação 45 [50].

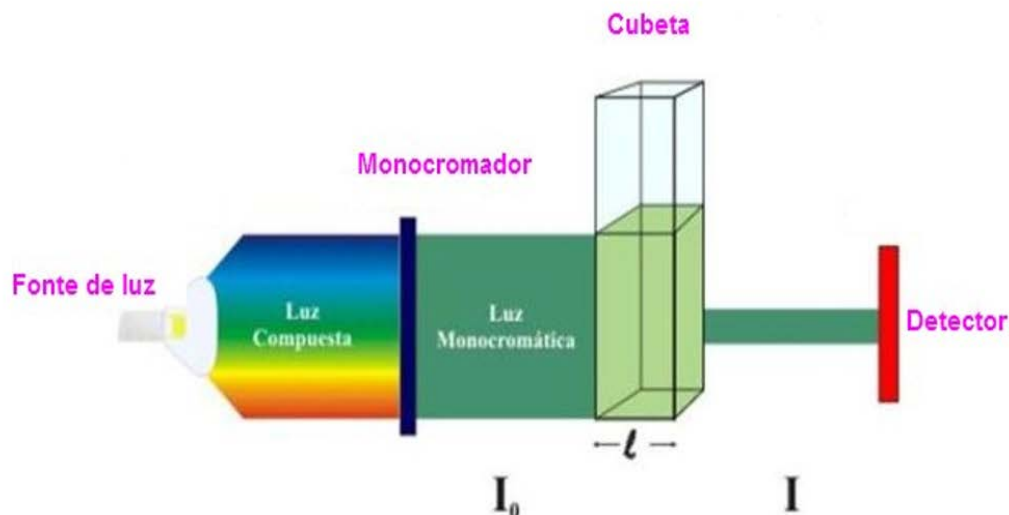


Figura 6: Esquema de Espectrofotometria.
Fonte: DOS SANTOS, Luiz Ricardo [50].

$$I = I_0 \cdot 10^{-kc} \quad (45)$$

Onde:

$I \rightarrow$ Intensidade de luz transmitida;

$I_0 \rightarrow$ Intensidade de luz incidente;

$k \rightarrow$ Coeficiente de absorção do meio (varia com o meio absorvente empregado);

$c \rightarrow$ Concentração da substância absorvente;

Anos depois em 1870, Lambert relacionou a transmissão de luz através do meio e a espessura do meio absorvente, mostrando que a intensidade do feixe de luz emitida decresce exponencialmente a medida que a espessura do meio absorvente aumenta aritmeticamente, conforme Equação 46.

$$I = I_0 \cdot 10^{-k \cdot l} \quad (46)$$

Onde:

$I \rightarrow$ Intensidade de luz transmitida;

$I_0 \rightarrow$ Intensidade de luz incidente;

$k' \rightarrow$ Coeficiente de absorção do meio (varia com o meio absorvente empregado);

$L \rightarrow$ Espessura do meio absorvente;

Essas duas leis simultaneamente fundamentam a Lei de Lambert-Beer, a qual mostra que a quantidade de luz absorvida ou transmitida por uma determinada solução depende da concentração do soluto e da espessura da solução. Essa lei também diz que a razão entre a intensidade da luz transmitida (I) e a intensidade de luz incidente (I_0), denominada Transmitância (T) é expressa pela seguinte Equação 47:

$$T = I / I_0 = 10^{-\epsilon c L} \quad (47)$$

Onde:

$T \rightarrow$ Transmitância;

$\epsilon \rightarrow$ Coeficiente de absorvidade molar;

$L \rightarrow$ Espessura do meio absorvente;

$c \rightarrow$ Concentração da substância química;

A absorbância (A) que é também conhecida como Densidade Óptica é a capacidade intrínseca que as substâncias químicas têm em absorver radiação em uma determinada frequência específica e comprimento de onda. Esta propriedade está relacionada com a Transmitância de acordo com a Equação 48.

$$A = 1 / T = -\log 1/T \quad (48)$$

Substituindo T na Equação 47, encontramos a chamada equação da Lei de Lambert-Beer, a qual mostra que a absorbância é diretamente proporcional a concentração da substância química analisada, conforme verificado na Equação 49:

$$A = \epsilon L C \quad (49)$$

Onde:

$A \rightarrow$ Absorbância;

$\epsilon \rightarrow$ Coeficiente de absortividade molar;

$L \rightarrow$ Espessura do meio absorvente;

$c \rightarrow$ Concentração da substância química;

Essa relação linear entre absorbância e concentração do soluto é muito importante, pois para determinar a concentração de uma solução composta por uma substância química conhecida, pode-se fazer uma curva de calibração, analisando diversas concentrações preparadas e através da análise no equipamento espectrômetro será verificada a absorbância máxima para cada concentração em um mesmo comprimento de onda. Com esses valores de absorbância e da concentração da solução pode-se construir um gráfico de absorbância x concentração que será uma reta e a inclinação desta reta irá corresponder ao coeficiente de absortividade molar naquele comprimento de onda multiplicado pela espessura do meio absorvente (cubeta de análise).

Existem diversos métodos espectrofotométricos para análise, um dos mais simples utilizados é a colorimétrica. Cada substância química possui uma cor, pois absorve luz visível e a luz não absorvida ou transmitida em um determinado comprimento de onda será responsável pela coloração final. Para a aplicação desta técnica são adicionados reagentes apropriados que irão formar complexantes coloridos na solução de uma determinada substância química que se deseja determinar a concentração e a intensidade da cor formada é comparada com a intensidade de cor de soluções dessa mesma substância química, com concentrações já conhecidas. Através da relação de proporcionalidade linear entre a absorbância máxima em um determinado comprimento de onda e a concentração, pode-se determinar a concentração da solução analisada. A Tabela 3 mostra as cores absorvidas e refletidas para cada comprimento de onda de máxima absorção [49].

Tabela 3: Cor absorvida e refletida em um determinado comprimento de onda de máxima absorção.

COMPRIMENTO DE ONDA DE MÁXIMA ABSORÇÃO (nm)	COR ABSORVIDA	COR REFLETIDA
380 - 420	Violeta	Verde - Amarelo
420 - 440	Violeta - Azul	Amarelo
440 - 470	Azul	Laranja
470 - 500	Azul - Verde	Vermelho
500 - 520	Verde	Roxo
520 - 550	Amarelo - Verde	Violeta
550 - 580	Amarelo	Violeta - Azul
580 - 620	Laranja	Azul
620 - 680	Vermelho	Azul - Verde
680 - 780	Roxo	Verde

Fonte: SARAN, Maria Luciana [49].

A técnica colorimétrica é a mais comumente utilizada para determinação da concentração de cromo hexavalente em meio líquido. Este método consiste na adição da 1,5-difenilcarbazida (DFC) ($((C_6H_5)NHNH)_2CO$) que irá reagir em meio ácido ($pH=2$) com o cromo hexavalente (Cr^{+6}), resultando em uma solução de cor violeta, devido a formação do complexo ($[Cr(C_6H_5NHNHCON=NC_6H_5)_2]^+$), o qual tem a máxima absorbância no comprimento de onda de 540 nm [51 e 52].

A 1,5-difenilcarbazida (DFC) é um reagente altamente seletivo e praticamente não reage com outros elementos, inclusive com cromo trivalente (Cr^{+3}) caso esteja presente também na solução [51 e 53]. Através desse método pode-se construir uma curva de calibração de diferentes concentrações de uma solução contendo Cromo hexavalente e construir o gráfico de absorbância no comprimento de onda de 540 nm versus concentração para obtenção da equação da reta. Utilizando essa equação da reta é possível determinar a concentração de uma solução desconhecida contendo cromo hexavalente.

4

Materiais e Metodologia

4.1

Fluxograma geral da metodologia aplicada

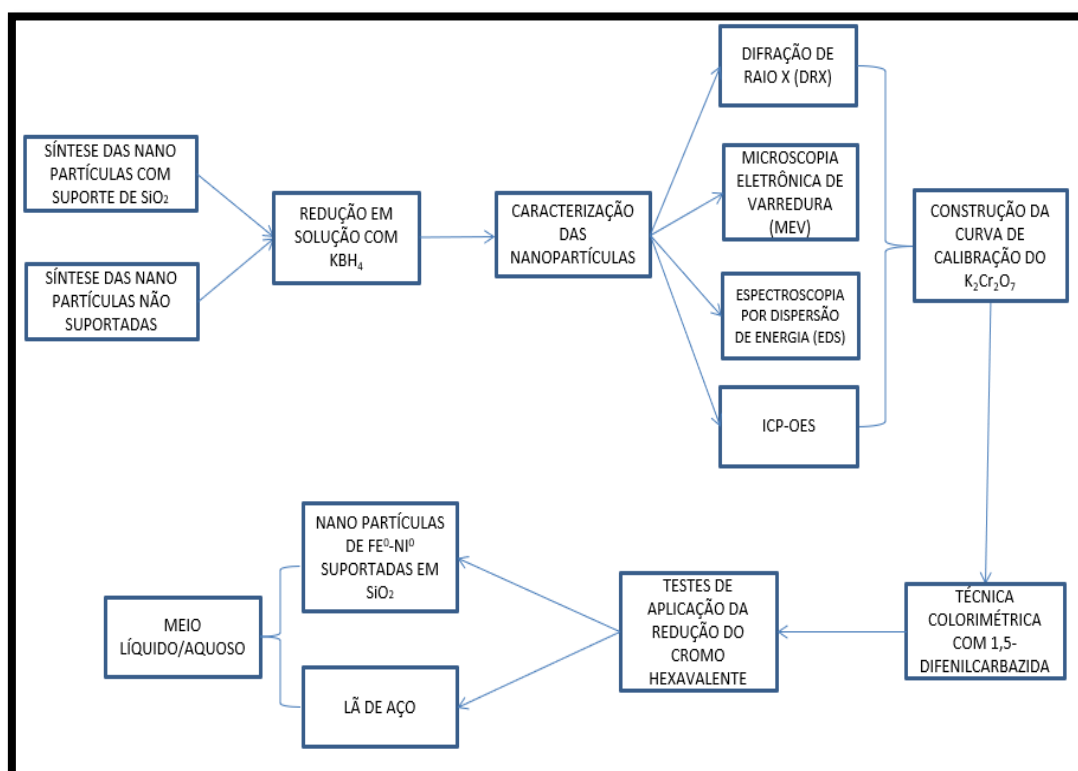


Figura 7: Fluxograma geral da metodologia aplicada.

4.2

Síntese das nanopartículas de Fe⁰-Ni⁰ autossuportadas

Inicialmente a síntese das nanopartículas de Fe⁰ e Ni⁰ foi realizada seguindo o procedimento experimental descrito por ZHOU, Xiaobin *et al.* [44] com algumas adaptações, visando utilizar reagentes e materiais disponíveis no laboratório de trabalho e levando em consideração também a baixa toxicidade dos reagentes.

Os materiais, reagentes e equipamentos utilizados estão na Tabela 4:

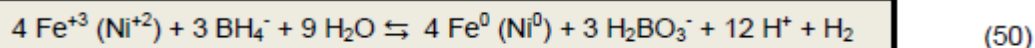
Tabela 4: Materiais, reagentes e equipamentos utilizados na síntese de nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0$ autossuportadas.

REAGENTE	FÓRMULA MOLECULAR	GRAU DE PUREZA	MARCA
Nitrato de Ferro III nonahidratado	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	98-100 %	Isofar
Nitrato de Níquel II hexahidratado	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	98-100 %	Isofar
Borohidreto de Potássio	KBH_4	99,9 %	Sigma-Aldrich
Etanol Absoluto	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	99,5 %	Isofar
Água Milli-Q	H_2O	-	-
MATERIAIS			
Becker de vidro de 50 mL			
Becker de vidro de 250 mL			
Proveta de vidro de 50 mL			
Pipeta Volumétrica de 25 mL			
Pequena barra magnética			
Tubo Falcon de 50 mL			
EQUIPAMENTOS		MODELO	MARCA
Agitador magnético com aquecimento		C-MAG HS 7	IKA
Centrífuga		NT 810	NOVA TÉCNICA
pHmetro		SP 1800	SENSOGLASS
Balança Analítica		AY220	SHIMADZU

Foram pesados em beakers de 50 mL, 2,90 g de nitrato de ferro III nonahidratado e 0,10 g de nitrato de níquel II hexahidratado, de forma a obter uma razão ferro/níquel de 20/1 em massa e esses compostos foram dissolvidos separadamente com 25 mL cada de solução de etanol e água Milli-Q (na proporção de 1:4) e transferidos para um becker de 250 mL.

Este becker de 250 mL contendo as soluções foi colocado em cima de um agitador magnético com uma pequena barra magnética e deixado sob agitação por 30 minutos para obter uma mistura homogênea dessas soluções. Em paralelo, foi preparada uma solução de borohidreto de potássio 1,08 mol/L, dissolvendo 5,82 g de KBH_4 em 100 mL de água Milli-Q.

Após a homogeneização das soluções metálicas, foi adicionado gota a gota, 100 mL da solução de KBH_4 a esta mistura de forma lenta e sob agitação constante. Foi calculada a concentração da solução de 1,08 mol/L para garantir o excesso de borohidreto de potássio, assegurando a redução completa dos íons metálicos de ferro e níquel que estão em solução, de acordo com a seguinte Equação 50:



Ao final da adição do borohidreto de potássio, a solução ficou em repouso por aproximadamente 4 horas, devido à reação ser extremamente exotérmica e ocorrer liberação de gás de hidrogênio. Posteriormente, a mistura foi separada em tubos Falcon de 50 mL, sendo lavada 4 vezes com etanol e 1 vez com água Milli-Q, a cada lavagem a amostra era centrifugada com 4000 rpm de rotação e 5 minutos.

4.3

Síntese das nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0$ suportadas em SiO_2

Para esta síntese foi seguida a metodologia experimental encontrada em GONÇALVES, Andressa A. *et al.* [43], com algumas adaptações, da mesma forma da síntese anterior.

Os materiais, reagentes e equipamentos podem ser verificados na Tabela 5:

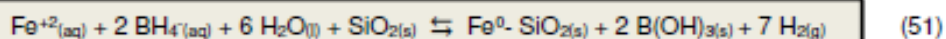
Tabela 5: Materiais, reagentes e equipamentos utilizados na síntese de nanopartículas de Fe⁰-Ni⁰ suportadas em SiO₂.

REAGENTE	FÓRMULA MOLECULAR	GRAU DE PUREZA	MARCA
Sulfato de Ferro II heptahidratado	FeSO ₄ * 7 H ₂ O	≥ 99 %	MERCK
Sulfato de Níquel II hexahidratado	NiSO ₄ * 6 H ₂ O	≥ 99 %	MERCK
Dióxido de Silício	SiO ₂	Não informado	Forcoven Products
Borohidreto de Potássio	KBH ₄	99,9 %	Sigma-Aldrich
Hidróxido de Sódio P.A.	NaOH	≥ 99 %	Isofar
Hidróxido de Sódio 1 mol/L	NaOH	-	Preparada no laboratório
Acetona P.A.	C ₂ H ₆ O	99,5 %	Isofar
Água Milli-Q	H ₂ O	-	-
MATERIAIS			
Becker de vidro de 50 mL			
Erlenmeyer de vidro de 250 mL			
Proveta de vidro de 50 mL			
Balão Volumétrico de 50 mL			
Pequena barra magnética			
Filtro membrana de 0,1 µm			
EQUIPAMENTOS	MODELO	MARCA	
Agitador magnético com aquecimento	C-MAG HS 7	IKA	
Banho Ultrassom	NI 1206	NOVA INSTRUMENTS	
pHmetro	SP 1800	SENSOGLASS	
Balança Analítica	AY220	SHIMADZU	

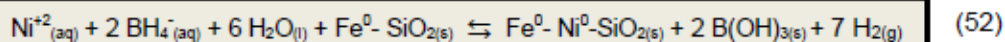
Inicialmente foi preparada, em um balão volumétrico, uma solução de sulfato de ferro II heptahidratado de 0,144 mol/L, dissolvendo 2,006 g de em 50 mL de água Milli-Q e transferida para um erlenmeyer de 250 mL com uma pequena barra magnética. Esta solução ficou sob agitação por 10 minutos em um agitador magnético e após este tempo foi adicionado 2,0028 g de sílica (SiO₂) com granulometria de 100 mesh (0,149 mm), deixando em agitação por 30 minutos.

Após a agitação de 30 minutos, foram adicionadas 10 gotas de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 1 mol/L previamente preparada para ajuste do pH em 6,8. Com a verificação do pH em torno de 6,8, foram adicionados

1,7056 g de borohidreto de potássio lentamente e sob agitação constante para a redução do Fe^{+2} presente na solução, Equação 51. A quantidade de borohidreto de potássio foi calculada com excesso de forma a garantir a redução do Fe^{+2} inicialmente e a redução do Ni^{+2} é adicionado em uma etapa posterior.



A mistura ficou sob agitação por 30 minutos devido ao grande desprendimento de gás hidrogênio. Ao final dos 30 minutos, a solução foi levada para o ultrassom por 5 minutos, a fim de garantir que a dispersão das partículas de Fe^0 , retornando para a placa de agitação magnética. Finalmente, foi adicionado 0,4870 g de Sulfato de Níquel II hexahidratado para redução do Ni^{+2} pelo KBH_4 colocado em excesso, de acordo com a Equação 52:



Após a agitação de 20 minutos, a solução ficou em repouso por 3 minutos e em seguida foi encaminhada para o ultrassom por 5 minutos. Posteriormente foi filtrada utilizando um filtro membrana de 0,1 μm em um sistema de filtração a vácuo, sendo lavada com água Milli-Q e no final com acetona PA para evitar a oxidação imediata. Em seguida, a amostra foi levada para caracterização na Difração de Raios-X para confirmação das fases presentes e determinação estrutural, Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)-Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) para análise das características morfológicas das superfícies e a composição química de diversos pontos do material e ICP para determinação dos teores dos elementos presentes.

4.3.1

Estabilidade das nanopartículas de Fe^0 - Ni^0 suportadas em SiO_2

No presente trabalho foram realizadas análises no DRX após a síntese das nanopartículas de Fe^0 e Ni^0 suportadas em SiO_2 e estas ficaram armazenadas no dessecador a vácuo por 30 dias. Após 30 dias de armazenamento foi novamente realizada a caracterização visando verificar se ocorreu oxidação dos metais presentes nas nanopartículas com o tempo.

4.4

Caracterização das nanopartículas $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0$ suportadas em SiO_2

4.4.1

Difração de Raios-X (DRX)

As amostras sintetizadas foram analisadas por DRX no Laboratório de Difração de Raios-X da PUC-Rio, utilizando um difratômetro D8 Discover da Bruker, equipado com detector Lynxeye, discriminador e radiação $\text{CuK}\alpha$ e operado em 40 kV e 40 mA. As amostras foram previamente maceradas em gral de ágata e colocadas em porta amostra de alumínio. As análises se realizaram na faixa de 2θ 15° a 90° , incremento de $0,02^\circ$ e 1,2 segundos por passo.

Inicialmente as amostras eram analisadas em um tempo de 10 minutos, devido à possibilidade de oxidação das nanopartículas em contato com o oxigênio do ambiente e depois era realizada a análise com um tempo de duração maior em torno de 2 horas conforme as condições citadas para obter um maior detalhamento do material.

4.4.2

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)

Para esta técnica foram analisadas as amostras de nanopartículas de Fe^0 e Ni^0 suportadas em SiO_2 e a lâ de aço para comparação das imagens em relação à morfologia da superfície desses materiais. As análises de microscopia eletrônica de varredura ocorreram no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da PUC-Rio, utilizando o equipamento da marca JEOL, modelo JSM-6510LV com sonda de EDS acoplada da marca Thermo, modelo Noran System 7.

As imagens das amostras de nanopartículas foram realizadas com detector de elétron tipo BEC (retroespalhado) e SEI (secundário) com uma voltagem de aceleração de 20 kV, magnificação de 100, 1.600 e 10.000 vezes com escala de $100\text{ }\mu\text{m}$ e $10\text{ }\mu\text{m}$. Já para as amostras de lâ de aço foi utilizado detector de elétron tipo SEI (secundário), a voltagem de aceleração foi de 20 kV, magnificação de 50 e 2.000 vezes e escala de $500\text{ }\mu\text{m}$ e $10\text{ }\mu\text{m}$.

Em seguida, foi realizada a análise de EDS para determinação da composição elementar em 3 pontos distintos da amostra de nanopartículas com detector Nanotrace, voltagem de aceleração de 20 kV, magnificação de 1.600 vezes e escala de 10 μm .

4.4.3

Plasma Indutivamente Acoplado-Espectrometria Ótica de Emissão (ICP-OES)

As amostras sintetizadas foram caracterizadas por ICP-OES no LABSPECTRO da PUC-Rio utilizando o equipamento Optima 7300 DV da marca Perkin Elmer. Para o preparo foram dissolvidos 0,0290 gramas de uma amostra contendo nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0/\text{SiO}_2$ em 1 mL de uma mistura de ácido fluorídrico PA (HF) / ácido clorídrico PA (HCl) na proporção de 1:1, sendo completado para um volume de 50 mL com água deionizada e finalmente diluída por um fator de 10x, também com água deionizada, constituindo-se assim na amostra de leitura que foi submetida ao processo de leitura no equipamento.

As condições efetuadas foram as seguintes: Ar plasma de 15 L/min; Ar auxiliar de 1,0 L/min; Ar de nebulização de 0,50 L/min; Injetor: 2,0 mm; Potência aplicada; 1400W; Nebulizador concêntrico modelo opalMist AR30-07-PFA2; câmara ciclônica de teflon e Taxa de aspiração de 1,50 mL/min.

4.5

Redução do cromo hexavalente em cromo trivalente

4.5.1

Preparo da solução padrão de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 0,001 mol/L

Foi preparada uma solução padrão de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 0,001 mol/L e a partir desta solução foram realizadas diluições com água destilada para a obtenção das demais soluções empregadas na construção da curva de calibração utilizada para determinação da concentração de cromo hexavalente que

permanece em solução após o processo de redução. Os materiais e reagentes encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6: Materiais, reagentes e equipamentos utilizados no preparo da solução padrão de dicromato de potássio 0,001 mol/L.

REAGENTE	FÓRMULA MOLECULAR	GRAU DE PUREZA	MARCA
Dicromato de Potássio P.A	$K_2Cr_2O_7$	99 %	Vetec
Água Destilada	H_2O	-	-
MATERIAIS			
Pipeta volumétrica de 20 mL			
Espátula metálica			
Vidro de relógio			
Balão Volumétrico de 200 mL			
EQUIPAMENTOS	MODELO	MARCA	
Balança Analítica	AY220	SHIMADZU	

Para a preparação da solução reagente de dicromato de potássio 0,001 mol/L, foram pesados em um vidro de relógio 0,0588 g de dicromato de potássio P.A e transferidos para um balão volumétrico de 200 mL, sendo posteriormente diluído com água destilada até completar o volume do balão volumétrico.

4.5.2

Preparo da solução padrão de 1,5-difenilcarbazida

Os materiais, reagentes e equipamentos utilizados no preparo desta solução encontram-se na Tabela 7:

Tabela 7: Materiais, reagentes e equipamentos utilizados no preparo da solução padrão de 1,5-difenilcarbazida.

REAGENTE	FÓRMULA MOLECULAR	GRAU DE PUREZA	MARCA
1,5 Difenilcarbazida	$((C_6H_5)NHNH)_2CO$	$\geq 98\%$	Sigma-Aldrich
Acetona P.A.	C_2H_6O	99,5 %	Isofar
MATERIAIS			
Pipeta volumétrica de 20 mL			
Proveta de vidro de 100 mL			
Espátula metálica			
Vidro de relógio			
Balão Volumétrico de 100 mL			
EQUIPAMENTOS	MODELO	MARCA	
Balança Analítica	AY220	SHIMADZU	

Em um vidro de relógio foram pesados 0,5010 g de 1,5-difenilcarbazida e transferidos para um balão volumétrico de 100 mL, sendo posteriormente diluído com acetona P.A. até completar o volume do balão volumétrico.

4.5.3

Construção da Curva de Calibração

Na obtenção da curva de calibração foram utilizados os seguintes reagentes, materiais e equipamentos, listados na Tabela 8.

Tabela 8: Materiais, reagentes e equipamentos utilizados na construção da Curva de Calibração.

REAGENTE	FÓRMULA MOLECULAR	GRAU DE PUREZA	MARCA
Ácido Sulfúrico P.A.	H ₂ SO ₄	95-97 %	Vetec
Solução de 1,5 Difenilcarbazida	((C ₆ H ₅)NHNH) ₂ CO	-	Preparada anteriormente
Dicromato de Potássio 0,001 M	K ₂ Cr ₂ O ₇	-	Preparada anteriormente
Água Destilada	H ₂ O	-	-
MATERIAIS			
Pipeta volumétrica de 20 mL			
Pipeta volumétrica de 10 mL			
Pipeta volumétrica de 1 mL			
Balão Volumétrico de 100 mL			
Tubo Falcon de 15 mL			
EQUIPAMENTOS	MODELO	MARCA	
pHmetro	SP 1800	SENSOGLASS	
Espectrofotômetro UV-VIS	8453	AGILENT	

Após o preparo das soluções padrão de dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) 0,001 mol/L foram realizadas diluições com água destilada em balões volumétricos de 100 mL para concentrações diferentes, conforme Tabela 9.

Tabela 9: Concentrações de dicromato de potássio preparadas por diluição da solução padrão de dicromato de potássio 0,001 mol/L.

SOLUÇÕES	VOLUME UTILIZADO DE K ₂ Cr ₂ O ₇ 0,001 mol/L	CONCENTRAÇÃO DE CROMO TOTAL (ppm)
K ₂ Cr ₂ O ₇ 7 µmol/L	0,7 mL	0,728
K ₂ Cr ₂ O ₇ 8 µmol/L	0,8 mL	0,832
K ₂ Cr ₂ O ₇ 10 µmol/L	1,0 mL	1,040
K ₂ Cr ₂ O ₇ 15 µmol/L	1,5 mL	1,560
K ₂ Cr ₂ O ₇ 20 µmol/L	2,0 mL	2,080
K ₂ Cr ₂ O ₇ 25 µmol/L	2,5 mL	2,600
K ₂ Cr ₂ O ₇ 30 µmol/L	3,0 mL	3,120
K ₂ Cr ₂ O ₇ 35 µmol/L	3,5 mL	3,641

Para cada solução de dicromato de potássio foram realizados 3 ensaios, coletando 30 mL de cada e divididos igualmente em 3 tubos Falcon de 15 mL, sendo adicionada posteriormente 1 gota de ácido sulfúrico P.A. para ajuste do pH em 2,0, 1 mL de 1,5-difenilcarbazida e aguardado 10 minutos para a estabilização da cor violeta.

Estas soluções foram levadas para análise no equipamento de Espectrofotômetro UV-Visível da marca Agilent, modelo 8453 e aplicados 3 ensaios para cada concentração com varredura de 190 nm a 900 nm de comprimento de onda, tendo como objetivo a construção do gráfico de Absorbância x Comprimento de onda, a leitura da absorbância foi realizada no comprimento de onda em 540 nm, no qual ocorre a formação do pico máximo de absorção.

A curva de calibração foi elaborada através do gráfico de Absorbância (540 nm) x Concentração de cromo (ppm) com uma ampla faixa linear, sendo determinada a equação da reta com o coeficiente de determinação (R^2). Além disso, a equação da reta não foi prolongada para passar pelo ponto (0,0), de acordo com a norma ASTM-D5257-17 [54]. A partir da equação linear foi possível determinar a concentração de cromo nos testes de redução.

4.5.4

Teste da redução do cromo hexavalente em cromo trivalente

Os testes de redução do cromo hexavalente foram realizados utilizando as nanopartículas de Fe^0 e Ni^0 suportadas em SiO_2 e a lã de aço. Foi empregada a mesma metodologia para ambos os materiais com o objetivo de comparar qual dos materiais apresenta a melhor eficiência na redução. As massas de cada material aplicadas foram calculadas de forma a obter um resultado progressivo para redução do cromo hexavalente.

4.5.4.1

Redução com nanopartículas de Fe⁰-Ni⁰ suportadas em SiO₂

Foram preparadas 3 soluções de dicromato de potássio em balões volumétricos de 100 mL com concentrações de 40, 60 e 80 µmol/L através de diluições com água destilada a partir da solução padrão de dicromato de potássio 0,001 mol/L. Após o preparo, o mesmo procedimento de redução era realizado para essas 3 diferentes concentrações.

Os materiais, reagentes e equipamentos empregados no preparo desta solução encontram-se na Tabela 10:

Tabela 10: Materiais, reagentes e equipamentos utilizados na redução do cromo hexavalente com nanopartículas de Fe⁰-Ni⁰/SiO₂ e adição de 1,5-difenilcarbazida em pH=2.

REAGENTE	FÓRMULA MOLECULAR	GRAU DE PUREZA	MARCA
Ácido Sulfúrico P.A.	H ₂ SO ₄	95-97 %	Vetec
Solução de 1,5 Difenilcarbazida	((C ₆ H ₅)NHNH) ₂ CO	-	Preparada anteriormente
Dicromato de Potássio 0,001 mol/L	K ₂ Cr ₂ O ₇	-	Preparada anteriormente
Dicromato de Potássio 80 µmol/L	K ₂ Cr ₂ O ₇	-	Preparada por diluição
Dicromato de Potássio 60 µmol/L	K ₂ Cr ₂ O ₇	-	Preparada por diluição
Dicromato de Potássio 40 µmol/L	K ₂ Cr ₂ O ₇	-	Preparada por diluição
Água Destilada	H ₂ O	-	-
MATERIAIS			
Pipeta volumétrica de 20 mL			
Pipeta volumétrica de 10 mL			
Pipeta volumétrica de 1 mL			
Balão Volumétrico de 100 mL			
Tubo Falcon de 15 mL			
Seringa de 10 mL			
Tubo Falcon de 50 mL			
EQUIPAMENTOS	MODELO	MARCA	
pHmetro	SP 1800	SENSOGLASS	
Espectrofotômetro UV-VIS	8453	AGILENT	

Uma alíquota de 20 mL de cada solução de dicromato de potássio 40 $\mu\text{mol/L}$, 60 $\mu\text{mol/L}$ e 80 $\mu\text{mol/L}$ era transferida para um tubo Falcon de 50 mL e adicionada 1 gota de ácido sulfúrico P.A. para ajuste do pH em 2,0. Inicialmente foram realizados testes com aproximadamente 0,22 g, 0,022 g e 0,0022 g por 60 segundos na solução de dicromato de potássio 40 $\mu\text{mol/L}$, com o intuito de determinar a quantidade em massa de nanomaterial necessária para verificar uma redução progressiva em uma maior faixa de tempo, e posteriormente eram avaliados tempos maiores ou menores dependendo do grau de redução atingido. Como já havia sido avaliada a quantidade ideal de nanomaterial, para as soluções de dicromato de potássio 60 $\mu\text{mol/L}$ e 80 $\mu\text{mol/L}$ foram utilizados aproximadamente 0,0022 g. Os tempos e massa de nanomaterial aplicados estão descritos na Tabela 11.

Tabela 11: Massa de nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0/\text{SiO}_2$ utilizada em diferentes tempos nos testes de redução do cromo hexavalente para as soluções de dicromato de potássio 40 $\mu\text{mol/L}$, 60 $\mu\text{mol/L}$ e 80 $\mu\text{mol/L}$.

MASSA DE CATALISADOR UTILIZADO NOS DIFERENTES TEMPOS (g)			
TEMPO	DICROMATO DE POTASSIO 40 $\mu\text{mol/L}$	DICROMATO DE POTASSIO 60 $\mu\text{mol/L}$	DICROMATO DE POTASSIO 80 $\mu\text{mol/L}$
5 segundos	0,0020	-	-
10 segundos	0,0020	-	-
30 segundos	-	0,0022	0,0022
60 segundos	0,2216 / 0,0226 / 0,0027	0,0024	0,0024
90 segundos	-	-	0,0020
180 segundos	-	0,0018	-
300 segundos	-	0,0024	-

Para cada tempo determinado era repetida a mesma metodologia.

- Transferência de uma alíquota de 20 mL da solução de dicromato de potássio 40 $\mu\text{mol/L}$, 60 $\mu\text{mol/L}$ e 80 $\mu\text{mol/L}$ para um tubo Falcon de 50 mL;
- Adição de aproximadamente 0,0020 g de nanopartículas de $\text{Fe}^0/\text{Ni}^0/\text{SiO}_2$;

- Agitação manual do tubo Falcon durante esse tempo determinado;
- Filtração e transferência de uma alíquota de 10 mL desta solução com filtro cartucho de 0,45 μm acoplado na seringa;
- A solução era analisada Espectofotômetro UV-Visível da marca Agilent, modelo 8453 com varredura de 190 nm a 900 nm para determinação da absorbância em torno de 540 nm;

Após verificar a absorbância no comprimento de onda de 540 nm em cada tempo de redução, foi determinado a concentração de cromo hexavalente que ainda estava na solução através da equação da reta obtida na construção da curva de calibração.

4.5.4.2

Redução com lã de aço

A metodologia aplicada para a redução do cromo hexavalente foi a mesma empregada nas nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0/\text{SiO}_2$, variando apenas a massa do material e as soluções de dicromato de potássio de 40 $\mu\text{mol/L}$, 60 $\mu\text{mol/L}$ e 80 $\mu\text{mol/L}$ foram as mesmas preparadas anteriormente. Os materiais, reagentes e equipamentos empregados no preparo desta solução encontram-se na Tabela 12:

Tabela 12: Materiais, reagentes e equipamentos utilizados na redução do cromo hexavalente com lã de aço e adição de 1,5-difenilcarbazida em pH=2.

REAGENTE	FÓRMULA MOLECULAR	GRAU DE PUREZA	MARCA
Ácido Sulfúrico P.A.	H ₂ SO ₄	95-97 %	Vetec
Solução de 1,5 Difenilcarbazida	((C ₆ H ₅)NHNH) ₂ CO	-	Preparada anteriormente
Dicromato de Potássio 0,001 M	K ₂ Cr ₂ O ₇	-	Preparada anteriormente
Dicromato de Potássio 80 µmol/L	K ₂ Cr ₂ O ₇	-	Preparada por diluição
Dicromato de Potássio 60 µmol/L	K ₂ Cr ₂ O ₇	-	Preparada por diluição
Dicromato de Potássio 40 µmol/L	K ₂ Cr ₂ O ₇	-	Preparada por diluição
Água Destilada	H ₂ O	-	-
MATERIAIS			
Lã de aço			
Pipeta volumétrica de 20 mL			
Pipeta volumétrica de 10 mL			
Pipeta volumétrica de 1 mL			
Balão Volumétrico de 100 mL			
Tubo Falcon de 15 mL			
Seringa de 10 mL			
Tubo Falcon de 50 mL			
EQUIPAMENTOS	MODELO	MARCA	
pHmetro	SP 1800	SENSOGLASS	
Espectrofotômetro UV-VIS	8453	AGILENT	

Inicialmente foram realizados testes na solução de dicromato de potássio 40 µmol/L com aproximadamente 0,40 g de lã de aço por 10 segundos somente para determinar o comportamento deste material na redução do cromo hexavalente e como ocorreu redução total, foi necessário diminuir a massa de lã de aço para aproximadamente 0,040 g, a fim de verificar uma redução progressiva em uma maior faixa de tempo. Para as soluções de dicromato de potássio 60 µmol/L e 80 µmol/L foram utilizados aproximadamente 0,040 g. Os tempos e massas de lã de aço aplicados estão descrito na Tabela 13.

Tabela 13: Massa de lã de aço utilizada em diferentes tempos nos testes de redução do cromo hexavalente para as soluções de dicromato de potássio 40 $\mu\text{mol/L}$, 60 $\mu\text{mol/L}$ e 80 $\mu\text{mol/L}$.

MASSA DE CATALISADOR UTILIZADO NOS DIFERENTES TEMPOS (g)			
TEMPO	DICROMATO DE POTASSIO 40 $\mu\text{mol/L}$	DICROMATO DE POTASSIO 60 $\mu\text{mol/L}$	DICROMATO DE POTASSIO 80 $\mu\text{mol/L}$
10 segundos	0,4004	-	-
12 segundos	0,0406	-	-
15 segundos	0,0405	0,0402	-
30 segundos	0,0409	0,0412	0,0404
45 segundos	-	0,0410	0,0409
55 segundos	-	-	0,0400
60 segundos	0,0408	0,0415	0,0410
90 segundos	-	-	0,0406

5

Resultados e Discussões

5.1

Síntese das nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0$ autossuportadas

Após a centrifugação foi observado que a amostra estava com aparência de oxidação, apresentando uma coloração marrom escura. Essa amostra foi levada para a caracterização no equipamento de Difração de Raio-X e confirmado a presença de grande quantidade de óxidos de ferro (Fe_2O_3 e FeO) e óxido de níquel (NiO).

A explicação para este ocorrido pode ser o fato de que a redução com borohidreto de potássio tem maior eficiência de pH em torno de 6,8, como relatado em GONÇALVES, Andressa A. *et al.* [43], e a solução de nitrato de ferro III nonahidratado tem pH ácido em torno de 1,3, este fato pode ter colaborado para baixo rendimento na redução. Devido a este baixo rendimento, foi realizado um novo procedimento experimental com outros reagentes químicos.

5.2

Síntese das nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0$ suportadas em SiO_2

Foi obtido como resultado da síntese, um sólido com peso de 3,3376 gramas de coloração preta e pequenos grãos brancos, característicos da presença de sílica, conforme Figura 8.



Figura 8: Nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0$ suportadas em SiO_2 .

O cálculo do balanço de massa teórico da síntese, presente na Figura 9, foi realizado considerando apenas os elementos de interesse $\text{Fe}^{+2}\text{-Ni}^{+2}/\text{SiO}_2$ e $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0/\text{SiO}_2$, pois durante a filtração foram realizadas lavagens com água Milli-Q e secagem com acetona PA para que possíveis produtos como o sulfato de potássio (K_2SO_4) e ácido bórico (H_3BO_3) fossem dissolvidos. No entanto, a principal preocupação era de evitar que as nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0$ sofressem oxidação, então o processo de lavagem foi feito de forma rápida e o material armazenado em um dessecador a vácuo.

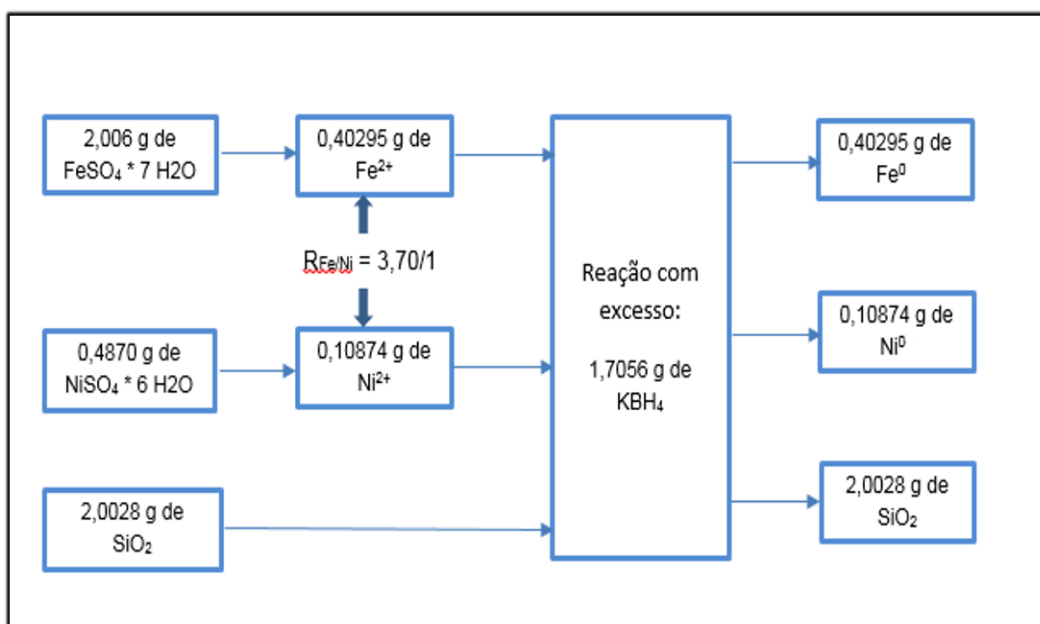


Figura 9: Balanço de massa teórico de $\text{Fe}^{+2}\text{-Ni}^{+2}/\text{SiO}_2$ e $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0/\text{SiO}_2$ envolvidos na síntese das nanopartículas.

Como pode ser observado a massa de produto final de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0/\text{SiO}_2$ pelo balanço de massa teórico seria de 2,5145 gramas ($0,40295 \text{ g de Fe}^0 + 0,10874 \text{ g de Ni}^0 + 2,0028 \text{ g de SiO}_2$), 0,82311 gramas a menos do que a massa encontrada no final da síntese. O motivo para esta ocorrência é a presença de produtos da reação como potássio (K), sulfato (SO_4^{2-}) e ácido bórico (H_3BO_3) que não foram dissolvidos durante o processo de lavagem na filtração. Este fato pode ser comprovado durante caracterização da composição em diferentes pontos das nanopartículas na análise de Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS).

5.2.1

Difração de Raios-X (DRX)

O resultado da análise de Difração de Raios-X das nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0$ suportadas com SiO_2 sintetizadas mostrou que o material obtido é composto por uma liga metálica de ferro zero valente, níquel zero valente. Já a sílica (SiO_2), como é um material amorfo, não podem ser observados picos na análise de Difração de Raios-X. O difratograma obtido encontra-se na Figura 10.

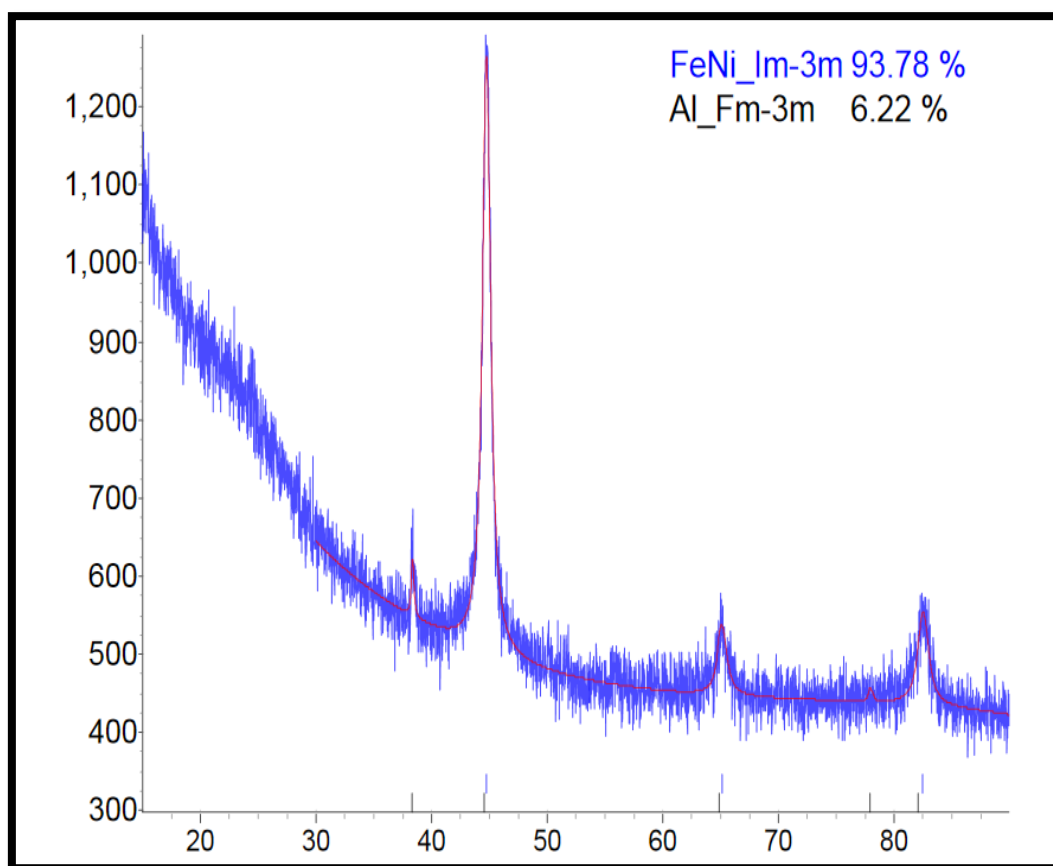


Figura 10: Difratoograma das nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0/\text{SiO}_2$ sintetizadas no dia 07/12/2017.

A análise demonstra os picos $2\theta = 44,84^\circ$, $65,41^\circ$ e $82,73^\circ$ e mediante refinamento Rietveld dos dados de DRX foi possível confirmar a presença de estrutura cristalina cúbica de corpo centrado Im-3m característico da liga metálica $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0$ (011), $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0$ (002) e $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0$ (211) respectivamente, e com tamanho de cristalito de 7,4 nm, sugerindo partículas nanoestruturadas, ou seja, de tamanho nanométrico. No caso da presença de alumínio no difratograma corresponde ao porta amostra de alumínio utilizado.

Além disso, foram realizadas duas análises de uma das amostra sintetizadas de nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0$ suportadas em SiO_2 . A primeira análise após a síntese e a segunda realizada 30 dias após a síntese com o objetivo de demonstrar a estabilidade do material contra a oxidação, utilizando acetona PA na lavagem da amostra durante a filtração a vácuo, conforme as Figuras 11 e 12, respectivamente.

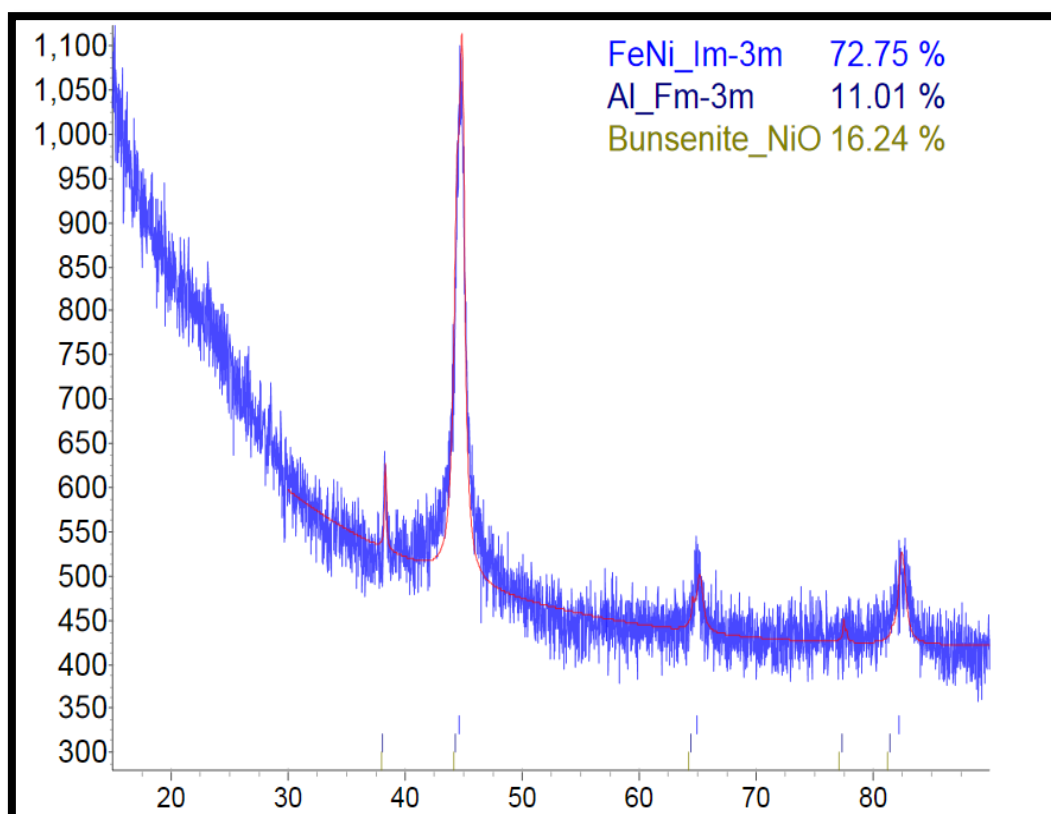


Figura 11: Difratoograma das nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0/\text{SiO}_2$ sintetizadas no dia 30/10/2017.

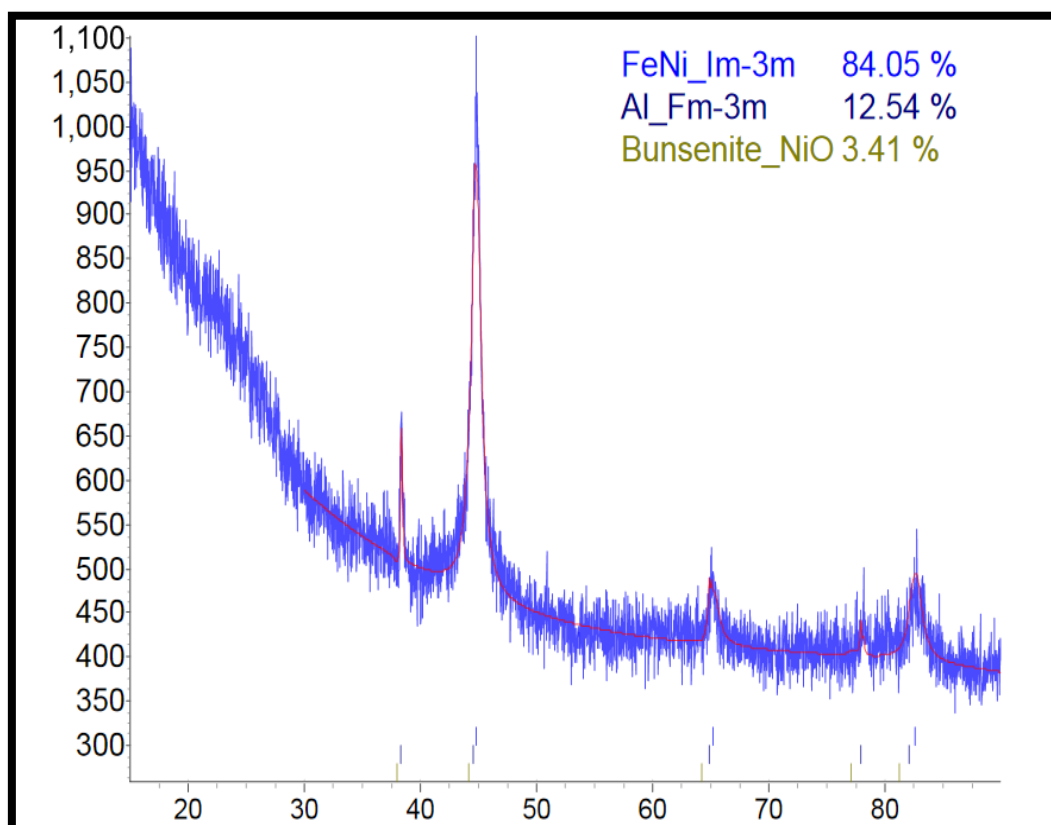


Figura 12: Difratoograma das nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0/\text{SiO}_2$ sintetizadas no dia 30/10/2017 e analisadas após 30 dias.

Mediante as análises por DRX foi determinada a presença da fase bimetálica de Fe-Ni e uma pequena quantidade de NiO, Figura 11. A presença de óxido de níquel, pode estar relacionada com uma possível oxidação do níquel com oxigênio presente no ambiente ou a uma possível deficiência na redução com borohidreto de potássio.

O difratograma da Figura 12 refere-se a mesma amostra analisada 30 dias após a síntese. Pelo refinamento de Rietveld observou-se um aumento na porcentagem da liga bimetálica $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0$, o que sugere uma possível heterogeneidade na proporção das fases Fe-Ni e NiO ao longo da amostra, já que somente uma parte foi utilizada para realização de DRX. Vale indicar que não ocorreu oxidação do ferro zero valente.

5.2.2

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)

Foram obtidas no MEV micrografias da amostra de lã de aço com magnificação de 50 e 2000 vezes, e escala de 500 e 10 μm , conforme Figuras 13 e 14, respectivamente.

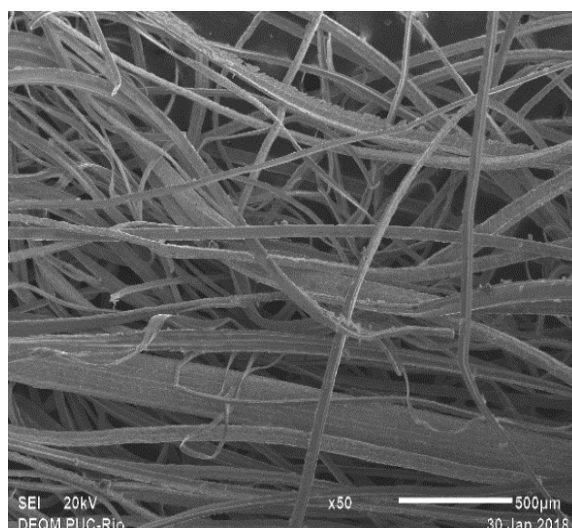


Figura 13: Micrografia obtida por MEV da lã de aço com magnificação de 50 vezes e escala de 500 μm .

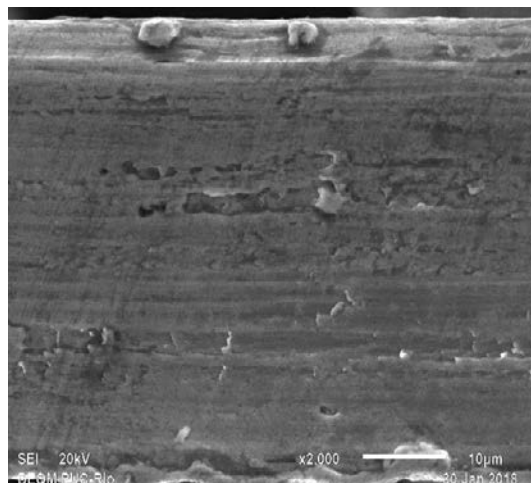


Figura 14: Micrografia obtida por MEV da lã de aço com magnificação de 2.000 vezes e escala de 10 μm .

A imagem da Figura 14, permite observar a presença de vazios e irregularidades superficiais no fio da lã de aço, o que pode incrementar a superfície por unidade de volume em comparação a um material sem essas irregularidades. Esse incremento de superfície pode permitir uma maior eficiência na redução do cromo hexavalente, mas acredita-se ser marginal o efeito.

As micrografias obtidas por MEV das nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0$ suportadas em SiO_2 estão presentes nas Figuras 15, 16 e 17.

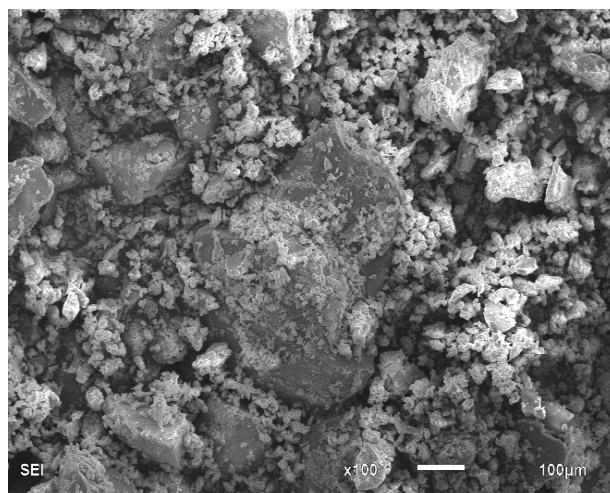


Figura 15: Micrografia obtida por MEV das nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0/\text{SiO}_2$, utilizando detector de elétrons secundários (SEI), magnificação de 100 vezes e escala de 100 μm .

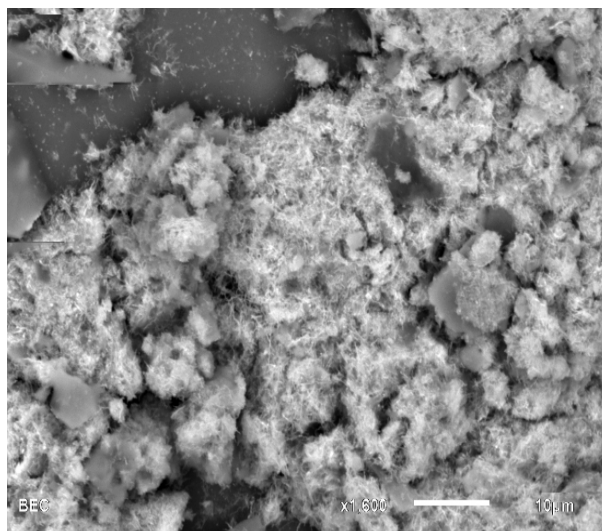


Figura 16: Micrografia obtida por MEV das nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0/\text{SiO}_2$, com detector de elétrons retroespalhados (BEC), magnificação de 1.600 vezes e escala de 10 μm .

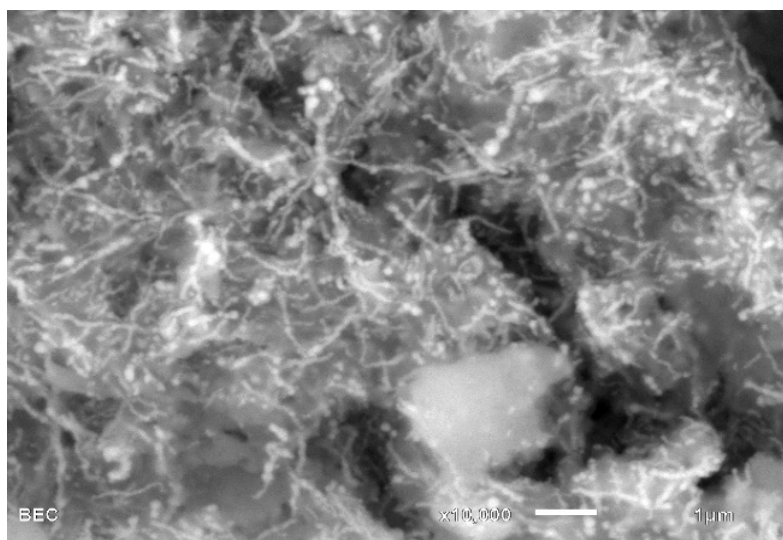


Figura 17: Micrografia obtida por MEV das nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0/\text{SiO}_2$ com detector de elétrons retroespalhados (BEC), magnificação de 10.000 vezes e escala de 1 μm .

Com a utilização do detector de elétrons retroespalhados foi possível relacionar a diferença de contraste com a composição dos materiais. A imagem da Figura 17, apresenta vários filetes esbranquiçados depositados em uma superfície mais escura. Uma vez que as regiões mais brilhantes são próprias de elementos com maior número atômico, se infere que os filetes correspondem ao Fe-Ni, e que estão depositados sobre a sílica, de coloração mais escura. O sistema Fe-Ni não recobre completamente a superfície da sílica, o que é coerente com a proporção de sílica, ferro e níquel utilizados na síntese.

Outro importante fato observado na Figura 17, é a presença de alguns pequenos grãos redondos e brilhantes, correspondente as partículas de Fe-Ni, que possuem o tamanho entre 100 a 200 nm, característico de partículas nanoestruturadas.

A análise por EDS permitiu verificar a composição química em 3 pontos diferentes da amostra. A Figura 18 mostra a localização dos 3 pontos escolhidos, as Figuras 19, 20 e 21 exibem os respectivos espectros de composição química, cujos valores se detalham na Tabela 14.

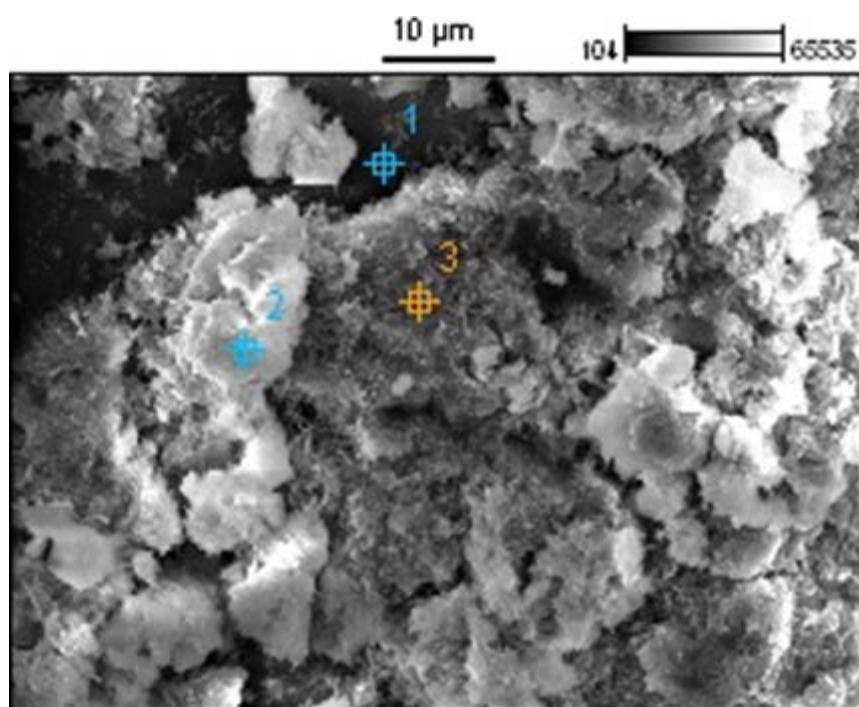


Figura 18: Micrografia obtida por MEV das nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0/\text{SiO}_2$ com detector de elétrons retroespalhados e magnificação de 1.600 vezes com os 3 pontos analisados no EDS.

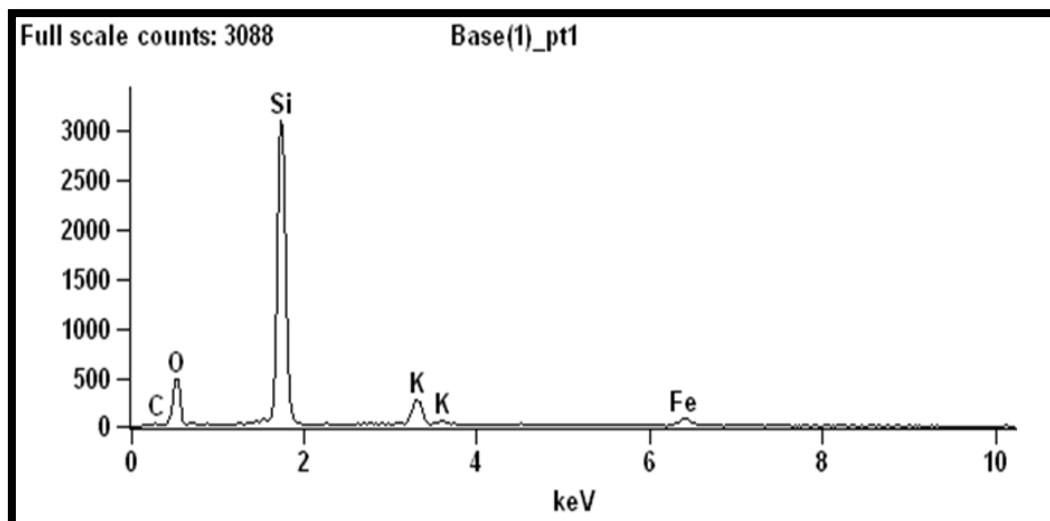


Figura 19: Espectro de composição química da amostra de nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0/\text{SiO}_2$ no ponto 1 presente na Figura 18.

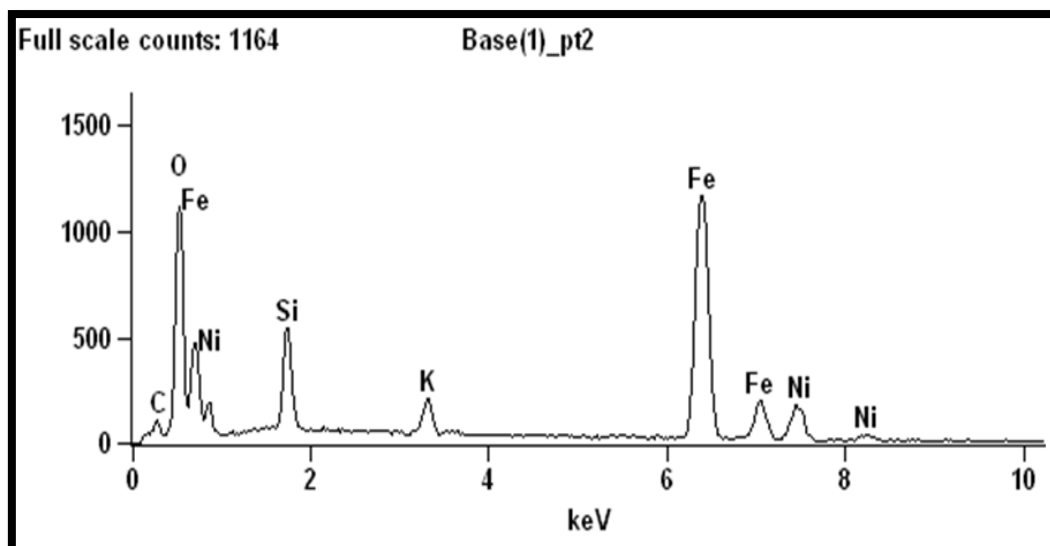


Figura 20: Espectro de composição química da amostra de nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0/\text{SiO}_2$ no ponto 2 presente na Figura 18.

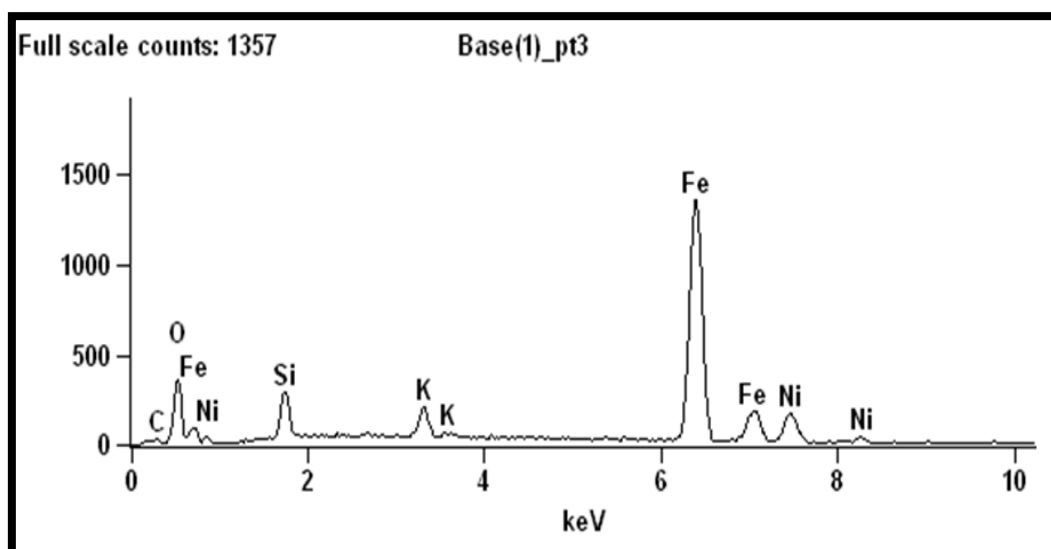


Figura 21: Espectro de composição química da amostra de nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0/\text{SiO}_2$ no ponto 3 presente na Figura 18.

Tabela 14: Composição elementar da amostra de nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0/\text{SiO}_2$ nos pontos 1,2 e 3 presentes na Figura 18.

MASSA (%)						
ELEMENTO	FERRO	NÍQUEL	SILÍCIO	CARBONO	POTÁSSIO	OXIGÊNIO
PONTO 1	4,56	-	40,66	4,05	6,08	44,65
PONTO 2	44,03	9,17	5,21	5,54	1,74	34,32
PONTO 3	64,56	11,95	4,07	1,29	2,55	15,57
% ERRO (+/- SIGMA)						
PONTO 1	+/- 0,23	-	+/- 0,27	+/- 0,60	+/- 0,20	+/- 0,79
PONTO 2	+/- 0,52	+/- 0,44	+/- 0,11	+/- 0,47	+/- 0,10	+/- 0,53
PONTO 3	+/- 0,73	+/- 0,62	+/- 0,12	+/- 0,26	+/- 0,14	+/- 0,38

A análise realizada no EDS confirmou a presença de potássio (K). Este elemento está presente no borohidreto de potássio (KBH_4) utilizado na síntese das nanopartículas de Fe/Ni. Este fato, junto com a diferença de massa do produto final em comparação com o balanço de massa teórico para $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0/\text{SiO}_2$, sugerem a presença de potássio remanescente na amostra após a síntese. No entanto, se infere que este elemento não interfere na redução do cromo hexavalente, uma vez que a solução de cromo aplicada ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) também contém potássio.

Os pontos 2 e 3 da imagem mostrada na Figura 18 exibem a razão em massa Fe^0/Ni^0 de 4,80/1 e 5,40/1, respectivamente. Estes valores apesar de diferentes em

relação ao valor teórico encontrado no balanço de massa de 3,70/1 (Fe^0/Ni^0) da síntese das nanopartículas, correspondem a valores pontuais da amostra.

5.2.3

Plasma Indutivamente Acoplado-Espectrometria Ótica de Emissão (ICP-OES)

Os resultados obtidos no ICP-OES em relação a composição dos elementos ferro, níquel da amostra de nanopartículas são constatados na Tabela 15.

Tabela 15: Composição dos elementos ferro e níquel encontrada na análise de ICP-OES da amostra de nanopartículas.

ELEMENTO	% (m/m)	LIMITE DE DETECÇÃO
Ferro	18,1	0,003 mg/L
Níquel	5,0	0,020 mg/L

De acordo com os valores obtidos foi possível comprovar que apesar de terem sido utilizados em torno de 0,0290 gramas da amostra de nanopartículas, a razão em massa de Fe/Ni praticamente se equiparou com a razão teórica calculada de 3,70/1 (Fe/Ni), verificando assim a homogeneidade desses elementos no material.

5.3

Redução do cromo hexavalente em cromo trivalente

5.3.1

Curva de Calibração

A Figura 22 apresenta as 8 soluções de cromo hexavalente utilizadas na realização da curva de calibração. Pode-se observar que o aumento da concentração de Cr^{+6} provoca um incremento na intensidade da coloração violeta, isto é devido à formação do complexo $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNHCON}=\text{NC}_6\text{H}_5)_2]^+$ que exibe essa coloração.

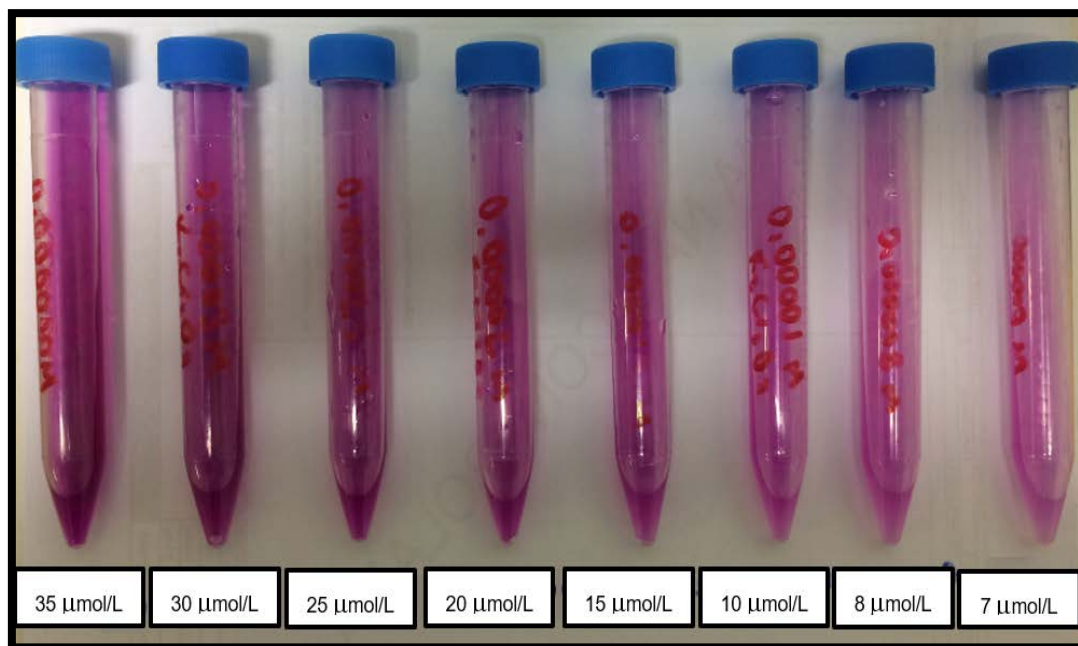


Figura 22: Soluções de Cr^{6+} após adição de 1,5-difenilcarbazida em $\text{pH}=2$, com diferentes concentrações utilizadas na construção da Curva de Calibração.

Os resultados das análises dos 3 ensaios para cada concentração de solução de dicromato de potássio realizadas no equipamento de Espectrofotômetro UV-Visível pode ser verificada na Figura 23, que mostra o espectro de absorvância. A Tabela 16 exhibe os dados de absorvância em 540 nm.

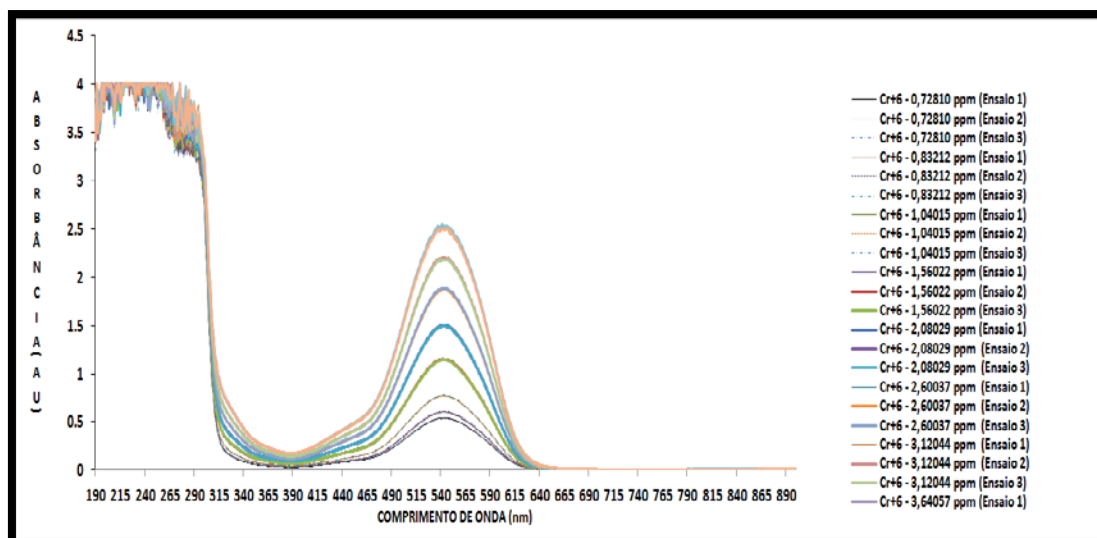


Figura 23: Espectro de absorvância UV-Vis das soluções com concentração de Cr^{6+} de 0,728 a 3,641 ppm após adição de 1,5-difenilcarbazida em $\text{pH}=2$.

Através do espectro de absorvância, Figura 23, foi possível observar a presença de um pico com baixa intensidade no comprimento de onda de 440 nm

que pode estar relacionado com alguma reação simultânea a formação do complexo formado devido a reação do Cr^{+6} e 1,5-difenilcarbazida, no entanto, a curva de calibração e os testes de redução estão relacionados apenas com o pico de máxima absorvância que ocorre no comprimento de onda de 540 nm.

Tabela 16: Resultados de absorvância no comprimento de onda 540 nm para os 3 ensaios de cada concentração de cromo hexavalente após adição de 1,5-difenilcarbazida em pH=2.

ENSAIOS	SOLUÇÕES	CONCENTRAÇÃO DE CROMO TOTAL (ppm)	ABSORVÂNCIA (540 nm)
Ensaio 1	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 7 $\mu\text{mol/L}$	0,728	0,540
Ensaio 2	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 7 $\mu\text{mol/L}$	0,728	0,542
Ensaio 3	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 7 $\mu\text{mol/L}$	0,728	0,533
Ensaio 1	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 8 $\mu\text{mol/L}$	0,832	0,601
Ensaio 2	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 8 $\mu\text{mol/L}$	0,832	0,610
Ensaio 3	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 8 $\mu\text{mol/L}$	0,832	0,595
Ensaio 1	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 10 $\mu\text{mol/L}$	1,040	0,771
Ensaio 2	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 10 $\mu\text{mol/L}$	1,040	0,767
Ensaio 3	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 10 $\mu\text{mol/L}$	1,040	0,773
Ensaio 1	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 15 $\mu\text{mol/L}$	1,560	1,144
Ensaio 2	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 15 $\mu\text{mol/L}$	1,560	1,144
Ensaio 3	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 15 $\mu\text{mol/L}$	1,560	1,138
Ensaio 1	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 20 $\mu\text{mol/L}$	2,080	1,497
Ensaio 2	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 20 $\mu\text{mol/L}$	2,080	1,490
Ensaio 3	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 20 $\mu\text{mol/L}$	2,080	1,490
Ensaio 1	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 25 $\mu\text{mol/L}$	2,600	1,870
Ensaio 2	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 25 $\mu\text{mol/L}$	2,600	1,862
Ensaio 3	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 25 $\mu\text{mol/L}$	2,600	1,881
Ensaio 1	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 30 $\mu\text{mol/L}$	3,120	2,186
Ensaio 2	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 30 $\mu\text{mol/L}$	3,120	2,192
Ensaio 3	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 30 $\mu\text{mol/L}$	3,120	2,170
Ensaio 1	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 35 $\mu\text{mol/L}$	3,641	2,508
Ensaio 2	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 35 $\mu\text{mol/L}$	3,641	2,527
Ensaio 3	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 35 $\mu\text{mol/L}$	3,641	2,488

A curva de calibração (Vide Figura 24) foi construída com os dados da Tabela 16, sendo calculada a linha de tendência linear, e obtida a equação da reta com o coeficiente de determinação (R^2).

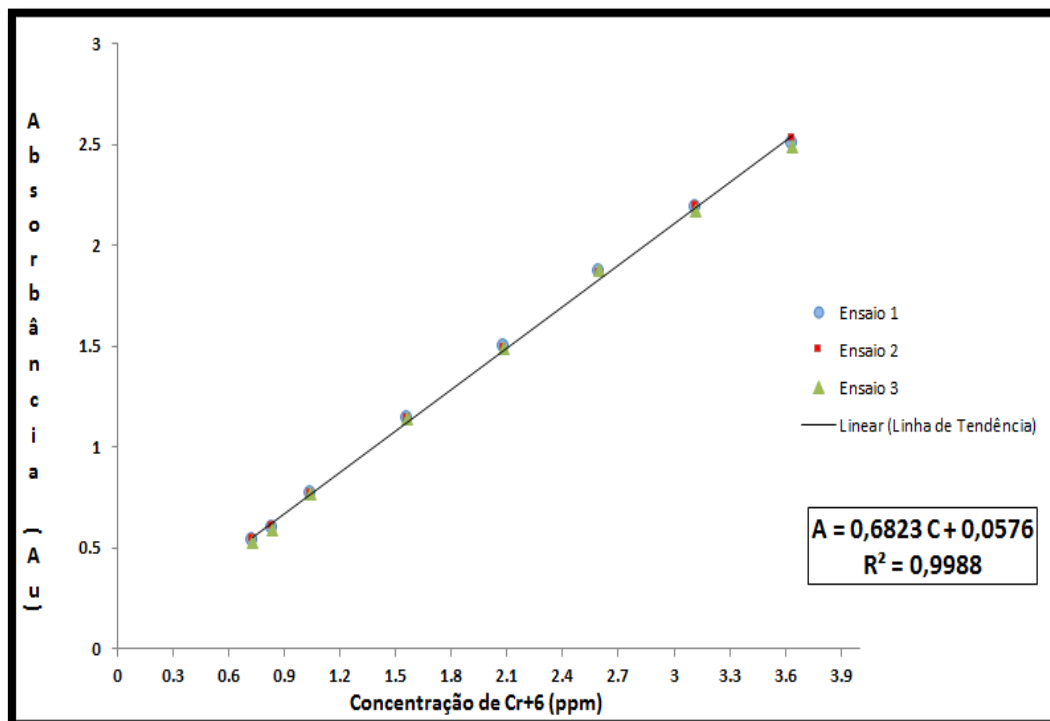


Figura 24: Equação da reta linear para os valores de absorbância no comprimento de onda 540 nm para os 3 ensaios de cada concentração de cromo hexavalente após adição de 1,5-difenilcarbazida em pH=2.

Como pode ser observado na Figura 24, o coeficiente de determinação ($R^2 = 0,9988$) encontrado está bem próximo de 1, mostrando que os valores são capazes de explicar o modelo sugerido. Esta equação da reta foi utilizada na determinação da concentração de Cr^{+6} remanescente após a reação de redução com as nanopartículas bimetálicas suportadas em sílica e com a lã de aço. A equação segue a chamada equação da Lei de Lambert-Beer, Equação 49, que mostra que a absorbância é diretamente proporcional à concentração da substância química analisada.

$$A = 0,6823 c + 0,0576$$

(53)

Logo:

$$\epsilon l = 0,6823$$

5.3.2

Redução com nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0$ suportadas em SiO_2

5.3.2.1

Solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 40 $\mu\text{mol/L}$ / $[\text{Cr}^{+6}]$ de 4,161 ppm

Inicialmente o teste realizado com aproximadamente 0,2216 gramas da amostra de nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0/\text{SiO}_2$ apresentou redução total em 60 segundos conforme mostrado na Figura 25 e Tabela 17. Posteriormente, utilizando aproximadamente 0,020 gramas de amostra, também apresentou redução total de cromo hexavalente em 60 segundos, conforme Figura 26 e Tabela 18, sendo necessária a diminuição da quantidade de amostra aplicada no teste de redução do cromo hexavalente.

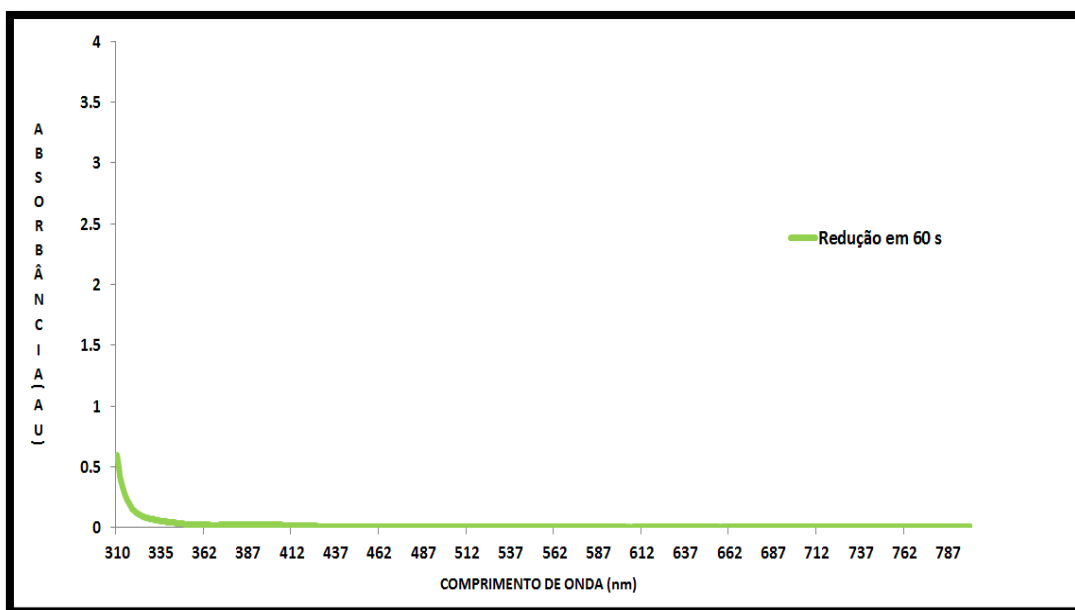


Figura 25: Espectro de absorvância UV-Vis utilizando 0,2216 g de nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0/\text{SiO}_2$, $[\text{Cr}^{+6}]_{\text{inicial}}$ de 4,161 ppm e adição de 1,5-difenilcarbazida em $\text{pH}=2$.

Tabela 17: Resultados da redução de cromo hexavalente em função do tempo, iniciando com 0,2216 g de nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0/\text{SiO}_2$, $[\text{Cr}^{+6}]_{\text{inicial}}$ de 4,161 ppm e adição de 1,5-difenilcarbazida em pH=2.

TEMPO	MASSA DE AMOSTRA UTILIZADA (g)	ABSORBÂNCIA (540 nm)	CONCENTRAÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE (ppm)	ERRO (ppm)
Antes da redução	-	2,896	4,161	+/- 0,035
60 s	0,2216	0,010	0,000	+/- 0,016

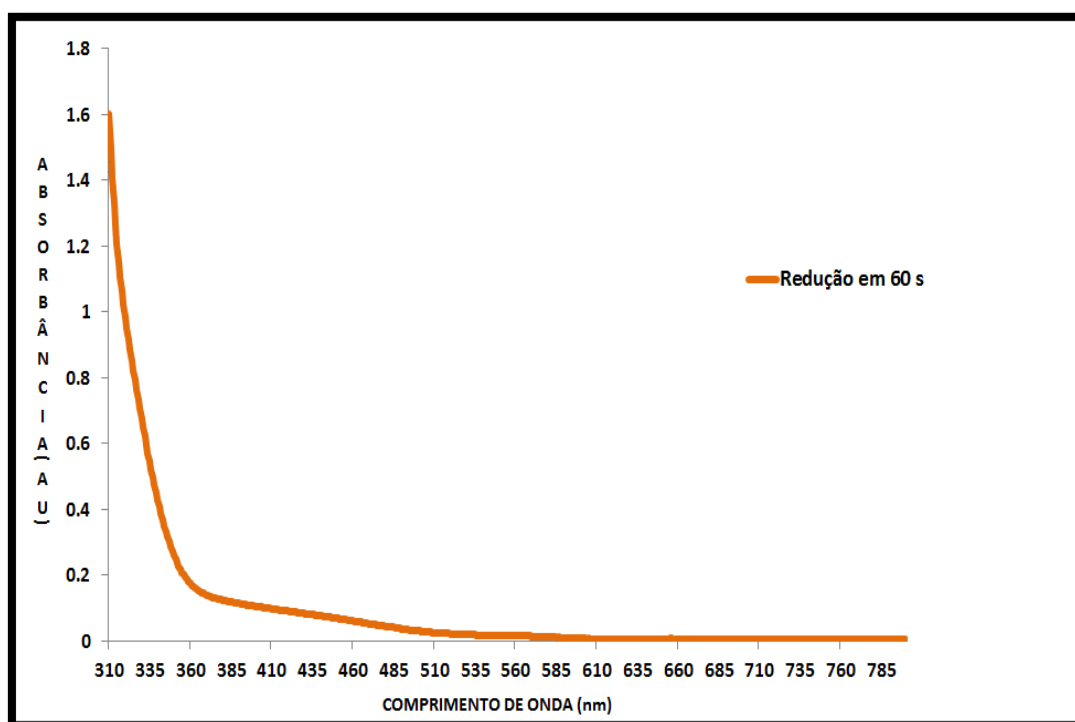


Figura 26: Espectro de absorvância UV-Vis utilizando 0,0226 g de nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0/\text{SiO}_2$, $[\text{Cr}^{+6}]_{\text{inicial}}$ de 4,161 ppm e adição de 1,5-difenilcarbazida em pH=2.

Tabela 18: Resultados da redução de cromo hexavalente em função do tempo, iniciando com 0,0226 g de nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0/\text{SiO}_2$, $[\text{Cr}^{+6}]_{\text{inicial}}$ de 4,161 ppm e adição de 1,5-difenilcarbazida em pH=2.

TEMPO	MASSA DE AMOSTRA UTILIZADA (g)	ABSORBÂNCIA (540 nm)	CONCENTRAÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE (ppm)	ERRO (ppm)
Antes da redução	-	2,896	4,161	+/- 0,035
60 s	0,02260	0,0186	0,000	+/- 0,016

Após a diminuição da quantidade de amostra para aproximadamente 0,0020 gramas, foi possível acompanhar de forma progressiva a redução do cromo hexavalente. A Figura 27 mostra os resultados de absorbância UV-Vis para cada tempo de redução em uma solução de concentração de cromo hexavalente de 4,161 ppm ($K_2Cr_2O_7$ 40 $\mu\text{mol/L}$).

Aplicando a Equação 54 no valor da absorbância no comprimento de onda de 540 nm, foi determinada a concentração de cromo hexavalente em cada tempo de redução, conforme a Tabela 19.

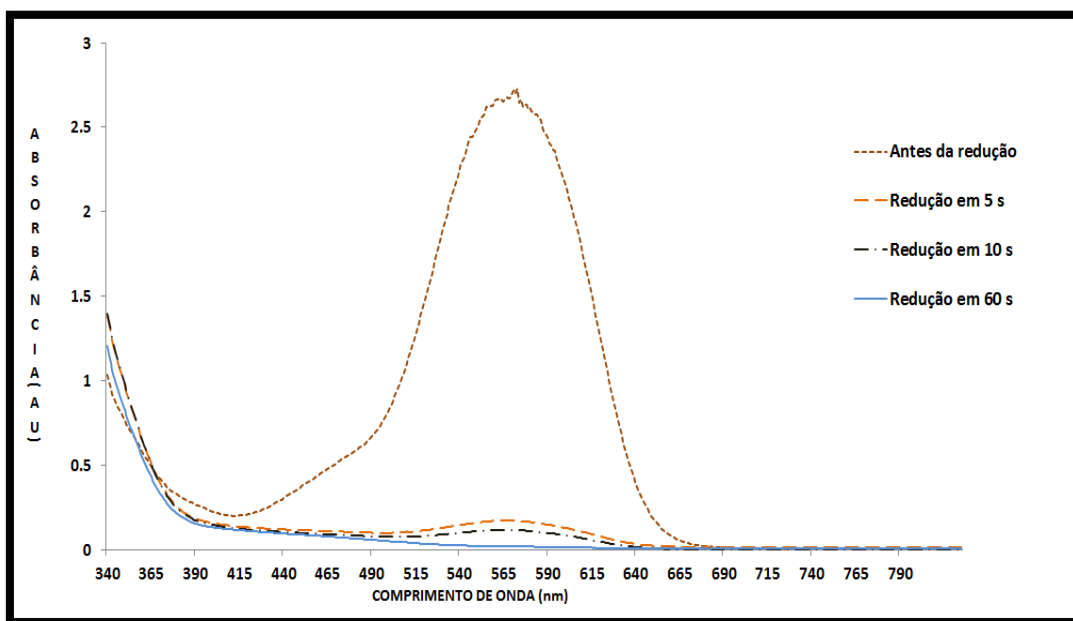


Figura 27: Espectro de absorbância UV-Vis utilizando 0,00226 g de nanopartículas de Fe^0-Ni^0/SiO_2 , $[Cr^{+6}]_{\text{inicial}}$ de 4,161 ppm e adição de 1,5-difenilcarbazida em pH=2.

Tabela 19: Resultados da redução de cromo hexavalente em função do tempo, iniciando com 0,002216 g de nanopartículas de Fe^0-Ni^0/SiO_2 , $[Cr^{+6}]_{\text{inicial}}$ de 4,161 ppm e adição de 1,5-difenilcarbazida em pH=2.

TEMPO	MASSA DE AMOSTRA UTILIZADA (g)	ABSORBÂNCIA (540 nm)	CONCENTRAÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE (ppm)	ERRO (ppm)
Antes da redução	-	2,896	4,161	+/- 0,035
5 s	0,0020	0,172	0,168	+/- 0,016
10 s	0,0020	0,116	0,086	+/- 0,016
60 s	0,0027	0,031	0,000	+/- 0,016

Com os dados da Tabela 19 foi possível concluir que em 10 segundos ocorreu redução praticamente total da concentração de cromo hexavalente. A partir desses valores foi construído o gráfico de concentração de cromo hexavalente em função do tempo, conforme Figura 28.

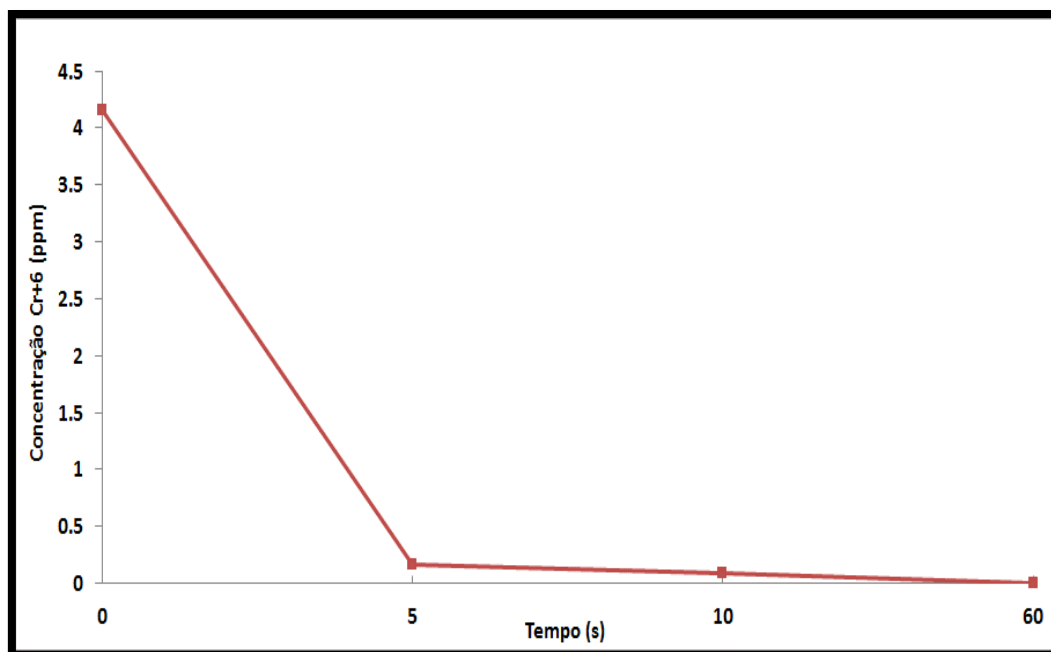


Figura 28: Gráfico de concentração de cromo hexavalente (ppm) x tempo(s) com 0,002216 g de nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0/\text{SiO}_2$, $[\text{Cr}^{+6}]_{\text{inicial}}$ de 4,161 ppm e adição de 1,5-difenilcarbazida em pH=2.

5.3.2.2

Solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 60 $\mu\text{mol/L}$ / $[\text{Cr}^{+6}]$ de 6,241 ppm

A Figura 29 mostra as soluções após os testes de redução para os diferentes tempos. Pode-se observar que com a diminuição da concentração de cromo hexavalente, a intensidade da coloração violeta vai diminuindo até ficar incolor, sugerindo redução total.

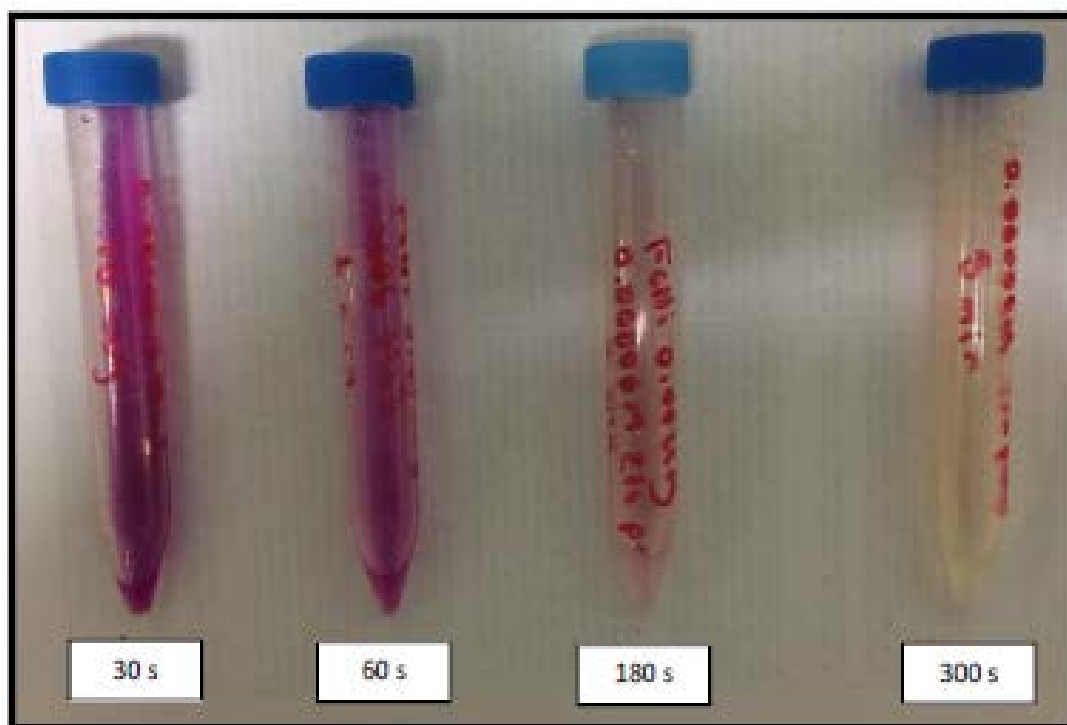


Figura 29: Testes de redução em diferentes tempos com nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0/\text{SiO}_2$, $[\text{Cr}^{+6}]_{\text{inicial}}$ de 6,241 ppm e adição de 1,5-difenilcarbazida em $\text{pH}=2$.

Os resultados de absorbância cada tempo de redução com uma solução de concentração de cromo hexavalente de 6,241 ppm ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 60 $\mu\text{mol/L}$), encontram-se na Figura 30. Para esta redução foram utilizadas aproximadamente 0,0020 g de uma amostra contendo nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0$ suportadas em SiO_2 .

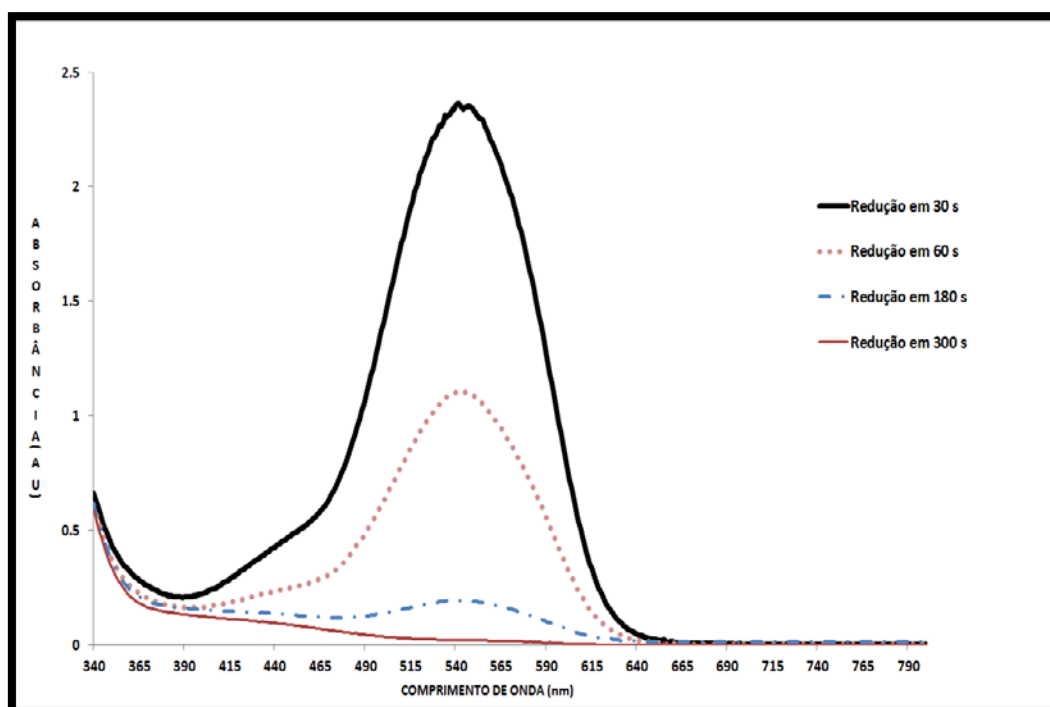


Figura 30: Espectro de absorvância UV-Vis utilizando 0,00220 g de nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0/\text{SiO}_2$, $[\text{Cr}^{+6}]_{\text{inicial}}$ de 6,241 ppm e adição de 1,5-difenilcarbazida em $\text{pH}=2$.

A concentração de cromo hexavalente após redução foi calculada utilizando a Equação 54 obtida da curva de calibração, conforme indica a Tabela 20.

Tabela 20: Resultados da redução de cromo hexavalente em função do tempo, iniciando com 0,00220 g de nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0/\text{SiO}_2$, $[\text{Cr}^{+6}]_{\text{inicial}}$ de 6,241 ppm e adição de 1,5-difenilcarbazida em $\text{pH}=2$.

TEMPO	MASSA DE AMOSTRA UTILIZADA (g)	ABSORVÂNCIA (540 nm)	CONCENTRAÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE (ppm)	ERRO (ppm)
Antes da redução	-	4,316	6,241	+/- 0,049
30 s	0,0022	2,357	3,370	+/- 0,030
60 s	0,0024	1,102	1,531	+/- 0,020
180 s	0,0018	0,193	0,1984	+/- 0,016
300 s	0,0024	0,019	0,000	+/- 0,016

Os resultados mostram que ocorreu redução de aproximadamente a metade da concentração inicial de cromo hexavalente em 30 segundos de reação, sendo que a redução total ocorreu em 300 segundos. A partir desses valores foi construído o gráfico de concentração de cromo hexavalente em função do tempo, conforme Figura 31.

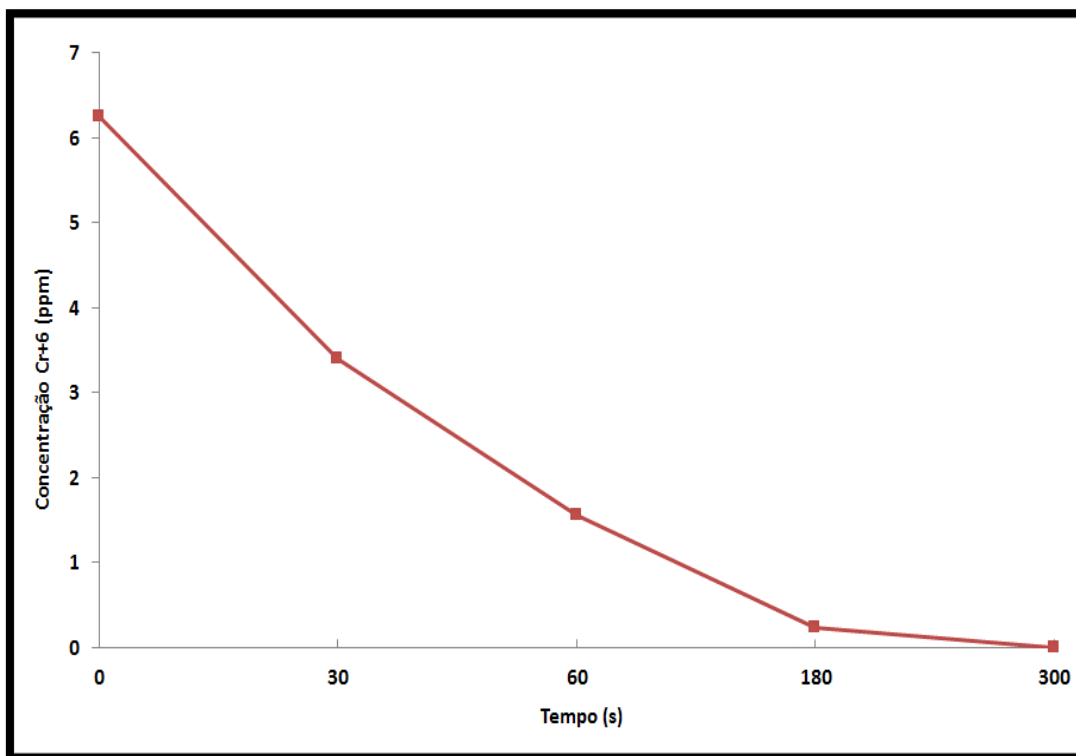


Figura 31: Gráfico de concentração de cromo hexavalente (ppm) x tempo(s) com 0,00220 g de nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0/\text{SiO}_2$, $[\text{Cr}^{+6}]_{\text{inicial}}$ de 6,241 ppm e adição de 1,5-difenilcarbazida em $\text{pH}=2$.

5.3.2.3

Solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 80 $\mu\text{mol/L}$ / $[\text{Cr}^{+6}]$ de 8,322 ppm

Os resultados de absorbância no UV-Vis para cada tempo de redução com uma solução de concentração de cromo hexavalente de 8,322 ppm ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 80 $\mu\text{mol/L}$) e aproximadamente 0,0020 g nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0/\text{SiO}_2$ em função do tempo podem ser verificados na Figura 32 abaixo.

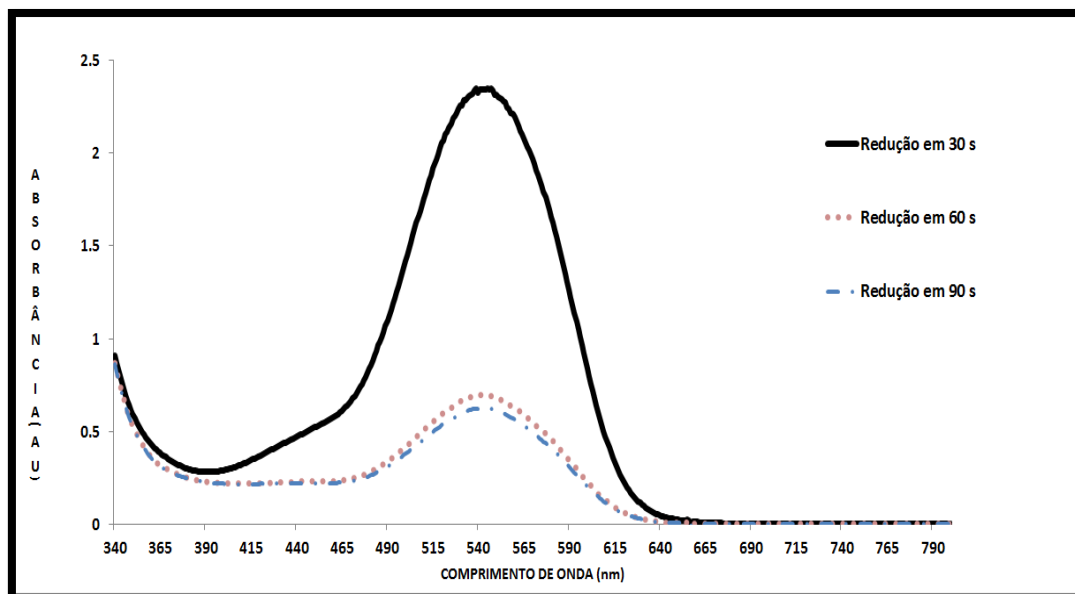


Figura 32: Espectro de absorbância UV-Vis utilizando 0,00220 g de nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0/\text{SiO}_2$, $[\text{Cr}^{+6}]_{\text{inicial}}$ de 8,322 ppm e adição de 1,5-difenilcarbazida em $\text{pH}=2$.

A concentração de cromo hexavalente após reação de redução para cada tempo de redução, foi calculada pela Equação 54, conforme a Tabela 21.

Tabela 21: Resultados da redução de cromo hexavalente em função do tempo, iniciando com 0,00220 g de nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0/\text{SiO}_2$, $[\text{Cr}^{+6}]_{\text{inicial}}$ de 8,322 ppm e adição de 1,5-difenilcarbazida em $\text{pH}=2$.

TEMPO	MASSA DE AMOSTRA UTILIZADA (g)	ABSORVÂNCIA (540 nm)	CONCENTRAÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE (ppm)	ERRO (ppm)
Antes da redução	-	5,735	8,322	+/- 0,049
30 s	0,0022	2,324	3,321	+/- 0,029
60 s	0,0024	0,694	0,933	+/- 0,018
90 s	0,0020	0,624	0,830	+/- 0,017

Com base nos dados verifica-se, que apesar da redução ter ocorrido de forma progressiva em função do tempo, esta não ocorreu de forma total. Um dos motivos que podem explicar a redução apenas parcial é a quantidade de ferro zero valente e níquel zero valente presentes nas amostras não foram suficientes para a redução total. Isto pode ser observado ao verificar que a diferença de redução em

60 segundos e 90 segundos não foi significativa, ou seja, em 60 segundos praticamente todo o ferro zero Valente e níquel zero valente foram oxidados. A partir desses valores foi construído o gráfico de concentração de cromo hexavalente em função do tempo, conforme Figura 33.

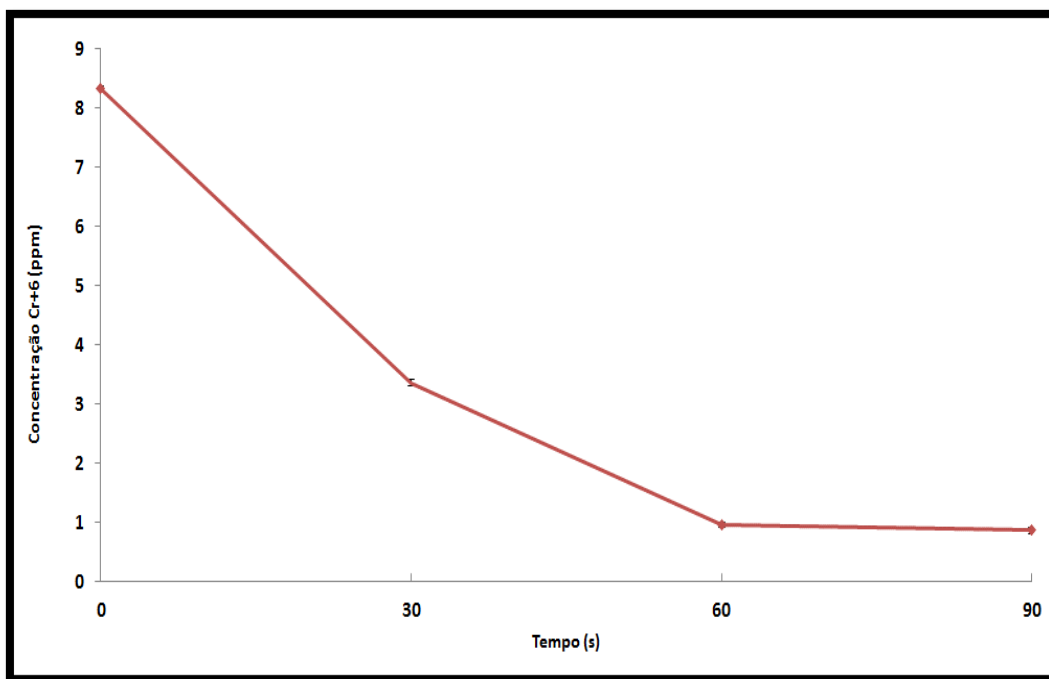


Figura 33: Gráfico de concentração de cromo hexavalente (ppm) x tempo(s) com 0,00220 g de nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0/\text{SiO}_2$, $[\text{Cr}^{+6}]_{\text{inicial}}$ de 8,322 ppm e adição de 1,5-difenilcarbazida em pH=2.

5.3.3

Redução com lã de aço

5.3.3.1

Solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 40 $\mu\text{mol/L}$ / $[\text{Cr}^{+6}]$ de 4,161 ppm

O teste inicial, utilizando aproximadamente 0,4004 gramas de lã de aço apresentou redução total de cromo hexavalente em 10 segundos de reação, conforme Figura 34. O resultado do teste realizado com 0,0400 gramas de lã de aço se apresenta no gráfico da Figura 35 e para ambos os testes de redução foram utilizados a Equação 54 com os valores de absorbância no comprimento de onda de 540 nm para calcular a concentração de cromo hexavalente remanescente em cada tempo, de acordo com a Tabela 22 e 23.

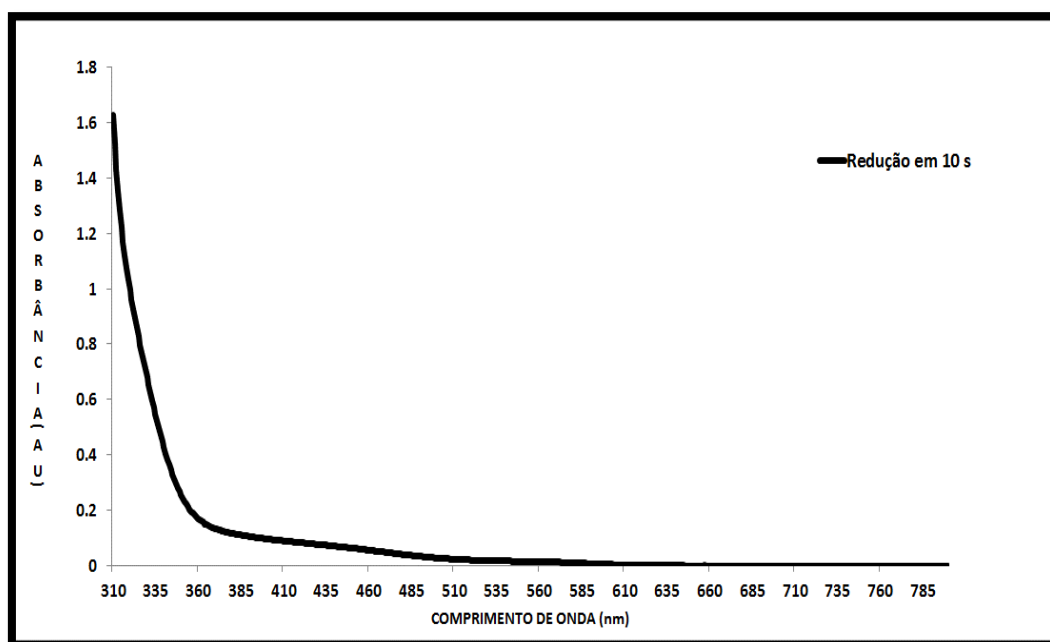


Figura 34: Espectro de absorbância UV-Vis com 0,4004 g de lã de aço, $[\text{Cr}^{+6}]_{\text{inicial}}$ de 4,161 ppm e adição de 1,5-difenilcarbazida em pH=2.

Tabela 22: Resultados da redução de cromo hexavalente em função do tempo com 0,4004 g de lã de aço, $[\text{Cr}^{+6}]_{\text{inicial}}$ de 4,161 ppm e adição de 1,5-difenilcarbazida em pH=2.

TEMPO	MASSA DE AMOSTRA UTILIZADA (g)	ABSORBÂNCIA (540 nm)	CONCENTRAÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE (ppm)	ERRO (ppm)
Antes da redução	-	2,896	4,161	+/- 0,035
10 s	0,4004	0,016	0,000	+/- 0,016

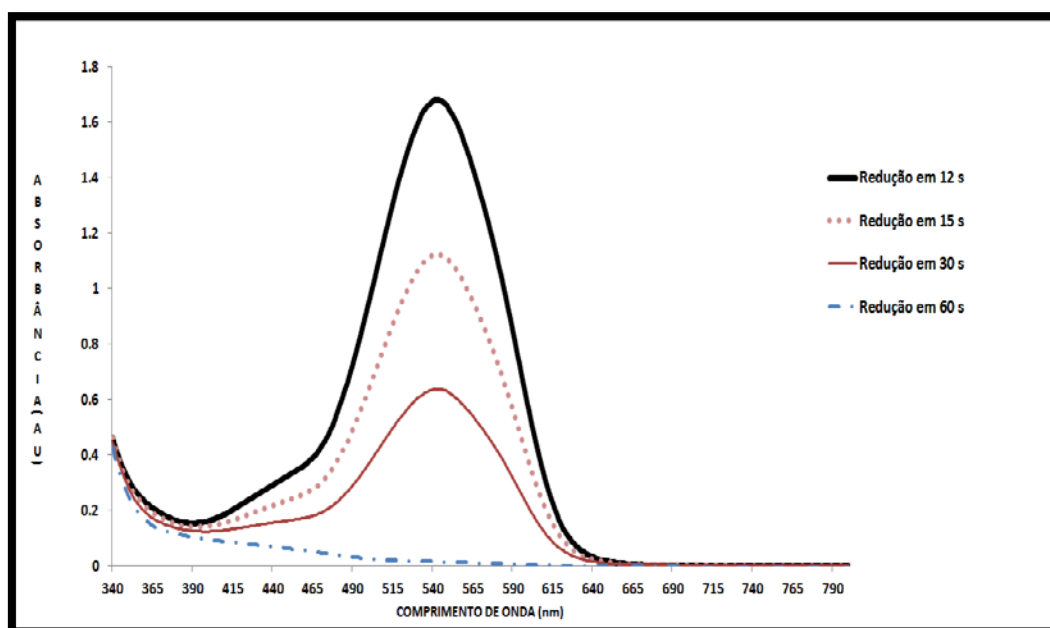


Figura 35: Espectro de absorbância UV-Vis com 0,0406 g de lã de aço, $[\text{Cr}^{+6}]_{\text{inicial}}$ de 4,161 ppm e adição de 1,5-difenilcarbazida em pH=2.

Tabela 23: Resultados da redução de cromo hexavalente em função do tempo com 0,040 g de lã de aço, $[\text{Cr}^{+6}]_{\text{inicial}}$ de 4,161 ppm e adição de 1,5-difenilcarbazida em pH=2.

TEMPO	MASSA DE AMOSTRA UTILIZADA (g)	ABSORBÂNCIA (540 nm)	CONCENTRAÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE (ppm)	ERRO (ppm)
Antes da redução	-	2,896	4,161	+/- 0,035
12 s	0,0406	1,674	2,369	+/- 0,024
15 s	0,0405	1,118	1,554	+/- 0,020
30 s	0,0409	0,635	0,846	+/- 0,017
60 s	0,0408	0,016	0,000	+/- 0,016

Com os valores da Tabela 23, foi construído o gráfico de concentração de cromo hexavalente em função do tempo, conforme Figura 36.

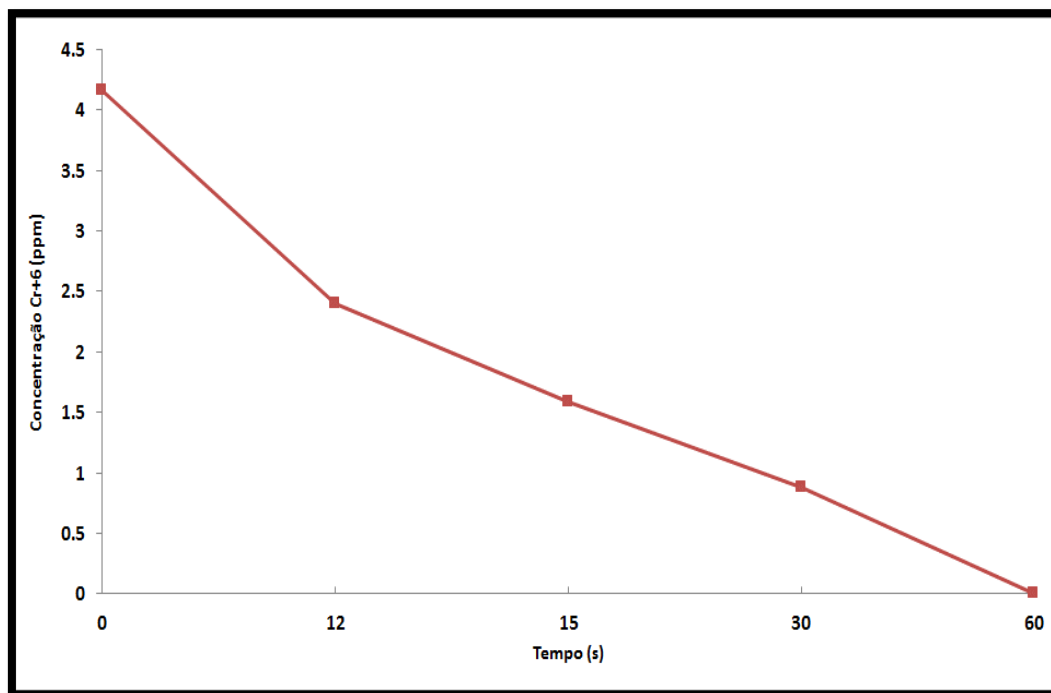


Figura 36: Gráfico de concentração de cromo hexavalente (ppm) x Tempo(s) com 0,040g de lã de aço, $[\text{Cr}^{+6}]_{\text{inicial}}$ de 4,161 ppm e adição de 1,5-difenilcarbazida em pH=2.

5.3.3.2

Solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 60 $\mu\text{mol/L}$ / $[\text{Cr}^{+6}]$ de 6,241 ppm

A Figura 37 mostra as soluções de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 60 $\mu\text{mol/L}$ / $[\text{Cr}^{+6}]$ de 6,241 ppm após os testes de redução para os diferentes tempos. Pode-se observar que com a diminuição da concentração de cromo hexavalente, a intensidade da coloração violeta vai diminuindo até ficar incolor, sugerindo redução total.

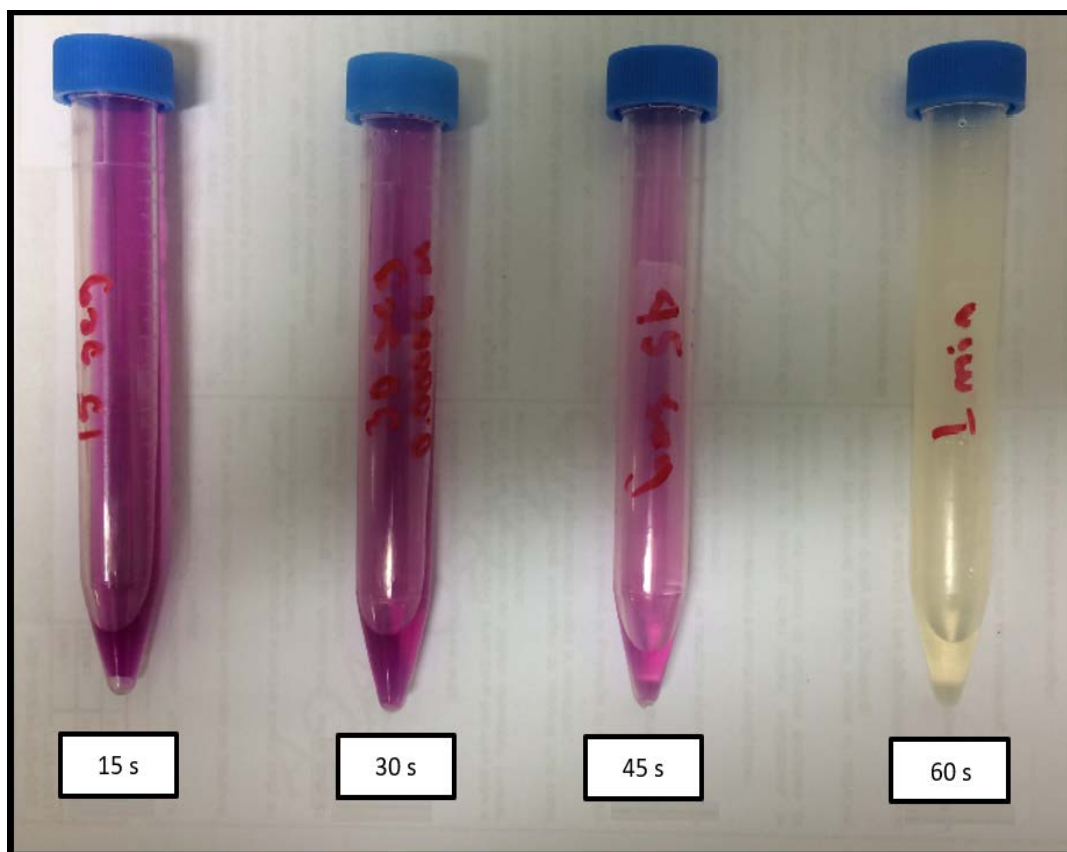


Figura 37: Testes de redução em diferentes tempos com 0,040 g de lã de aço, $[\text{Cr}^{+6}]_{\text{inicial}}$ de 6,241 ppm e adição de 1,5-difenilcarbazida em pH=2.

O espectro de absorbância UV-Vis em função do tempo da solução 6,241 ppm de cromo hexavalente reduzida com 0,040 g de lã de aço pode ser observado na Figura 38 abaixo.

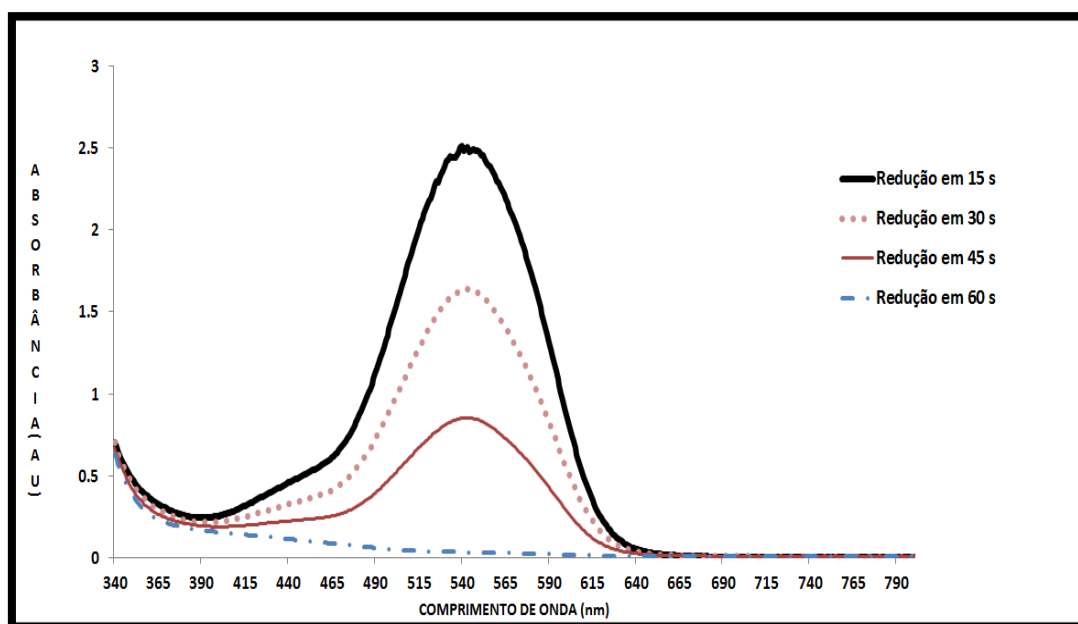


Figura 38: Espectro de absorvância UV-Vis com 0,0406 g de lã de aço, $[\text{Cr}^{+6}]_{\text{inicial}}$ de 6,241 ppm e adição de 1,5-difenilcarbazida em pH=2.

Utilizando a Equação 54, foi determinada a concentração de cromo hexavalente em cada tempo de redução, de acordo com a Tabela 24.

Tabela 24: Resultados da redução de cromo hexavalente em função do tempo com 0,040 g de lã de aço, $[\text{Cr}^{+6}]_{\text{inicial}}$ de 6,241 ppm e adição de 1,5-difenilcarbazida em pH=2.

TEMPO	MASSA DE AMOSTRA UTILIZADA (g)	ABSORVÂNCIA (540 nm)	CONCENTRAÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE (ppm)	ERRO (ppm)
Antes da redução	-	4,316	6,241	+/- 0,049
15 s	0,0402	2,513	3,598	+/- 0,031
30 s	0,0412	1,639	2,317	+/- 0,024
45 s	0,0410	0,852	1,1642	+/- 0,018
60 s	0,0415	0,035	0,000	+/- 0,016

Através dos valores da Tabela 24, foi construído o gráfico de concentração de cromo hexavalente em função do tempo, conforme Figura 39.

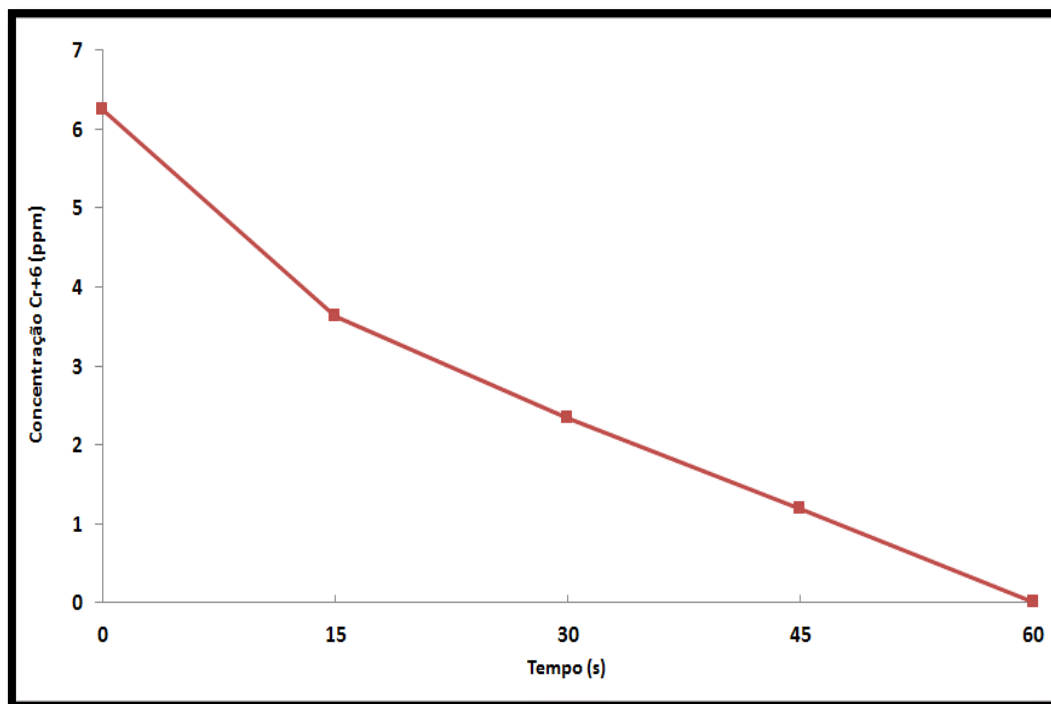


Figura 39: Gráfico de Concentração Cromo hexavalente (ppm) x Tempo(s) com 0,040 g de lã de aço, $[Cr^{+6}]_{\text{inicial}}$ de 6,241 ppm e adição de 1,5-difenilcarbazida em pH=2.

5.3.3.3

Solução de $K_2Cr_2O_7$ 80 $\mu\text{mol/L}$ / $[Cr^{+6}]$ de 8,322 ppm

Os resultados de absorvância x comprimento de onda para cada tempo de redução em uma solução de concentração de cromo hexavalente de 8,322 ppm ($K_2Cr_2O_7$ 80 $\mu\text{mol/L}$) com aproximadamente 0,040 g de lã de aço em função do tempo podem ser verificados na Figura 40.

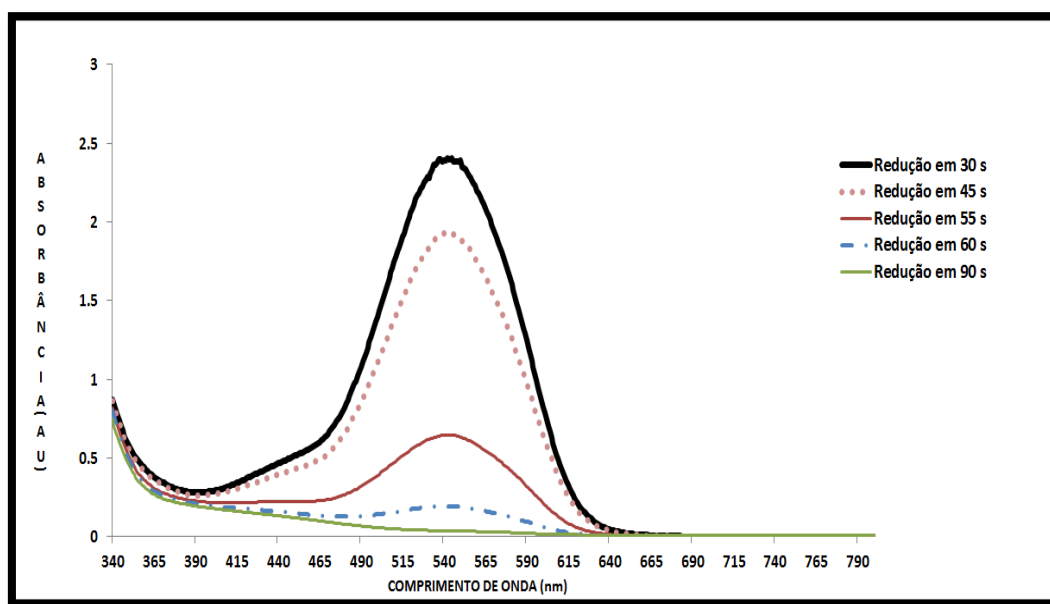


Figura 40: Espectro de absorvância UV-Vis com 0,040 g de lã de aço, $[\text{Cr}^{+6}]_{\text{inicial}}$ de 8,322 ppm e adição de 1,5-difenilcarbazida em $\text{pH}=2$.

Com os valores encontrados no comprimento de onda de 540 nm, o qual a absorvância é máxima e utilizando a Equação 54, foi determinada a concentração de cromo hexavalente em cada tempo de redução, de acordo com a Tabela 25.

Tabela 25: Resultados da redução de cromo hexavalente em função do tempo com 0,040 g de lã de aço, $[\text{Cr}^{+6}]_{\text{inicial}}$ de 8,322 ppm e adição de 1,5-difenilcarbazida em $\text{pH}=2$.

TEMPO	MASSA DE AMOSTRA UTILIZADA (g)	ABSORVÂNCIA (540 nm)	CONCENTRAÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE (ppm)	ERRO (ppm)
Antes da redução	-	5,735	8,322	+/- 0,063
30 s	0,0404	2,392	3,421	+/- 0,030
45 s	0,0409	1,924	2,735	+/- 0,026
55 s	0,0400	0,646	0,862	+/- 0,017
60 s	0,0410	0,193	0,198	+/- 0,016
90 s	0,0406	0,038	0,000	+/- 0,016

Com os valores da Tabela 25, foi construído o gráfico de concentração de cromo hexavalente em função do tempo, conforme Figura 41.

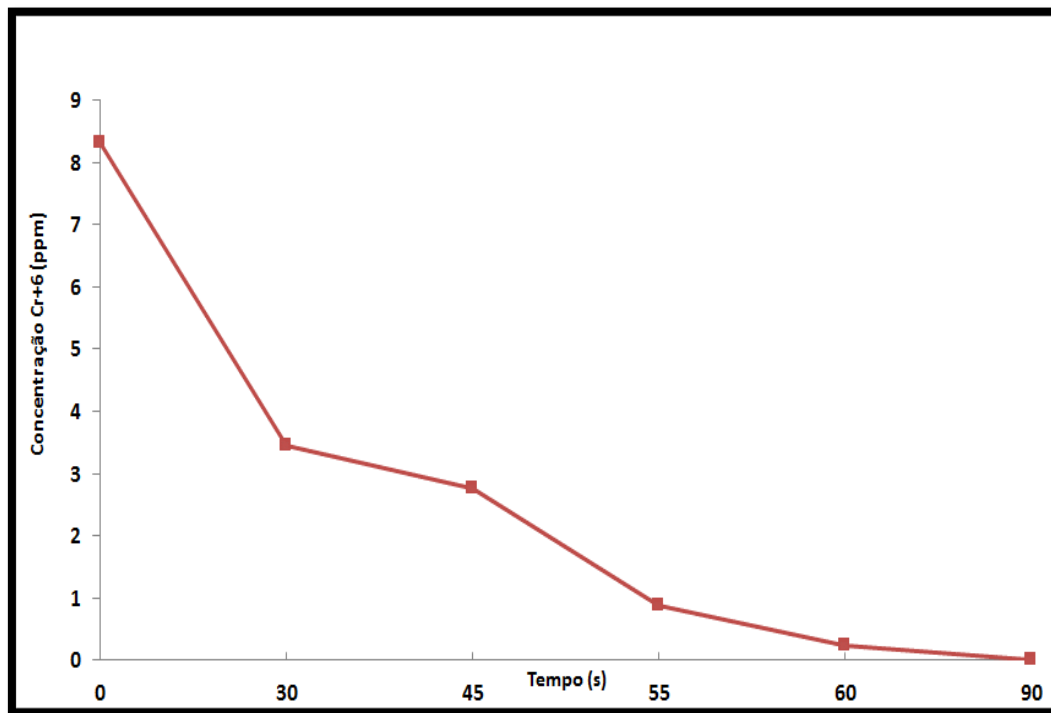


Figura 41: Gráfico de concentração de cromo hexavalente (ppm) x tempo(s) com 0,040 g de lã de aço, $[Cr^{+6}]_{\text{inicial}}$ de 8,322 ppm e adição de 1,5-difenilcarbazida em pH=2.

A metodologia da preparação de nanopartículas de Fe^0 - Ni^0 suportadas em SiO_2 através da redução do sulfato de ferro II heptahidratada e sulfato de níquel II hexahidratada com borohidreto de potássio em excesso demonstrou ser eficiente. Através da técnica de Difração de Raios-X foi caracterizada uma liga metálica de ferro zero valente e níquel zero valente formada por partículas nanoestruturadas. Pelo ICP foi possível comprovar que a razão em massa de Fe/Ni praticamente equiparou com a razão teórica calculada de 3,70/1 (Fe/Ni), verificando assim a homogeneidade desses elementos no material. A análise realizada de MEV-EDS confirmou que o Fe^0 e Ni^0 não recobriu toda a sílica, devido a maior quantidade de sílica utilizada na síntese deste material. Além disso, foi observada a presença do elemento potássio (K), este elemento é proveniente do borohidreto de potássio (KBH_4) constatando que durante a filtração a vácuo, a amostra poderia ter sido lavada mais vezes com água Milli-Q e acetona PA. Em consideração ao tempo de estabilidade das nanopartículas verificou-se que não ocorreu mudanças significativas em relação a oxidação dos metais em 30 dias.

A técnica colorimétrica utilizando 1,5-difenilcarbazida em pH=2, empregada na determinação da concentração de cromo hexavalente provou ser um método seletivo e de fácil aplicação. Tanto as nanopartículas quanto a lã de aço se mostraram capazes de reduzir o cromo hexavalente para cromo trivalente em soluções aquosas.

Conclusão

A síntese de nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0$ suportadas em sílica se mostrou estável e sem oxidação por 30 dias. Com relação a redução do cromo hexavalente em cromo trivalente foi comprovado que as nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0$ suportadas em SiO_2 e a lã de aço apresentaram excelentes resultados. Comparativamente a lã de aço leva vantagem devido ao menor custo para obtenção e por ser um material que não há geração de resíduos químicos. Contudo, as nanopartículas de $\text{Fe}^0\text{-Ni}^0$ suportadas em SiO_2 reduziram o cromo hexavalente com uma quantidade em massa de Fe^0 aproximadamente 110 vezes menor em relação a lã de aço, considerando que este é constituído unicamente por ferro metálico. Este aumento da eficiência na redução do cromo hexavalente em relação a lã de aço pressupõe estar relacionado com uma maior área superficial. Esta grande superfície de contato e a avaliação da reutilização dessas nanopartículas sugerem ser um grande diferencial para uma maior efetividade na redução do cromo hexavalente presente em fumos metálicos industriais que pode ser uma futura aplicação.

7

Trabalhos Futuros

- Simular de forma segura uma concentração de Cr^{+6} presente nos fumos metálicos e comparar a eficiência das nanopartículas de Fe^0 - Ni^0 com a lã de aço na redução do cromo hexavalente;
- Avaliar a reutilização das nanopartículas;
- Analisar a viabilidade econômica para criação de um protótipo de nanopartículas de Fe^0 - Ni^0 acoplada em um equipamento de proteção industrial;
- Criação de um protótipo de nanopartículas de Fe^0 - Ni^0 acoplada em um equipamento de proteção industrial;

Referências Bibliográficas

- [1] MENON, M.G.K. **O papel da ciência no desenvolvimento sustentável.** Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-40141992000200010 > Estud.av. vol 6, n 15. São Paulo, Maio/Agosto 1992.
- [2] BORELLI, Elizabeth. **Sustentabilidade e riscos ambientais na indústria química.** PUC-SP:IX Ciclo 2011. Disponível em: http://www.pucsp.br/eitt/downloads/ix_ciclo/IX_Ciclo_2011_Artigo_Elizabeth_Borelli.pdf.
- [3] SESI, Serviço Social da Indústria. **Investimento em saúde e segurança no trabalho dá retorno às empresas.** Disponível em: <http://www.portaldaindustria.com.br/agenciacni/noticias/2016/06/investimento-em-saude-e-seguranca-no-trabalho-da-retorno-as-empresas-1>. Acessado em: 09 de setembro de 2017.
- [4] BERNARDO, Márcia Hespanhol. **Riscos na usina química: Os acidentes e a contaminação nas representações dos trabalhadores.** 2001. Dissertação (Mestrado em Psicologia) – Universidade de São Paulo.
- [5] FANTAZZINI, Mario Luiz. **Coleção de Tecnologia Senai – Soldagem.** 553 p. São Paulo SP, 1997. Capítulo 1 (Pag. 09) – Higiene e Segurança na soldagem.
- [6] BIANCHI, Henrique. **Riscos existentes nos ambientes de soldagem em uma indústria metalúrgia.** 2014. Dissertação (Mestrado em Segurança do Trabalho) – Universidade Federal do Paraná – UTFPR.
- [7] MATHEUS, Bruna. DAHER, Maria José E. **Risco Químico relacionado aos fumos de solda e poeira metálica.** Revista Rede de Cuidados em Saúde – ISSN-1982-6451.
- [8] FELIX, Fabiana da Silva. **Avaliação ambiental de exposição a fumos metálicos em fundições.** 2004. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de São Paulo.
- [9] MANCILHA, José Carlos. **Estudo do Comportamento químico do ferro micro e nanoparticulado na despoluição de solos contaminados com metais pesados.** 2007. Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Matérias e Sensores – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais.

- [10] JACOBS, James, TESTA, Stephen M. **Overview of Chromium (IV) in the Enviroment: Background and History**. Chromium IV Handbook, cap 1, pág 4.
- [11] DE REZENDE, Heloisa Helena Capuano. **Suplementação com Cromo para equinos Mangalarga Machador em treinamento para provas de marcha**. 2009. Dissertação de Doutorado de Pós-Graduação em Zootecnia – Escola de Veterinária da Universidade Federal de Minas Gerais.
- [12] LOURENÇO, Maranghetti Leandro. **Estudo espectrofotométrico do sistema crômio (III)/azoteto e seu aproveitamento analítico**. 2003. Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Química – Universidade de São Paulo (USP).
- [13] HAYASHI, Angela Mitsuyo. **Redução de cromo hexavalente através de processos de biossorção em algas marinhas**. 2001. Dissertação de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química – Universidade Estadual de Campinas (SP).
- [14] DA SILVA, Carlos Sérgio, PEDROZO, Maria de Fátima M. **Ecotoxicologia do cromo e seus compostos**. 2001. Caderno de referência ambiental, vol. 5, pág 22 - Centro de Recursos Ambientais, Salvador, BA.
- [15] CRC Handbook of Chemistry and Physics. 2009-2010. **Electrochemical Series**. Editora CRC Press, Ed. 90th, cap 5, pag 80-88.
- [16] FRANCO, Débora Vilela. 2008. **Tratamento redutivo de solo e água subterrânea contaminados com cromo hexavalente**. Dissertação de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Química – Unicamp (SP).
- [17] COSTA, Leonardo de Sá, PEREIRA, Francisco Régis da Silva, DE FARIAS, Robson Fernandes, PEREIRA, Francisco Claudece. **Avaliação espectrofotométrica das formas Cr^{+3} , CrO_4^{-2} e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$** . 2010. Departamento de Química - Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN).
- [18] Site MSPC - Disponível em: http://www.mspc.eng.br/quim1/quim1_024.shtml. Acessado em: 21 de dezembro de 2017.
- [19] DA LUZ, A. B., LINS, F.F. **Rochas e Minerais Industriais: Uso e especificações, cap 16**. 2005. Centro de Tecnologia Mineral Ministério da Ciência e Tecnologia (CETEM).
- [20] PERALTA, Marvin Marco Chambi. **Uso de lodo de Cromo proveniente da indústria de curtume na fabricação de vidros sodo-cálcicos**. 2014. Dissertação (Doutorado em Engenharia de Materiais e Metalurgia) – Universidade de São Paulo (USP).
- [21] Site do Conselho Regional de Química - Disponível em: http://www.crq4.org.br/couros_e_peles. Acessado em: 25 de dezembro de 2017.

- [22] GANEM, Roseli Senna. **Curtumes: Aspectos Ambientais**. 2007. Biblioteca digital da Câmara dos deputados. Disponível em: <http://bd.camara.gov.br>. Acessado em: 25 de dezembro de 2017.
- [23] Site do Metachem. Disponível em: <http://metachem.com.br/blog/curiosidade-sobre-a-materia-prima-na-industria-de-refratarios/>. Acessado em: 26 de dezembro de 2017.
- [24] DE ALMEIDA, Bruno Vidal, DE FARIA, Robersio Marinho, PEREIRA, Luis Gustavo Gomes, SILVA, Sidney Nascimento, JUNIOR, Fernando Vernilli. **Geração e classificação de resíduos de refratário em Usina Siderúrgica integrada**. 2012. Revista de Gestão & Tecnologia, ISSN 2358-3126. Universidade de Lorena.
- [25] WENZEL, Bruno Munchen. 2008. **Redução Carbotérmica do Cromo contido nas cinzas do tratamento térmico de resíduos de couro visando a obtenção de liga Ferrocromo e sulfato de Cromo**. Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- [26] ADEGAS, Roseane Gonçalves. 2007. **Perfil ambiental dos processos de fundição ferrosa que utilizam areias no estado do Rio Grande do Sul**. Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- [27] SCHEUNEMANN, Ricardo. 2005. **Regeneração de areia de fundição através de tratamento químico via processo Fenton**. Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química – Universidade Federal de Santa Catarina.
- [28] BIOLO, Simone Maríndia. **Reúso do resíduo de fundição de areia verde na produção de blocos cerâmicos**. Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- [29] Site da Revista Especializada em Tratamento de Água e Efluentes - Disponível em: <http://www.revistatae.com.br/6928-noticias>. Acessado em: 29 de dezembro de 2017.
- [30] Site Wikipédia. Deficiência de Cromo - Disponível em: https://pt.wikipedia.org/wiki/Defici%C3%A2ncia_de_cromo. Acessado em: 29 de dezembro de 2017.
- [31] MINISTÉRIO DE ESTADO DA SAÚDE. **Portaria Nº2.914, de 12 de Dezembro de 2011, Anexo VII**.
- [32] CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. **Resolução Nº430, de 13 de Maio de 2011**. Publicada no DOU nº92, de 16/05/2011, pag 89.

- [33] BEZERRA, Reinaldo Camacho. 2014. **Efeito do probiótico após toxicidade hepática do Dicromato de Potássio em ratos**. Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Ciência animal – Universidade do Oeste Paulista (UNOESTE).
- [34] CASTILHOS, D. D., VIDOR, C., TEDESCO, M. J.. **REDUÇÃO QUÍMICA E BIOLÓGICA DO CROMO HEXAVALENTE APLICADO AO SOLO**. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*. Disponível em: <http://clacso.m.redalyc.org/articulo.oa?id=180218429027>. Acessado em: 30 de dezembro de 2017.
- [35] MATOS, Wladiana Oliveira, NÓBREGA, Joaquim Araújo. 2009. **Especiação de cromo em cimentos e derivados de cimento brasileiros**. *Quim. Nova*, Vol. 32, No. 8, 2094-2097.
- [36] SHI, L. N., ZHANG, X., CHEN, Z. L. 2011. **Removal of Chromium (VI) from wastewater using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron**. *Water Research*, v.45, n.2, p.886-892.
- [37] MIRETZKY, P., CIRELLI, A. Fernandez. 2010. **Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: A review**. *Journal of Hazardous Materials*. Disponível em: https://ac.els-cdn.com/S0304389410005066/1-s2.0-S0304389410005066-main.pdf?_tid=28fc8f18-f694-11e7-baf9-00000aabb0f26&acdnat=1515650366_b4ac58fddc70799322ba353bc557a90d. Acessado em: 11 de janeiro de 2018.
- [38] SALAUN, Marie-Christine Fournier, SALAUN, Philippe. 2007. **Quantitative determination of hexavalent chromium in aqueous solutions by UV-Vis spectrophotometer**. *Versita - Central European Journal of Chemistry*. Research article CEJC 5(4) 2007 1084-1093.
- [39] ALVES, Neiviane de Jesus. 2010. **Extração de Cromo (VI) por Salting-out com um solvente aquoso homogêneo e 2-Propanol**. Monografia apresentada ao curso de Graduação em Química – Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (MG).
- [40] NOBREGA, Joaquim de Araújo, MATOS, Wladiana Oliveira. 2008. **Especiação redox de Cromo em solo acidentalmente contaminado com solução sulfocrômica**. *Quim. Nova*, Vol. 31, No. 6, 1450-1454.
- [41] PEREIRA, W.S., FREIRE, R.S. 2005. **Ferro zero: Uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes**. *Quim. Nova*, Vol. 31, No. 6, 1450-1454.
- [42] VIEIRA, G.B., MOREIRA, R.de.F.P.M., PETERSON, M. 2014. **Uso de nanopartículas de Ferro zero-valente na remediação de solos contaminados: degradação redutiva do azul de metileno**. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina.

- [43] GONÇALVES, Andressa A., ARAÚJO, Annelise F., MESQUITA, João P.de, PIRES, Manoel J.M., VERLY, Rodrigo M., DA SILVA, Leonardo M., FRANCO, Débora V. 2016. **Characterisation of sílica-supported Fe-Ni bimetallic nanoparticles and kinetic study of reductive degradation of the drug nimesulide.** Journal of Environmental Chemical Engineering. 4354-4365.
- [44] ZHOU, Xiaobin, JING, Guohua, LV, Bihong, ZHOU, Zuoming, ZHU, Runliang. 2016. **Highly efficient removal of chromium(VI) by Fe/Ni bimetallic nanoparticles in an ultrasound-assisted system.** Chemosphere 160 (2016) 332e341.
- [45] GONÇALVES, Andressa Aparecida. 2016. **Aplicação de nanopartículas bimetálicas de Fe/Ni estabilizadas com Sílica e Quitosana para remediação de água contaminada com Nimesulida.** Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Química – Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (MG).
- [46] NASCIMENTO, Mayra Aparecida. 2015. **Estudo da degradação redutiva em meio aquoso do herbicida Sulfentrazone por nanopartículas bimetálicas de Fe/Ni.** Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Agroquímica – Universidade Federal de Viçosa (MG).
- [47] PACIORNIK, Sidnei. 2012. **Fundamentos de Engenharia de Materiais.** Disponível em: <http://ead.puc-rio.br>. Email do autor: sidnei@puc-rio.br.
- [48] CALPA, Leydi del Rocío Silva. 2011. **Estudo Preliminar da Sinterização de Membranas Macroporosas de Óxido de Magnésio.** Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (RJ).
- [49] SARAN, Maria Luciana. 2012. **Fundamentos de Espectroscopia Molecular UV-Visível.** Disponível em: <http://www.fcav.unesp.br/Home/departamentos/tecnologia/LUCIANAMARIASARAN/fundamentos-de-espectrofotometria-uv-visivel-2012.pdf>. Acessado em: 30 de janeiro de 2017.
- [50] DOS SANTOS, Luiz Ricardo. 2016. **Espectrofotometria.** Disponível em: <https://www.infoescola.com/quimica/espectrofotometria>. Acessado em: 30 de janeiro de 2017.
- [51] MATOS, Wladiana Oliveira. 2006. **Estudo de procedimentos analíticos para determinação de Cr(III) e Cr(VI) em amostras sólidas.** Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Química – Universidade Federal de São Carlos (SP).

- [52] SCINDIA, Y.M., PANDEY, A.K., REDDY, A.V.R.. 2004. **Chemically selective membrane optode for Cr(VI) determination in aqueous samples.** Elsevier, Analytica Chimica Acta 515 (2004) 311–321. Radiochemistry Division, Bhabha Atomic Research Centre, Trombay, Mumbai 400085, India Received in revised form 24 November 2003; accepted 15 March 2004.
- [53] JUNIOR, Sérgio de Souza Henrique, MONTEIRO, Maria Inês Couto, DA SILVA, Lílían Irene Dias, NETO, Arnaldo Alcover, CARNEIRO Manuel Castro. 2007. **Especiação de Cromo usando método espectrofotométrico e análise multicomponente.** Centro de Tecnologia Mineral, CETEM. Disponível em: <http://www.cetem.gov.br/images/congressos/2007/CAC00340007.pdf>. Acessado em: 30 de janeiro de 2017.
- [54] ASTM-D5257-17. Standard Test Method for Dissolved Hexavalent Chromium in Water by Ion Chromatography.