



**UnB**

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**

**Nanopós Magnéticos Reutilizáveis à Base de Ferritas  
Core@shell Para Remoção de Mo(VI) de Soluções Aquosas**

**Brasília**

**2024**

João Victor Cequine Mendonça Neiva

# **Nanopós Magnéticos Reutilizáveis à Base de Ferritas Core@shell Para Remoção de Mo(VI) de Soluções Aquosas**

Dissertação apresentada à Universidade de Brasília, campus Darcy Ribeiro, como requisito final para obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Alex Fabiano C. Campos.

**BRASÍLIA**

**2024**

# **Nanopós Magnéticos Reutilizáveis à Base de Ferritas Core@shell Para Remoção de Mo(VI) de Soluções Aquosas**

Dissertação apresentada à Universidade de Brasília, campus Darcy Ribeiro, como requisito final para obtenção do grau de Mestre em Química.

Aprovada em \_\_\_ de \_\_\_\_\_ de \_\_\_\_\_.

## **COMISSÃO EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Alex Fabiano Cortez Campos

Faculdade UnB – Planaltina

---

Profa. Dra. Andressa Regina Vasques  
Mendonca

Faculdade UnB – Instituto de Química

---

Prof. Dr. Rodolpho Leite

Instituto Federal do Piauí – Física

Brasília, 28 de maio de 2024

*“Si vis pacem, para bellum”*

Flávio Vegécio

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente à minha família, que sempre me apoiou, sendo meu porto seguro em momentos difíceis e meus instigadores em momentos de inércia. Em especial, agradeço aos meus pais, Melissa e Victor, que me deram apoio, suporte e ensinamentos para eu me tornar quem sou.

Agradeço, imensamente, ao Professor Dr. Alex Fabiano Cortez Campos, que me acolheu e me mentoreou por todos esses anos em que trabalhamos juntos. Sempre foi um prazer, professor!

Finalmente, quero agradecer a banca avaliadora, Professora Dra. Andressa Mendonca e Professor Dr. Rodolpho Leite, pela disponibilidade. Bem como, agradeço ao Instituto de Química, também à UnB, em especial a todos do Grupo de Fluidos Complexos (GFC – IF/UnB), local onde encontrei uma segunda casa, por me possibilitarem conhecer tantas pessoas fantásticas e aprofundar meu conhecimento nesse assunto que amo. Também, gostaria de agradecer ao técnico do Laboratório de Geoquímica e Água do Instituto de Geociências (LAGEQ – IG/UnB), Myller de Sousa Tonhá, cujo apoio viabilizou as análises finais que foram fundamentais para conclusão deste trabalho.

Muito obrigado a todos!

## RESUMO

A crescente poluição de molibdênio(VI), considerando a intensificação de sua extração e uso, apresenta um potencial problema de saúde que precisa ser endereçado. Especialmente no caso do Brasil, esse problema concentra-se na indústria metalúrgica. Dentre diversas técnicas que podem ser implementadas para remoção de Mo(VI) de água, métodos baseados em adsorção têm mostrado resultados promissores. Esse estudo reporta o desenvolvimento de um adsorvente em pó baseado em nanopartículas *core@shell* bimagnéticas ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). O nanomaterial foi caracterizado por DRX, MET, FT-IR, análise de adsorção e dessorção de  $\text{N}_2$  e magnetometria de amostra vibrante. A influência do pH (2 – 11), concentração do poluente (40 – 400 ppm), tempo de contato (5 – 240 min) e concentração de adsorvente (1,67 ou 5  $\text{g L}^{-1}$ ) foram avaliados a partir de experimentos em batelada. A capacidade de reuso e recuperação do nanopó foi avaliada. Os dados de adsorção foram modelados com os modelos de Langmuir e Freundlich. O nanoadsorvente performou melhor em um pH de 3,96 e o equilíbrio de adsorção foi atingido após 60 min. A capacidade máxima de adsorção obtida foi 38,7  $\text{mg g}^{-1}$ , de acordo com o modelo de Langmuir. Os resultados relativos ao mecanismo de adsorção indicam predominante fisissorção (interações eletrostáticas) em meios ácidos/neutros e quimissorção (ligações covalentes) em pH's alcalinos. Também, os estudos de reutilização, com continuação do processo adsortivo, mostraram que esse nanopó pode ser utilizado repetidamente, com perda marginal de sua eficácia (redução de 4,1%). Finalmente, os resultados sugerem que o nanoadsorvente sintetizado pode ser utilizado para remoção de Mo(VI) de amostras de água contaminada.

**Palavras-chave:** Adsorção, Nanoadsorventes, Separação Magnética, Remoção de molibdênio.

**ABSTRACT**

Molybdenum(VI) growing pollution, considering its increasing extraction and uses [1], poses a potential health problem that needs to be addressed. Especially for Brazil, this pollution concentrates in the metallurgical industry. Among many techniques that can be implemented to remove Mo(VI) from water, methods based on adsorption have shown promising results [2]. This study reports on the development of an adsorbent powder based on core@shell bimagnetic nanoparticles ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) [3]. The nanomaterial was characterized by XRD, TEM, FT-IR, BET, and vibrating sample magnetometry. The influence of pH (2 - 11), pollutant concentration (40 – 400 ppm), contact time (5 - 240 min), and adsorbent concentration (1,67 ou 5 g L<sup>-1</sup>) were evaluated from batch experiments. The recovery and reuse of the nanopowder were also examined. The adsorption data were fitted using the Langmuir and Freundlich models. The nanoadsorbent performed better at a pH of 3.96 and adsorption equilibrium was reached after 60 min. The maximum adsorption capacity obtained was 38.7 mg g<sup>-1</sup>, in the framework of the Langmuir model. The results regarding the adsorption mechanism indicate predominant physisorption (electrostatic interactions) in acidic/neutral media and chemisorption (covalent bonds) in alkaline pH. Also, the regeneration studies showed that this nanopowder can be used repeatedly, with a marginal decrease in efficacy (reduction of 4.1%). Ultimately, the results suggest that the synthesized nanoadsorbent can be used for removing Mo(VI) from contaminated water samples.

**Keywords:** Adsorption, Nanoadsorbents, Magnetic separation, Molybdenum removal.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Variação calculada das espécies de molibdênio a pressão atmosférica e temperatura ambiente. Imagem retirada de (SMEDLEY; KINNIBURGH, 2017a).....	3-19
Figura 2. Estrutura proposta para a nanopartícula sintetizada. O núcleo (preto) representa a ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) e a ‘casca’ (marrom) representa a maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). .....	3-22
Figura 3. Fluxograma esquemático dos processos realizados no decorrer deste trabalho, divididos em técnicas de caracterização e estudos adsortivos.....	4-23
Figura 4. Tipos de isotermas que podem ser obtidas com uso da análise BET. Retirado de (RAJA; BARRON, 2022). .....	4-25
Figura 5. Representação esquemática dos ensaios adsortivos, onde ‘Co Mo’ é a concentração inicial de Mo, ‘m NA’ é a massa de nanoadsorvente adicionada, ‘tampão’ é a solução tampão referente ao pH selecionado, ‘NA’ é o nanoadsorvente.....	4-26
Figura 6. Curva de calibração obtida para o método de detecção de Mo(VI) usando FAAS. Usou-se 5 padrões ao todo (5, 10, 20, 30 e 40 ppm). .....	4-27
Figura 7. Curva de calibração obtida para o método de detecção de Mo(VI) usando ICP-OES. Usou-se 6 padrões ao todo (30, 60, 200, 350, 600 e 1000 ppb).....	4-28
Figura 8. Difratoograma de raios X das nanopartículas da amostra sintetizada (WCo1). .....	5-32
Figura 9. Imagem obtida através da microscopia eletrônica de transmissão (MET) da amostra.....	5-33
Figura 10. Histograma dos tamanhos das partículas analisadas do nanoadsorvente WCo1, ajustados a função de distribuição log-normal; $d_0$ representa o tamanho médio determinado (13,8 nm) e $s$ é a polidispersão.....	5-34
Figura 11. Curva de magnetização do nanoadsorvente sintetizado a temperatura ambiente. No <i>inset</i> , está a análise de susceptibilidade do nanoadsorvente, com ajuste linear dos pontos observados experimentalmente. ....	5-35
Figura 12. Gráfico obtido a partir da análise de adsorção e dessorção de $\text{N}_2$ , ajustada ao modelo BET, do nanoadsorvente sintetizado.....	5-36
Figura 13. Gráfico obtido a partir da análise do potencial zeta da nanopartícula sintetizada, utilizando a técnica de Espalhamento de Luz Eletroforético. Em destaque (seta), está o ponto isoelétrico (IEP) no $\text{pH} = 7,2$ .....	5-37
Figura 14. Gráfico apresentando os resultados obtidos com os experimentos adsortivos para avaliação da influência do pH. Todos os dados estão expressos em porcentagem de remoção, as barras grenás denotam os experimentos onde utilizou-se 25 mg de nanopó e as barras verdes denotam os experimentos onde utilizou-se 75 mg de nanopó, em 15 mL de solução de Mo(VI). .....	5-38
Figura 15. Espectros de infravermelho do nanopó puro (preto), do nanopó após ensaio adsortivo em $\text{pH} \sim 4$ (vermelho) e do nanopó após ensaio adsortivo em $\text{pH} \sim 10$ . Estão indicados os picos mais relevantes, referentes aos estiramentos Fe–O ( $564 \text{ cm}^{-1}$ ), Mo–O e O–Mo–O ( $880, 925$ e $942 \text{ cm}^{-1}$ ).....	5-40
Figura 16. Gráfico obtido a partir dos resultados dos ensaios adsortivos para estudo da cinética da adsorção. Os dados foram modelados de acordo com a pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem. ....	5-41



Figura 17. Gráfico obtido a partir dos resultados dos ensaios adsortivos para estudo da cinética da adsorção. Os dados foram expressos em função do modelo de difusão intrapartícula. Estão destacadas as etapas que foram identificadas: difusão da camada de fronteira (marrom), difusão intrapartícula (verde) e estágio de equilíbrio (vermelho).....5-43

Figura 18. Gráfico obtido a partir dos resultados dos ensaios adsortivos para estudo do mecanismo da adsorção. Os dados foram modelados de acordo com os modelos de Langmuir (vermelho) e Freundlich (azul).....5-44

Figura 19. Gráfico obtido a partir dos resultados dos ensaios adsortivos para estudo de recuperação e reuso do nanopó. Os dados estão expressos em porcentagem de remoção e são apresentados para os ensaios do nanopó novo (Nova), sem nenhum ciclo de lavagem (0), com um ciclo de lavagem (1), com dois ciclos de lavagem (2) e com três ciclos de lavagem (3). A linha vermelha marca o percentual de remoção do ensaio com o uso do nanopó novo (83,79%).....5-45

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Quadro de resumo com valores de capacidade máxima de adsorção de Mo com uso de nanoadsorventes similares ao proposto neste trabalho. ....	3-21
Tabela 2. Parâmetros analíticos dos métodos de quantificação de Mo utilizados no trabalho. Estão expressos o limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), faixa dinâmica linear (FDL), Sensibilidade e $R^2$ .....	4-28
Tabela 3. Parâmetros cinéticos obtidos a partir dos resultados dos ensaios adsorptivos modelados de acordo com os modelos de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem. ....	5-42
Tabela 4. Parâmetros das isotermas obtidos a partir dos ensaios adsorptivos para estudo do mecanismo da adsorção estudada.....	5-44

## LISTA DE ABREVIATURAS

ONU: Organização das Nações Unidas

IMOA: Associação internacional do molibdênio (do inglês, *International Molybdenum Association*)

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente

US-EPA: Agência de proteção ambiental dos Estados Unidos (do inglês, *United States – Environmental Protection Agency*)

DRX: Difractometria de raio X

$\lambda$ : Comprimento do raio X incidente

MET: Microscopia Eletrônica de Transmissão

FTIR: Espectroscopia Infravermelho por Transformada de Fourier

FAAS: Espectroscopia de Absorção Atômica com Chama

ICP-OES: Espectroscopia de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado

RPM: Rotações por minuto

$q_t$ : Quantidade de soluto adsorvida em função do tempo

$q_e$ : Quantidade de soluto adsorvida no equilíbrio

$k_1$ : Constante de reação para a pseudo-primeira-ordem

$k_2$ : Constante de reação para a pseudo-segunda-ordem

$k_p$ : Taxa do modelo de difusão intrapartícula

$K_L$ : Constante de Langmuir

$q_{m\acute{a}x}$ : Capacidade máxima de adsorção

$C_e$ : Concentração de equilíbrio

$K_F$ : Constante de Freundlich

ICDD: Centro Internacional para Dados de Difração (do inglês, *International Centre for Diffraction Data*)

$a$ : Valor médio da aresta de estrutura da amostra

$D$ : Diâmetro médio das partículas

$\beta_{(2\theta)}$ : Largura apresentada na metade da intensidade do pico mais intenso no difratograma

PDF: Função de densidade de probabilidade (do inglês, *Probability Density Function*)

$\mu$ : Média experimental

$\sigma$ : Desvio padrão experimental

$\zeta$ : Potencial zeta

IEP: Ponto Isoelétrico (do inglês, *Isoelectric Point*)

EPAM: Erro Percentual Absoluto Médio

LD: Limite de detecção

LQ: Limite de quantificação

FDL: Faixa dinâmica linear

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	1-13
2	OBJETIVOS .....	2-17
2.1	<b>Objetivo Geral</b> .....	2-17
2.2	<b>Objetivos Específicos</b> .....	2-17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3-18
3.1	<b>O Molibdênio</b> .....	3-18
3.2	<b>Técnicas Convencionais de Remoção de Molibdênio</b> .....	3-19
3.3	<b>Utilização de Nanoadsorventes Magnéticos</b> .....	3-21
4	MATERIAIS E MÉTODOS .....	4-23
4.1	<b>Reagentes e Soluções</b> .....	4-23
4.2	<b>Síntese do Nanoadsorvente</b> .....	4-24
4.3	<b>Caracterização Físico-Química do Nanoadsorvente</b> .....	4-25
4.3.1	<b>Difratometria de Raios X (DRX)</b> .....	4-25
4.3.2	<b>Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)</b> .....	4-25
4.3.3	<b>Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</b> .	4-25
4.3.4	<b>Potencial Zeta</b> .....	4-25
4.3.5	<b>Análise de Adsorção e Dessorção de N<sub>2</sub></b> .....	4-25
4.3.6	<b>Caracterização Magnética</b> .....	4-25
4.4	<b>Experimentos de Adsorção em Batelada</b> .....	4-25
4.4.1	<b>Quantificação de Molibdênio</b> .....	4-26
4.4.2	<b>Influência do pH</b> .....	4-28
4.4.3	<b>Cinética de Adsorção</b> .....	4-29
4.4.4	<b>Estudo de Equilíbrio</b> .....	4-30
4.5	<b>Recuperação e Reutilização dos Nanoadsorventes</b> .....	4-30
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	5-32
5.1	<b>Caracterização Físico-Química</b> .....	5-32
5.2	<b>Experimentos de Adsorção em Batelada</b> .....	5-38
5.2.1	<b>Influência do pH</b> .....	5-38
5.2.2	<b>Estudos Cinéticos</b> .....	5-41
5.2.3	<b>Estudos das Isotermas de Adsorção</b> .....	5-43
5.3	<b>Recuperação e Reutilização dos Nanoadsorventes</b> .....	5-45
6	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	6-47
7	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	7-48

## 1 INTRODUÇÃO

A Ciência de Materiais é uma disciplina que visa estudar e compreender, entre outros assuntos, a aplicação de distintos materiais em áreas diversas do cotidiano. E existem muitos campos dessa ciência interdisciplinar que se estendem por diversas áreas, como a Física, Química e a Biologia (ROUQUEROL et al., 2014).

Dentre esses variados campos de estudo, podemos citar o desenvolvimento de novos materiais ou métodos de aplicação para atender uma necessidade tecnológica ou social, onde é necessário estudar a estrutura dos materiais e relacioná-la com suas propriedades elétricas, magnéticas, térmicas, mecânicas, ópticas, entre outras (CALLISTER, 2018). Então, podemos dizer que o estudo estrutural, o estudo da forma como os átomos que compõe um material e como estes interagem entre si e com outras espécies químicas é de grande importância.

Outro campo de estudo de grande importância para a Ciência de Materiais é possibilitar um relacionamento mais saudável entre as atividades antrópicas e o meio ambiente. Para que possamos remediar o dano já causado pela poluição ou gerar formas mais sustentáveis de desempenhar atividades vitais para os seres humanos (ROUQUEROL et al., 2014). Dessa maneira, podemos correlacionar os diversos campos de estudos dessa disciplina a fim de obter resultados promissores.

Nesse certame, é fundamental comentar acerca da água e seu papel fundamental na manutenção da vida no planeta. E da importância de conservá-la. A água é um elemento indispensável para a sustentação de diversos ecossistemas, da biodiversidade e para a civilização humana como um todo. Sua relevância se estende desde o nível molecular, ou talvez microbiológico, servindo como solvente de inúmeros processos biológicos até um nível global, promovendo um habitat para diversas espécies e tendo papel determinante no clima. Além disso, a água tem um papel primordial na agricultura, indústria e transporte.

A importância da água, na comunidade científica, é bem estabelecida sendo evidente em diversas pesquisas e disciplinas, como ecologia, biologia, climatologia e química. Estudos que elucidam acerca do protagonismo da água como meio de sustentação de inúmeros ecossistemas (VÖRÖSMARTY et al., 2010), regulação climatológica (HELD et al., 2014), e suporte a vida humana (UNESCO, 2018) reforçam sua relevância. Ou seja,

é inegável que a água tem um papel fundamental na biosfera, assim sendo, sua conservação também é de suma importância.

Outro fato que denota a importância da água para o ser humano pode ser encontrado nos objetivos do milênio definidos pela ONU (ONU, 2024a), onde podemos observar que o sexto objetivo é: “Garantir disponibilidade e gerenciamento sustentável de água e saneamento para todos”. Esse objetivo visa alcançar conquistas como o desenvolvimento socioeconômico, produção de energia e produção alimentar amplas e acessíveis, ecossistemas saudáveis e a sobrevivência humana.

Porém, para alcançarmos tal objetivo, alguns desafios precisam ser vencidos, valendo citar alguns como o fato de que 2,2 bilhões de pessoas não têm acesso seguro a água potável, aproximadamente 300 mil crianças morrem por ano por falta de acesso a água potável, 4,2 bilhões de pessoas não têm acesso seguro a saneamento básico, atividades agrícolas correspondem a 70% do consumo global de água e 80% da água de descarte é retornada ao ecossistema sem algum tipo de tratamento ou reúso (ONU, 2024b).

Considerando os desafios citados, podemos analisar mais profundamente a questão da água de descarte sem tratamento ou reúso. Os tipos de poluentes mais comuns podem ser divididos em: poluentes organo-químicos, lixo descartado incorretamente, nutrientes em excesso (como nitritos e nitratos) e metais e seus derivados (SCHWEITZER; NOBLET, 2018).

Dentre esses tipos de poluentes, focaremos nos metais e seus derivados, mais especificamente no descarte de efluentes com alto teor de molibdênio (Mo). Seu descarte se dá primordialmente na indústria metalúrgica, onde é utilizado como componente de algumas ligas metálicas, especialmente na produção de aço, por promover maior ductibilidade ao produto final (IMOA, 2024).

Níveis de Mo altos, decorrentes do descarte incorreto e não tratado de efluentes, geram impactos à saúde como má nutrição, fadiga, perda de massa óssea e problemas hepáticos (ATSDR, 2020). Seu impacto é mais significativo em crianças já que suas mazelas podem decorrer em problemas mais significativos e permanentes. Vale comentar que, na legislação brasileira, não existe nenhuma normativa específica que trate de níveis de molibdênio em efluentes fabris, sendo que a normativa que trata explicitamente do Mo é a resolução 420/09 do CONAMA define níveis de concentração de Mo em águas subterrâneas para o consumo humano (limite de  $70 \mu \text{L}^{-1}$ ). Além disso, é importante citar

as resoluções 357/05 e 430/11 do CONAMA que discorrem sobre limites legais de tais efluentes como a concentração de alguns poluentes e condições de descarte, como pH e temperatura (CONAMA, 2005a, 2009a, 2011a).

Visando mitigar os problemas decorrentes da poluição de Mo, precisamos entender quais são as principais formas de removê-lo de ambientes contaminados, pensando em sua remediação. Podemos dividir as técnicas de remoção de Mo em: adsorção e troca iônica; coagulação, floculação ou precipitação; tecnologias de membranas e processos biológicos (ABEJÓN, 2022).

Enfocaremos em técnicas adsorptivas para a remoção desse material. Dentre esses métodos, podemos comentar sobre as vantagens de utilizar tal técnica quando comparada com as outras citadas acima que são, normalmente, baixo custo e simplicidade das operações e do design operacional, embora que, para afirmarmos que essas vantagens se aplicam ao método proposto, faz-se necessário um estudo de viabilidade técnico-econômico mais aprofundado. Dentre os variados métodos adsorptivos, o uso de adsorventes na escala nanométrica, denominados de nanoadsorventes, apresenta ainda maiores vantagens, tais como, comumente, a elevada superfície de contato que melhora a capacidade adsorptiva do material (SADEGH et al., 2017). Mais ainda, o uso de nanoadsorventes magnéticos vem se tornando cada vez mais comum já que a característica magnética desses nanoadsorventes permite uma fácil separação do poluente da solução com uso de técnicas que se baseiam na utilização de aplicação de campo magnético externo (QASEM; MOHAMMED; LAWAL, 2021), possibilitando também sua recuperação com maior facilidade.

O material mais comumente utilizado na elaboração de nanoadsorventes magnéticos é a magnetita, devido a sua elevada magnetização de saturação, fácil preparação e não toxicidade. Todavia, nanoadsorventes à base de magnetita sintética não apresentam estabilidade química de longa duração, visto que são facilmente oxidadas pelo oxigênio atmosférico ou dissolvido em solução como também por outras espécies oxidantes presentes no meio reacional, o que afeta suas propriedades magnéticas e reusabilidade (SCHWAMINGER et al., 2017). Uma estratégia para mitigar essas desvantagens é a utilização de nanoadsorventes bimagnéticos com estrutura *core@shell*, compostos por um núcleo de ferrita de cobalto fortemente magnético ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) e uma camada externa (casca) de maghemita, que apresenta elevada resistência química e capacidade adsorptiva (SCHWAMINGER et al., 2017). A remoção de poluentes em meio aquoso pelo uso de

nanoadsorventes *core@shell* com composições variadas é uma estratégia que vem crescendo na comunidade científica (AMBASHTA; SILLANPÄÄ, 2010). Dentre as mais variadas aplicações, vale citar o uso desses nanoadsorventes na remoção de cromo hexavalente (Cr(VI)), já que este metal possui especiação similar ao molibdênio, se apresentando predominante na forma de cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) (CAMPOS et al., 2019a). Nessa aplicação foi observada uma remoção altamente satisfatória do poluente mesmo em concentrações consideravelmente superiores as concentrações-limite estabelecidas na Resolução CONAMA 430/11. Além desse, existem outros estudos que também tiveram aplicações similares, como na remoção de arsenato ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ) (DE OLIVEIRA et al., 2020a) e fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) (GUERRA et al., 2020a).

Acerca do uso desses nanoadsorventes, é importante introduzir o conceito de nanopó que consiste em um pó fino constituído por nanopartículas, que são partículas com dimensões na escala nano (entre 1-100 nanômetros) (CAMPOS et al., 2015; WAHYUDI et al., 2018). Esses pós são feitos a partir de diversos métodos de síntese, como sol-gel (TEJA; KOH, 2009), precipitação (GOMES et al., 2008) ou decomposição térmica (WU; HE; JIANG, 2008). Assim como nanopartículas, devido ao seu tamanho e alta área superficial, nanopós possuem diversas áreas de aplicação, como engenharia eletrônica, medicina, catálise e ciência de materiais. Vale ressaltar que o conceito de nanopós foi determinado devido a formação natural de aglomerados de nanopartículas e que, possivelmente, ultrapassam a escala nanométrica.

Considerando o que foi apresentado acerca dos potenciais danos ao meio ambiente e à saúde humana que a poluição aguda de molibdênio pode causar, podemos concluir que o descarte inadequado de efluentes fabris contendo altas concentrações de molibdênio hexavalente (Mo(VI)) pode representar um grande risco ambiental e sanitário. Dessa forma, o desenvolvimento de maneiras de mitigar sua contaminação de corpos hídricos é de grande importância e que métodos adsorptivos apresentam boas opções para isso, considerando as diversas técnicas que vêm sendo exploradas utimamente.

Inserido nesse contexto, o presente trabalho visa o desenvolvimento de nanoadsorventes *core@shell* bimagnéticos e o uso do nanopó derivado para a remoção de molibdênio hexavalente de efluentes aquosos, por meio da separação química assistida magneticamente.



## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

- Propor nanotecnologias utilizando nanomateriais magnéticos (nanopós) visando à remoção de Mo(VI) de meios aquosos, que sejam reutilizáveis, de maneira econômica e ambientalmente sustentáveis.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar, pelo método de coprecipitação em meio alcalino, nanoadsorventes magnéticos baseados em nanopartículas *core@shell* do tipo  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , com potencial de remoção de Mo(VI);
- Caracterizar os nanoadsorventes sintetizados em termos de sua composição, estrutura, tamanho médio, morfologia, polidispersão e propriedades texturais e magnéticas;
- Investigar a influência de diversas variáveis no processo de adsorção do Mo(VI), como pH, tempo de contato, concentração de Mo(VI) inicial e massa de nanopó utilizada;
- Investigar a cinética de adsorção do poluente, por meio de modelos de difusão intrapartícula, pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem;
- Investigar o mecanismo de adsorção do poluente, por meio da modelagem dos métodos de Langmuir (monocamada) e Freundlich (multicamada);
- Investigar a recuperação dos nanoadsorventes e sua reusabilidade.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 O Molibdênio

O Molibdênio (Mo) apresenta grande potencial industrial e seus usos e produção vem aumentando nos últimos anos (U.S. GEOLOGICAL SURVEYS, 2021). Esse metal tem sido utilizado em diversas aplicações, tais como em catalisadores (HÄVECKER et al., 2012), componente de ligas metálicas (FIERRO, 2006) e componentes eletrônicos (RADISAVLJEVIC et al., 2011), com as mais variadas formas, como sulfeto ( $\text{MoS}_2$ ), dissiliceto ( $\text{MoSi}_2$ ), óxido ( $\text{MoO}_3$ ) e molibdato ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ).

Além de suas aplicações industriais, o molibdênio é essencial para a saúde humana, animal e vegetal, agindo como cofator de um grande número de enzimas (SCHWARZ; MENDEL; RIBBE, 2009). Existem 4 enzimas principais para mamíferos que são dependentes de Mo: a sulfeto oxidase, a xantanina oxidase, a aldeído oxidase e o ‘componente’ redutor mitocondrial de amidoxima (mARC), e todas apresentam função importante no metabolismo humano (INSTITUTE OF MEDICINE (U.S.), 2001)(WAHL et al., 2010). Por isso, este metal é um elemento traço essencial na dieta humana (HILLE; HALL; BASU, 2014).

Em meio aquoso, sua forma química predominante é o molibdato ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ), para faixas de pH superiores a 6,0 (SMEDLEY; KINNIBURGH, 2017a). Segundo a resolução 420/09 do CONAMA, a concentração limite permitida em águas subterrâneas para o molibdênio é de  $70 \mu\text{g L}^{-1}$ , limite que é condizente com outras agências reguladoras, como a US-EPA (CONAMA, 2009b). Embora não trate especificamente do molibdênio, a resolução 357/05 do CONAMA foi um marco importante na definição dos limites relacionados a garantia de qualidade de diferentes tipos de água, considerando diferentes componentes desses corpos hídricos, bem como para que uso esse recurso pode ser destinado (CONAMA, 2005b). Mais ainda, a resolução 430/11 do CONAMA ampliou essas definições não só redefinindo e ampliando alguns limites, como também definiu características que limitam o descarte de efluentes líquidos durante o processo industrial, como condições de pH (entre 5,0 e 9,0) e temperatura (abaixo de  $40^\circ\text{C}$ ) (CONAMA, 2011b).

Todavia, a exposição a altas doses de Mo pode ser prejudicial, causando uma série de sintomas como fraqueza, fadiga e perda de apetite (ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA

SAÚDE, 2011). Além disso, níveis baixos de Mo também causam danos, em humanos por exemplo, a deficiência aguda de Mo está ligada a anomalias neurológicas e morte precoce, principalmente na infância (INSTITUTE OF MEDICINE (U.S.), 2001).

Existem diversas formas de analisar e detectar Mo. Dentre as diversas opções, vale citar o uso de ICP-AES (espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado) (ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE, 2011), ICP-MS (espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado) (GLASS et al., 2013), e FAAS (espectrometria de absorção atômica com chama) (BARAŁKIEWICZ; SIEPAK, 1997).

Por fim, é importante discutirmos sobre a especiação do Mo em soluções aquosas. A figura 1 demonstra a especiação de Mo em solução aquosa a pressão atmosférica e a temperatura ambiente (SMEDLEY; KINNIBURGH, 2017b). Como podemos observar, o Mo, em soluções aquosas, normalmente encontra-se na forma de molibdato ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) ou nas suas formas protonadas ( $\text{HMoO}_4^-$  ou  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ ), a depender do pH da solução.

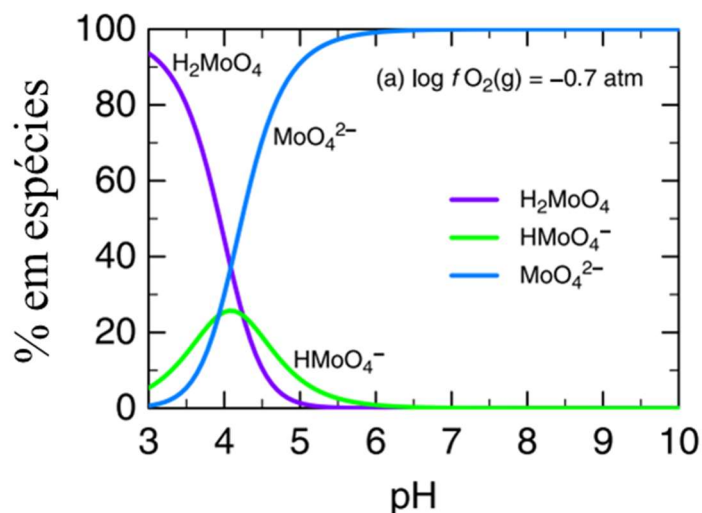


Figura 1. Variação calculada das espécies de molibdênio a pressão atmosférica e temperatura ambiente. Imagem retirada de (SMEDLEY; KINNIBURGH, 2017a).

### 3.2 Técnicas Convencionais de Remoção de Molibdênio

Conforme comentamos anteriormente, existem diversas técnicas que podem ser utilizadas para remoção de Mo de soluções aquosas. Tais técnicas podem ser divididas

em quatro grandes grupos: adsorção e troca iônica; coagulação, floculação ou precipitação; tecnologias de membrana e processos biológicos.

Tratando das técnicas de coagulação/floculação/precipitação, podemos dizer que, quando aplicadas ao Mo, apresentam diversas aplicações desde sulfato de ferro(III) ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) (ZHANG et al., 2015), uso de cloreto de polialumínio (PAC) ( $[\text{Al}_2(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n}]_m$ ) (ZHAO et al., 2013) e uso de formulações comercialmente disponíveis como BK-A (LIU et al., 2019) e KlarAid (SHALCHIAN et al., 2019). No caso das técnicas que exploram tecnologias de membrana, vale citar alguns trabalhos que desenvolvem novas membranas (CHELLAM; CLIFFORD, [s.d.]; LAZARIDIS; JEKEL; ZOUBOULIS, 2003), bem como outros trabalhos que aplicam membranas já comercialmente disponíveis (ALZHRANI et al., 2013). Falando dos processos biológicos que são aplicáveis, temos três tipos que vêm sendo mais comumente explorados: biorreator com suporte de membrana (ARÉVALO et al., 2013), desenvolvimento de biosorventes (BERTONI et al., 2015; CARNEVALE et al., 2017) e processos de biosorção (MAHDAVI; ULRICH; LIU, 2012).

Após apresentar alguns exemplos de diferentes técnicas para remoção de Mo de águas residuais, podemos discorrer acerca de técnicas que explorem processos adsorptivos e trocas iônicas aplicados a remoção de Mo(VI) de soluções aquosas, que é um dos focos principais deste trabalho. É possível observar que essas técnicas apresentam grande versatilidade de aplicação e vantagens consideráveis, quando comparados com as demais técnicas, como, normalmente, baixo custo, simplicidade do design experimental e da manutenção. Quando estamos tratando de processos adsorptivos é importante avaliarmos o adsorvente que será utilizado, bem como suas características físico-químicas e a interação entre o conjunto adsorvente-adsorvato propostos.

No caso de processos adsorptivos aplicados à remoção de Mo de meios aquosos, podemos encontrar uma grande variedade de aplicações e resultados, como o uso de composto de sulfeto de zircônio-ferro funcionalizado com quitosana (WU et al., 2021), nanopartículas de quitosana (LIAN et al., 2019), nanopartículas de ferro com zero-valência funcionalizadas com biochar (LIAN et al., 2018), nanopartículas de magnetita funcionalizadas com aminas (GAETE et al., 2019). Todos esses trabalhos apresentaram resultados satisfatórios e, normalmente, exigiram alguma forma de funcionalização das NPs sintetizadas para obter resultados melhores, demonstrando que explorar métodos baseados em processos adsorptivos para essa aplicação tem produzido resultados

promissores. Podemos observar um resumo dos valores de capacidade máxima de adsorção obtidos nos estudos supracitados (Tabela 1):

**Tabela 1. Quadro de resumo com valores de capacidade máxima de adsorção de Mo com uso de nanoadsorventes similares ao proposto neste trabalho.**

Nanoadsorvente	Descrição	$q_{\text{máx}}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	Publicação
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @CTS	Magnetita funcionalizada com quitosana	29,97	(CHAO et al., 2020)
Zr-FeS@CTS	Sulfeto de ferro-zircônio funcionalizada com quitosana	98,85	(WU et al., 2021)
MCCP@CTAB	Biochar de pomelo modificado funcionalizado com CTAB	48,54	(LIAN et al., 2018)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @NH <sub>x</sub> R <sub>y</sub>	Magnetita funcionalizada com aminas	60 (b) e 65 (c)	(GAETE et al., 2019)

### 3.3 Utilização de Nanoadsorventes Magnéticos

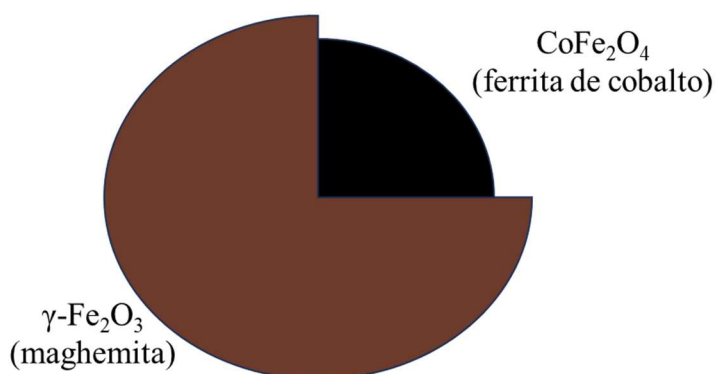
Como dito anteriormente, existem diferentes formas de remover Mo(VI) de soluções aquosas. Dentre as opções, o uso de nanoadsorventes magnéticos comumente apresenta diversas vantagens que precisam ser consideradas, como a razão entre superfície e volume mais vantajada, promovendo uma superfície de contato maior, baixo custo da síntese e a separação do conjunto adsorvente-adsorvato do restante do meio pode ser assistida magneticamente, facilitando sua separação e recuperação.

Dentre as opções de nanomateriais que podemos sintetizar, vale comentar o uso de magnetita, mas, embora esse material apresente grande afinidade com o Mo(VI) e alta magnetização de saturação (VERBINNEN et al., 2013), sua estabilidade química é baixa. Com o passar do tempo, a magnetita sintética é facilmente oxidada pelo oxigênio atmosférico ou dissolvido, o que implica na perda significativa de suas propriedades magnéticas, dificultando a reutilização do nanoadsorvente em ensaios de recuperação.

Outra opção seria a utilização de ferritas de cobalto, que apresentam afinidade similar, mas que possuem uma estabilidade química maior, mesmo apresentando magnetização menor, se comparada com a magnetita, sendo uma opção viável (WOHLFARTH, 1981). Porém, como podemos observar na especiação do molibdênio, a região de pH em que se espera os melhores resultados de remoção são em pH's ácidos (pH 4,0 – 6,0) (SMEDLEY; KINNIBURGH, 2017a). Então, embora a utilização de

nanoadsorventes à base de ferrita de cobalto seja bastante interessante, devido à afinidade entre esse nanomaterial e o Mo(VI), esta não é recomendada em meio ácido, já que as nanopartículas estariam sujeitas à dissolução.

Nesse contexto, para que possamos explorar, tanto as vantagens que nanomateriais magnéticos apresentam e possibilitar um reuso mais vantajoso, fruto de uma estabilidade química maior, podemos explorar nanopartículas *core@shell* bimagnéticas do tipo  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Essa arquitetura combina um núcleo magnético fortemente responsivo de ferrita de cobalto, recoberto por uma fina camada de maghemita, o que lhes confere estabilidade química de longo prazo. A estrutura e a morfologia dessas nanopartículas do tipo *core@shell* têm sido extensivamente estudada na literatura.



**Figura 2.** Estrutura proposta para a nanopartícula sintetizada. O núcleo (preto) representa a ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) e a 'casca' (marrom) representa a maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).

Explorando esse tipo de adsorvente, esperamos alcançar as vantagens do uso de processos adsorptivos (baixo custo, simplicidade, ...), vantagens do uso de nanomateriais (alta área superficial, ...) e vantagens do uso de adsorventes magnéticos (separação química magneticamente assistida) na remoção de Mo(VI) de meios aquosos.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

A figura 3 apresenta todos os procedimentos e técnicas adotados no decorrer deste trabalho. Eles podem ser divididos em processos (síntese do nanoadsorvente e obtenção do nanopó derivado) e técnicas (caracterização do nanoadsorvente e estudos adsorptivos do nanopó com Mo(VI)):

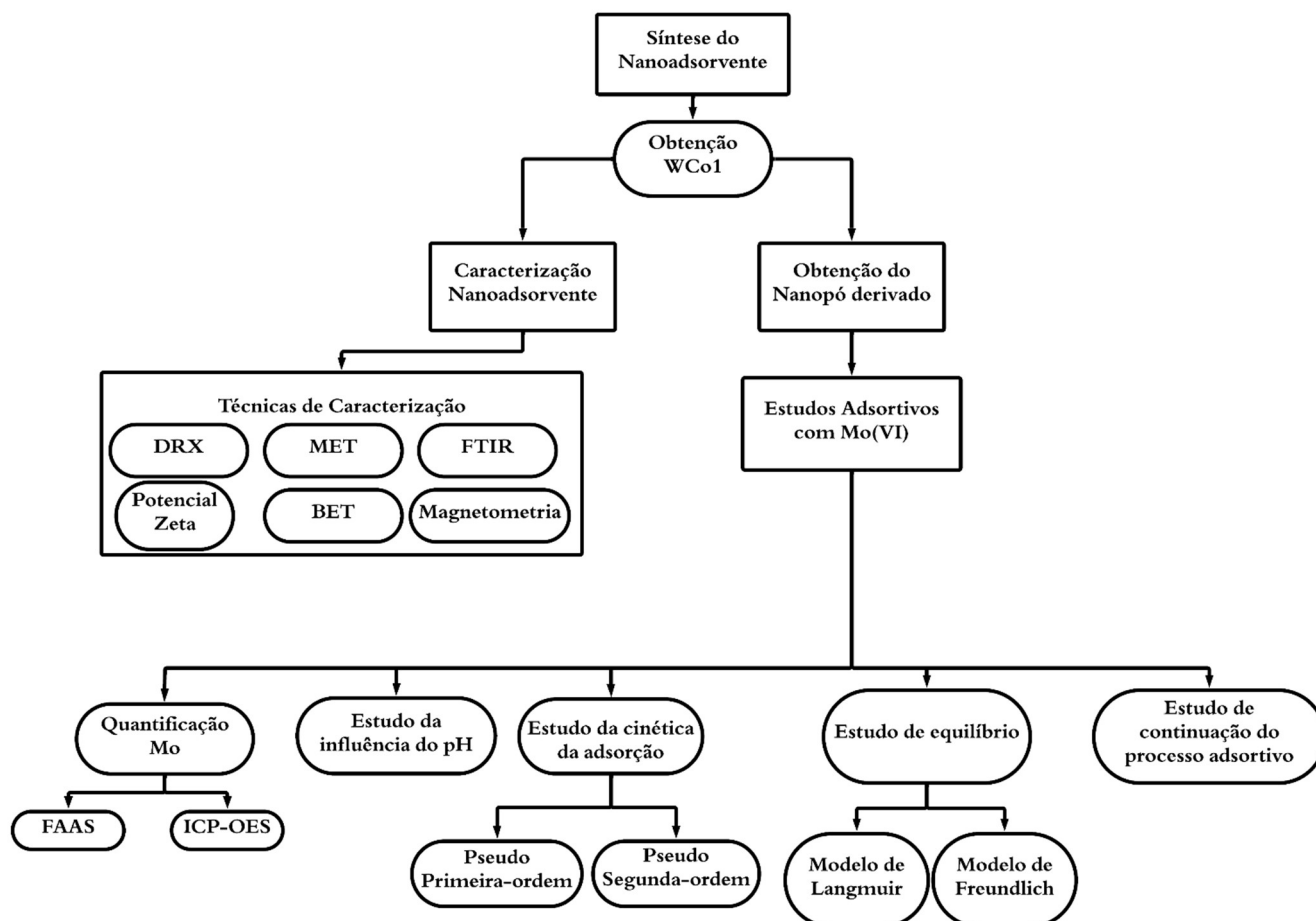


Figura 3. Fluxograma esquemático dos processos realizados no decorrer deste trabalho, divididos em técnicas de caracterização e estudos adsorptivos.

### 4.1 Reagentes e Soluções

Foram utilizados os seguintes reagentes e soluções durante os experimentos deste trabalho:

- Síntese dos adsorventes
  - Solução de hidróxido de sódio (NaOH) 2 mol L<sup>-1</sup>
  - Solução de cloreto de ferro (III) (FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O) 0,5 mol L<sup>-1</sup>

- Solução de nitrato de cobalto (II) ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$
- Solução de cloreto de cobalto (II)  $\text{CoCl}_2$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$
- Solução de ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ )  $2 \text{ mol L}^{-1}$
- Solução de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ )  $2 \text{ mol L}^{-1}$
- Solução de nitrato de ferro (III) ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ )  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$
- Acetona P.A ( $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ )
- Água deionizada Tipo 1 (obtida da purificadora Elga Modelo Option - 7BP)
- FT-IR
  - Brometo de Potássio ( $\text{KBr}$ )
- Bateria de Testes de Adsorção em Batelada
  - Solução padrão de molibdênio (Sigma-Aldrich)  $1000 \text{ mg L}^{-1}$
  - Solução padrão de hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ )

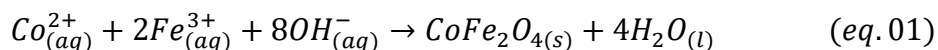
## 4.2 Síntese do Nanoadsorvente

Tratando especificamente da síntese do nanoadsorvente, foi utilizado o método baseado em reações de policondensação e coprecipitação dos íons metálicos em meio alcalino. Esse método apresenta diversas vantagens, valendo citar, como vantagens comumente observadas, o baixo custo de produção, simplicidade relativa do método, baixo custo dos equipamentos para produção e síntese em grandes quantidades.

O nanoadsorvente, indicado pelo código 'WCo1', foi sintetizado da seguinte maneira. Em um béquer foi aquecida até a fervura uma solução de 2 L de  $\text{NaOH}$  a  $2 \text{ mol L}^{-1}$  no agitador magnético Quimis. Em seguida, foi adicionada rapidamente uma mistura das seguintes soluções: uma de  $\text{FeCl}_3$  e outra de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , ambas a  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  em uma proporção de 2:1. O sistema permaneceu em agitação e fervura durante 30 minutos (AQUINO et al., 2002; GOMES et al., 2008; TOURINHO; FRANCK; MASSART, 1990).

Com isso, ocorre a coprecipitação dos íons  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , formando as nanopartículas estáveis baseadas em ferritas de cobalto. Abaixo apresenta-se a equação química dessa reação (Equação 1):





Existem diversos fatores, como a velocidade de agitação, tempo de contato e força básica da base selecionada para o processo da síntese, que podem afetar o tamanho das partículas e sua ocorrência. Isso porque, nesse tipo de síntese, ocorrem dois processos simultâneos: a nucleação e o crescimento cristalino (YANG et al., 2021). Então, se a nucleação é favorecida, por uma maior velocidade de agitação, por exemplo, obtêm-se partículas de menor tamanho. E, se o crescimento cristalino é favorecido, obtêm-se partículas maiores.

O sobrenadante da primeira etapa foi removido e o precipitado foi lavado duas vezes com água destilada. Depois disso, o precipitado foi submetido a um banho ácido de  $HNO_3$  a  $2 \text{ mol L}^{-1}$  por 12 horas, para que as partículas de menor tamanho, ou outros óxidos ou materiais secundários, fossem dissolvidos e o pH da solução abaixasse, possibilitando o tratamento superficial das nanopartículas.

A última etapa da síntese consiste na formação da camada superficial de maghemita pela adição de solução de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $Fe(NO_3)_3$ . O sistema foi mantido em fervura por 15 minutos e depois o sobrenadante foi removido. O precipitado final foi lavado sucessivas vezes com água destilada e acetona, com isso podemos remover o excesso de íons resultantes da síntese e clusters que não formaram partículas, sendo solubilizadas e removidas via aspiração, quando o sobrenadante é removido pela última vez. Após o processo de síntese, o nanoadsorvente foi seco e macerado com almofariz e pistilo. Durante a armazenagem da amostra sintetizada, a formação de aglomerados tende a acontecer naturalmente, formando um nanopó derivado da amostra sintetizada. Esse nanopó foi utilizado nos ensaios adsorptivos.

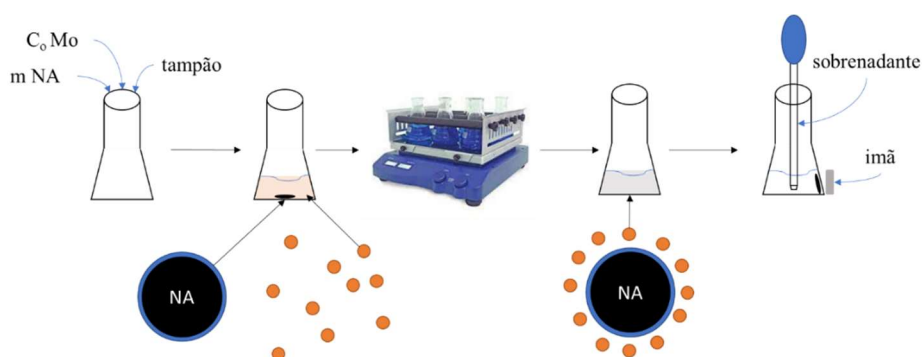
### 4.3 Caracterização Físico-Química do Nanoadsorvente

### 4.4 Experimentos de Adsorção em Batelada

Os ensaios adsorptivos em batelada seguiram o esquema proposto na figura 5 e consistiram das seguintes etapas:

- Preparação do sistema de ensaio:

- Em um erlenmeyer, a solução de Mo(VI), a uma dada concentração, foi adicionado no pH selecionado para o ensaio.
- Adição da massa selecionada do nanoadsorvente
- Agitação orbital: o sistema preparado foi mantido sob agitação orbital constante pelo tempo de contato selecionado.
- Separação do conjunto adsorvente-adsorvato assistida magneticamente: será aplicado um campo magnético (uso de um ímã permanente) no sistema para facilitar a separação entre as espécies e o sobrenadante com duração de 20 min.
- Determinação do Mo(VI) remanescente por FAAS ou ICP-OES.



**Figura 5.** Representação esquemática dos ensaios adsorptivos, onde ‘ $C_0$  Mo’ é a concentração inicial de Mo, ‘ $m$  NA’ é a massa de nanoadsorvente adicionada, ‘tampão’ é a solução tampão referente ao pH selecionado, ‘NA’ é o nanoadsorvente.

Como podemos observar na figura 5, no final do experimento o sobrenadante é removido e, em seguida, será utilizado para a determinação de Mo(VI) remanescente para que possamos calcular o rendimento da remoção pela diferença entre a concentração inicial ( $C_0$ ) e a concentração de equilíbrio ( $C_{eq}$ ) do Mo(VI) em solução, conforme a equação 5, aplicando o método FAAS ou ICP-OES descrito no item 4.4.1.

$$R (\%) = \frac{C_{eq}}{C_0} \times 100 \quad (eq. 05)$$

#### 4.4.1 Quantificação de Molibdênio

O Mo(VI) remanescente no sobrenadante foi determinado por duas técnicas no decorrer deste trabalho: FAAS e ICP-OES. As análises foram realizadas com os seguintes parâmetros:

- FAAS:
  - Equipamento usado: Espectrômetro Thermo Scientific – SOLAAR S Série AA
  - Tipo de chama: Óxido nitroso – Acetileno
  - Fluxo de gás:  $4,5 \text{ L min}^{-1}$
  - Altura do queimador: 11 mm
  - Comprimento de onda: 313,3 nm
- ICP-OES:
  - Equipamento usado: Agilent Technologies, ICP-OES, modelo 5100
  - Plasma de argônio
  - Comprimento de onda: 203,85 nm

Conforme podemos observar nas figuras 6 e 7, os dois métodos apresentaram parâmetros analíticos (como limite de quantificação e faixa de resposta linear) satisfatórios e condizentes com os propósitos deste trabalho. Na tabela 2 constam dados relativos às figuras de mérito mais relevantes para os dois métodos de quantificação de Mo.

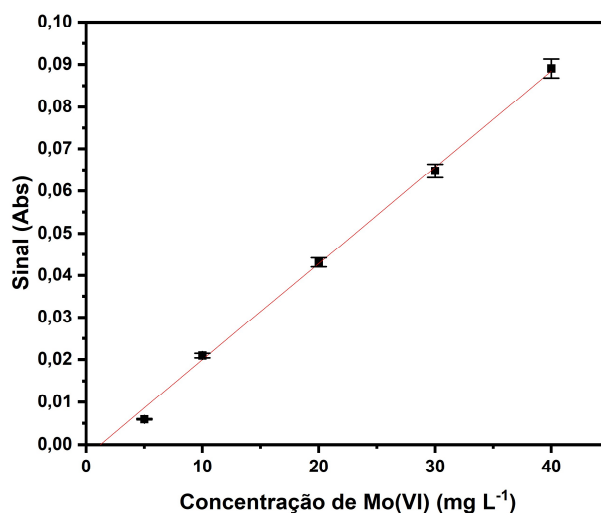


Figura 6. Curva de calibração obtida para o método de detecção de Mo(VI) usando FAAS. Usou-se 5 padrões ao todo (5, 10, 20, 30 e 40 ppm).

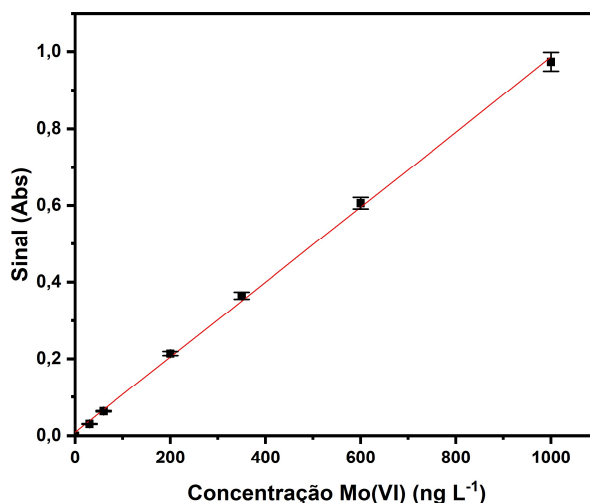


Figura 7. Curva de calibração obtida para o método de detecção de Mo(VI) usando ICP-OES. Usou-se 6 padrões ao todo (30, 60, 200, 350, 600 e 1000 ppb).

Tabela 2. Parâmetros analíticos dos métodos de quantificação de Mo utilizados no trabalho. Estão expressos o limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), faixa dinâmica linear (FDL), Sensibilidade e  $R^2$

Parâmetro Analítico	FAAS	ICP-OES
Limite de Detecção	0,41 ppm	0,8 ppb
Limite de Quantificação	1,37 ppm	2,7 ppb
Faixa Linear Dinâmica	1,37 – 40 ppm	2,7 – 1000 ppb
Sensibilidade	$0,002 \pm 2 \times 10^{-5}$	$0,999 \pm 0,005$
$R^2$	99,96%	99,98%

#### 4.4.2 Influência do pH

O pH é um fator determinante para processos adsorptivos, pois sua variação pode resultar em uma variação na concentração das espécies presentes no meio reacional, afetando sua interação com o nanoadsorvente. Ou seja, o pH tem um grande impacto na forma como as espécies químicas se apresentam durante um experimento, por exemplo, a depender do pH, o nanopó pode apresentar carga superficial positiva ou negativa e isso afetará a maneira como ocorre a interação entre o adsorvente e o adsorvato.

Assim sendo, a influência do pH nesse processo adsorptivo foi avaliada através de testes em batelada onde as seguintes variáveis foram mantidas constantes e a cada experimento variou-se o pH:

- Concentração inicial de Mo: 100 mg L<sup>-1</sup>;
- Tempo de contato: 180 min;
- Taxa de agitação: 400 RPM;
- Concentração de nanopó: 1,67 g L<sup>-1</sup> ou 5 g L<sup>-1</sup>;
- pH da solução: 1,7; 3,96; 5,85; 8,05 e 10,6.

#### 4.4.3 Cinética de Adsorção

O estudo cinético de um processo adsorptivo é importante para determinar a eficiência de um adsorvente, analisando a taxa de adsorção que oferece um forte indicativo de tal eficiência (DAWODU; AKPOMIE; OGBU, 2012).

Existem diversos modelos cinéticos já bem difundidos e aplicados a processos adsorptivos, valendo citar em especial os modelos de Pseudo Primeira-Ordem, Pseudo Segunda-Ordem e Difusão Intrapartícula. Tais modelos podem ser definidos pelas equações 6, 7 e 8, respectivamente:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (\text{eq. 06})$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (\text{eq. 07})$$

$$q_t = k_p \sqrt{t} + C \quad (\text{eq. 08})$$

em que,  $q_t$  é a quantidade de soluto adsorvida em função do tempo,  $q_e$  é a quantidade de soluto adsorvida no equilíbrio,  $k_1$  e  $k_2$  são, respectivamente, as constantes da reação de primeira e segunda-ordem,  $q_e^2 k_2$  é a taxa inicial de adsorção,  $k_p$  é a taxa do modelo de difusão intrapartícula e  $C$  é uma constante comumente associada a espessura da camada limite (TRAN et al., 2017; WILLIAM KAJJUMBA et al., 2019).

Os testes de adsorção em batelada para estudos cinéticos foram realizados com os seguintes parâmetros:

- Concentração inicial de Mo(VI): 100 mg L<sup>-1</sup>;
- pH da solução: 3,96;
- Taxa de agitação: 400 RPM;
- Concentração de nanopó: 1,67 g L<sup>-1</sup>;
- Tempo de contato: 2, 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 180 e 240 min.

#### 4.4.4 Estudo de Equilíbrio

Mecanismos adsorptivos podem ser classificados como processos químicos ou físicos (ALAQARBEH; AL; ABDULLAH, 2021). Os modelos de isoterma mais comumente utilizados são os modelos de Langmuir (monocamada) e Freundlich (multicamada). Eles são definidos respectivamente pelas equações 9 e 10:

$$q_e = \frac{K_L q_{max} C_e}{1 + K_L C_e} \quad (eq. 09)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (eq. 10)$$

em que,  $q_e$  é a quantidade de soluto adsorvida no equilíbrio,  $K_L$  é a constante de Langmuir,  $q_{max}$  é a capacidade máxima de adsorção,  $K_F$  é a constante de Freundlich e  $n$  é o fator de heterogeneidade do adsorvente.

Os testes de adsorção em batelada para estudos das isotermas foram realizados com os seguintes parâmetros:

- pH da solução: 3,96;
- Taxa de agitação: 400 RPM;
- Concentração de nanopó: 1,67 g L<sup>-1</sup>;
- Tempo de contato: 60 min;
- Concentração inicial de Mo: 40, 60, 80, 100, 125, 150, 175, 200, 300, 400, 550 e 850 mg L<sup>-1</sup>.

#### 4.5 Recuperação e Reutilização dos Nanoadsorventes

Os testes de reuso e recuperação foram realizados com uso de nanopós já utilizados em ensaios anteriores, todas as variáveis ótimas foram selecionadas e variou-se a

quantidade de ciclos de lavagem das amostras. A lavagem foi realizada com água destilada e deionizada com volume (50 mL), tempo (20 min) e velocidade (400 RPM) de agitação padronizados. As demais variáveis utilizadas foram:

- pH da solução: 3,96;
- Taxa de agitação: 400 RPM;
- Concentração de nanopó (usado): 1,67 g L<sup>-1</sup>;
- Tempo de contato: 60 min;
- Concentração inicial de Mo(VI): 100 mg L<sup>-1</sup>;
- Ciclos de lavagem: 0, 1, 2 e 3 (com controle [nanopó sem uso prévio]).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta os resultados obtidos referentes a síntese do nanoadsorvente proposto e sua caracterização e os resultados dos ensaios adsortivos realizados para avaliar a aplicabilidade do nanopó obtido para remoção de Mo(VI) em meios aquosos:

### 5.1 Caracterização Físico-Química

O difratograma da amostra (Figura 8) permitiu a confirmação de uma estrutura de espinélio (grupo espacial Fd3m). As linhas de maior intensidade foram utilizadas para determinar o valor médio da aresta de estrutura da amostra (*a*) (*average lattice parameters*) obtido foi de 0,835 nm.

Os tamanhos de célula unitária são bastante condizentes com os valores estabelecidos pelo *International Centre for Diffraction Data* (ICDD), onde a estrutura da maghemita tem  $a = 0,835$  nm (ICDD 00-004-0755) e ferritas de cobalto tem  $a = 0,839$  nm (ICDD) 00-022-1086). Então, é possível concluir que os valores encontrados se comparam bem com a lei de Vegard (VEGARD, 1921), onde define que os parâmetros de célula unitária de partículas *core@shell* seriam a soma entre os parâmetros da maghemita (casca) e os parâmetros da ferrita de cobalto (núcleo), cada termo multiplicado por pesos referentes as frações *core@shell*.

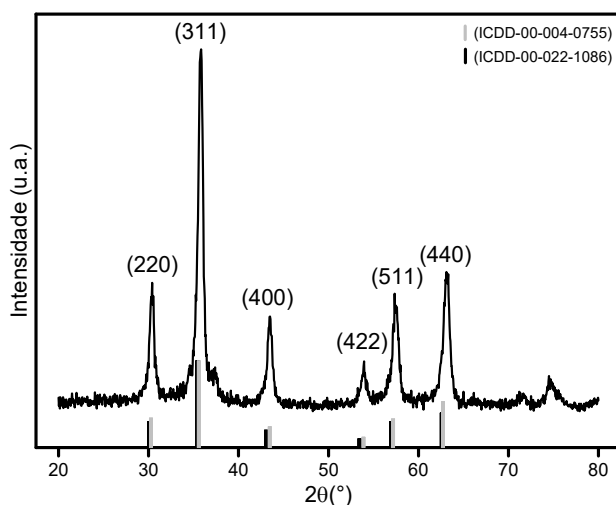


Figura 8. Difratograma de raios X das nanopartículas da amostra sintetizada (WCo1).

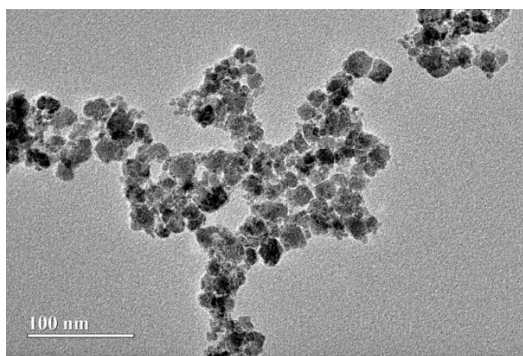


O diâmetro médio foi determinado a partir da equação de Scherrer (Equação 11) utilizando o pico de maior intensidade (311) (MOSCA ANGELUCCI et al., 2017), cujo valor é igual a 13,8 nm, utilizou-se o ajuste com o modelo lorenciano (função de Lorentz), que apresentou melhores parâmetros estatísticos como coeficiente de correlação e erro percentual absoluto médio (EPAM), quando comparado com outras funções como Gauss, Voigt e Pseudo-voigt.

$$D = \frac{K \lambda}{\beta_{(2\theta)} \cos \theta} \quad (eq. 11)$$

em que, D é o diâmetro médio das partículas; K é constante dependente da forma aproximada das partículas (para esferas,  $K = 0,94$ );  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação eletromagnética;  $\beta_{2\theta}$  é a largura apresentada na metade da intensidade do pico mais intenso no difratograma;  $\theta$  é o ângulo de difração.

A figura 9 mostra a micrografia da amostra obtida com a aplicação de MET, pode-se concluir que as partículas possuem geometria aproximadamente esférica e que apresentam algum grau de polidispersão em tamanho. A polidispersão refere-se à presença de nanopartículas de tamanhos variados, podendo ser próximos ou não. Valores de polidispersão menores que 0,2 sugerem, baixa polidispersão em tamanho (SHI et al., 2021).



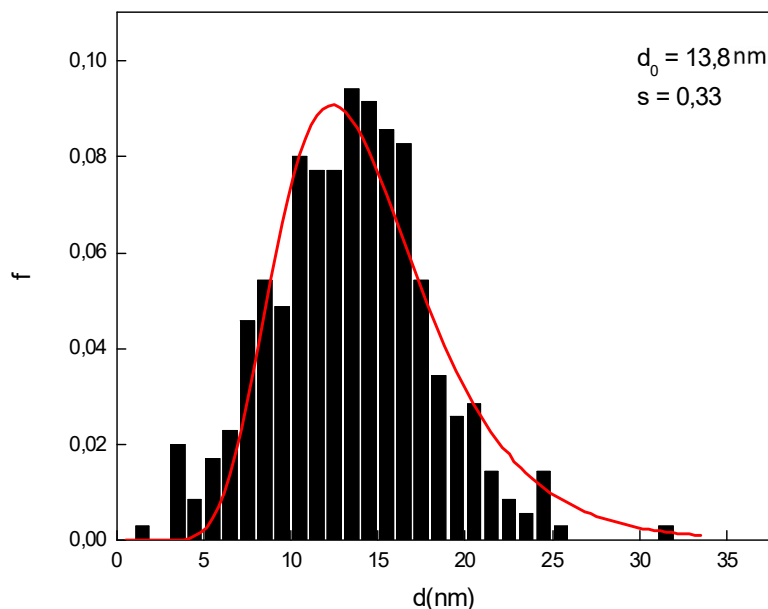
**Figura 9.** Imagem obtida através da microscopia eletrônica de transmissão (MET) da amostra.

Para determinar o índice de polidispersão da amostra de nanoadsorvente, foram analisadas aproximadamente 500 partículas, que tiveram seu diâmetro medido e, por fim, construiu-se um histograma com os resultados obtidos, utilizando o software Origin (Figura 10). O melhor ajuste encontrado para os resultados obtidos foi uma distribuição do tipo log-normal (Equação 12) (TURNBULL; THIERRY; KEMPSON, 2019).

$$PDF = \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\ln(x)-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (eq. 12)$$

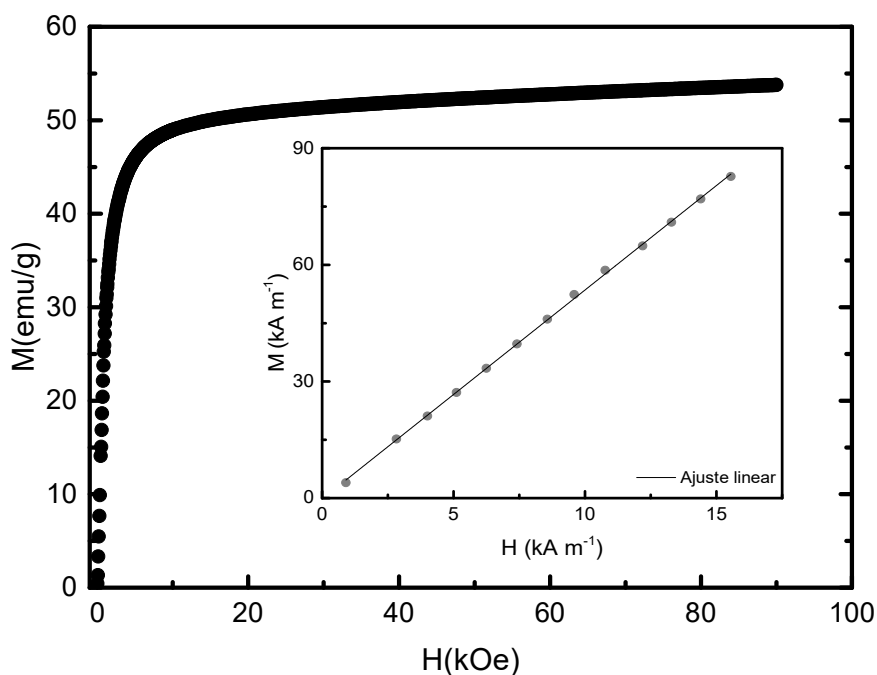
em que, PDF é a função de densidade de probabilidade;  $\mu$  é a média experimental;  $\sigma$  é o desvio padrão experimental, que corresponde ao índice de polidispersão.

Da análise realizada, pode-se calcular o diâmetro médio de 13,8 nm e a polidispersão de 0,33, valores típicos para o tipo de síntese e condições reacionais utilizados. Como se pode observar, o valor de diâmetro médio obtido com essa análise está em ótimo acordo com o obtido a partir da análise de DRX.



**Figura 10.** Histograma dos tamanhos das partículas analisadas do nanoadsorvente WCo1, ajustados a função de distribuição log-normal;  $d_0$  representa o tamanho médio determinado (13,8 nm) e  $s$  é a polidispersão.

Para avaliar as propriedades magnéticas do nanoadsorvente, foram realizadas curvas de magnetização à temperatura ambiente em função do campo aplicado. Os resultados estão representados na figura 11, e mostram um comportamento tipicamente superparamagnético, devido à falta de histerese, campo coercitivo e remanência. Com o aumento constante do campo aplicado, a magnetização segue aumentando até que a magnetização de saturação ( $\sim 54$  emu/g) é alcançada, determinada a partir da extrapolação do gráfico em alto campo. Esse valor de magnetização de saturação mostra que se trata de um material fortemente magnético (SHUBITIDZE et al., 2015). O *inset* da figura mostra uma ampliação da área de baixo campo, destacando o comportamento linear, passando pelo ponto (0,0), confirmando a falta de histerese, que nos permite obter a suscetibilidade magnética inicial igual a 5,5, a partir da inclinação apresentada, estando em bom acordo com resultados publicados para materiais similares (CAMPOS et al., 2019c; DE OLIVEIRA et al., 2020b; GUERRA et al., 2020b).



**Figura 11.** Curva de magnetização do nanoadsorvente sintetizado a temperatura ambiente. No *inset*, está a análise de susceptibilidade do nanoadsorvente, com ajuste linear dos pontos observados experimentalmente.

Além dos estudos das características magnéticas da amostra, foram realizados estudos acerca da área superficial apresentada através da aplicação de análise de adsorção

e dessorção de N<sub>2</sub>. Dentre os diferentes tipos de isotermas que podem ser obtidos, segundo a classificação da IUPAC, é possível observar que a isoterma obtida (Figura 12), utilizando o software Origin, para a partícula sintetizada aproxima-se de uma isoterma do tipo IV. Esse fato é condizente com o tamanho esperado do poro dessa nanopartícula que deveria ter tamanho médio entre 2 e 50 nm (RAJA; BARRON, 2022) para apresentar esse tipo de perfil (mesoporo). Materiais que apresentam esse perfil têm, durante a análise de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>, a formação de uma monocamada por toda a superfície disponível, seguido pela formação de uma multicamada até a ocupação total dos sítios disponíveis (saturação). Vale comentar, todavia, que embora a isoterma tenha sido condizente com o esperado para o nanoadsorvente sintetizado (mesoporo) não foi possível determinar o tamanho médio do poro da amostra, porque na análise realizada são considerados tanto os poros da amostra em si, quanto os poros entre as partículas também, impossibilitando que se determine o tamanho médio efetivo dos poros da amostra.

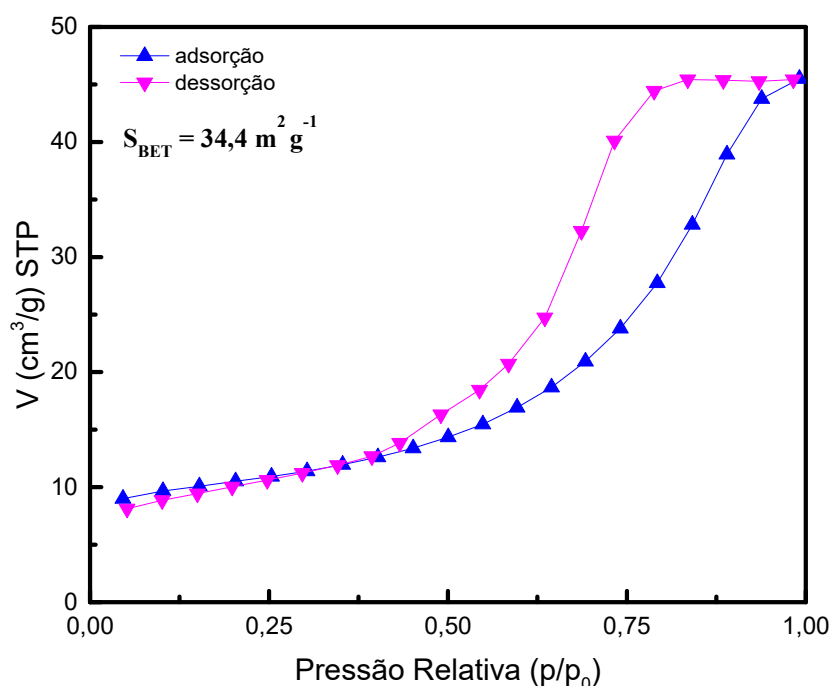


Figura 12. Gráfico obtido a partir da análise de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>, ajustada ao modelo BET, do nanoadsorvente sintetizado.

Por fim, apresenta-se na figura 13, utilizando o software Origin, a análise do potencial zeta ( $\zeta$ ) para a nanopartícula sintetizada. Podemos observar que o ponto

isoeletrico (IEP) foi obtido a um pH de 7,2. Ou seja, o nanopó apresentará carga efetiva negativa em pH's superiores a 7,2 e, analogamente, terá carga positiva em pH's inferiores.

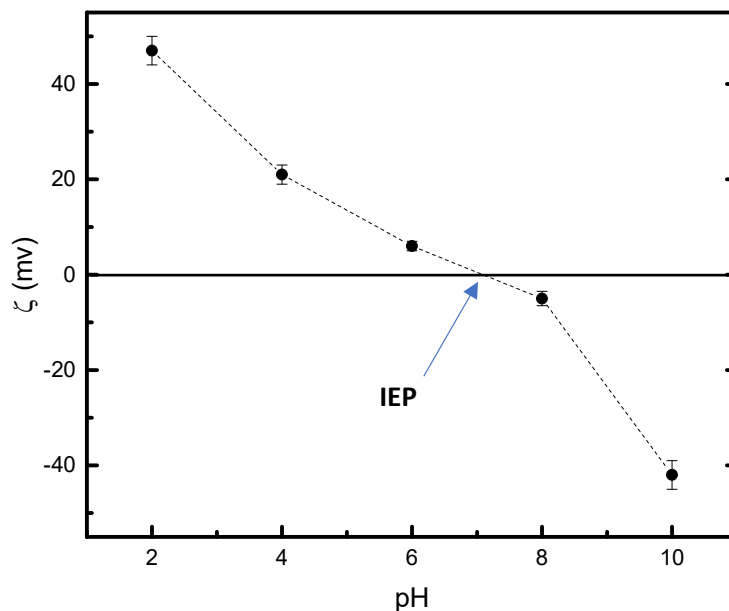


Figura 13. Gráfico obtido a partir da análise do potencial zeta da nanopartícula sintetizada, utilizando a técnica de Espalhamento de Luz Eletroforético. Em destaque (seta), está o ponto isoeletrico (IEP) no pH = 7,2.

Esse resultado é bastante interessante, pois, é possível observar que, devido a sua especiação, o Mo(VI) se distribuí, predominantemente, em espécies negativamente carregadas, sendo a principal espécie o molibdato ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ). Ou seja, existe uma faixa ampla de pH (3-6,5) onde o nanopó apresenta carga positiva e o Mo(VI) apresenta-se, predominantemente, em espécies com carga negativa possibilitando uma possível interação eletrostática. Isso é corroborado com os resultados da influência do pH que é discutido no item 5.2.1.

É possível concluir, portanto, que a amostra sintetizada possui as características desejadas para o método proposto, pois apresenta características estruturais como tamanho na escala nanométrica e estrutura cristalina do tipo espinélio, condizente com partículas *core@shell* de ferrita de cobalto (núcleo) e maghemita (casca). Além disso, suas propriedades magnéticas são satisfatórias, apresentando magnetização de saturação elevada e susceptibilidade magnética típicas, permitindo que ela seja utilizada de forma

eficiente em ensaios com aplicação de campo magnético externo. Mais ainda, seus ensaios de adsorção e dessorção de  $N_2$  demonstraram uma relação entre área superficial e volume alta, característica típica de nanopartículas e bastante interessante para aplicações em ensaios adsortivos.

## 5.2 Experimentos de Adsorção em Batelada

### 5.2.1 Influência do pH

As experimentações de adsorção foram iniciadas analisando a influência do pH no processo adsortivo. Para isso, manteve-se todas as outras variáveis que foram estudadas constantes e variou-se o pH, conforme descrito no item 4.4.2. O resultado foi obtido utilizando o software Origin e é apresentado na figura 14, onde pode-se observar que o nanopó apresentou boa capacidade de remoção em uma ampla faixa de pH, mas, como era esperado, o pH afetou significativamente o percentual de remoção, variando de 83,2% de remoção com  $1,67 \text{ g L}^{-1}$  de NPs no pH ótimo (3,96) até 57,7% com a mesma concentração de NPs no pH de menor rendimento (10,6).

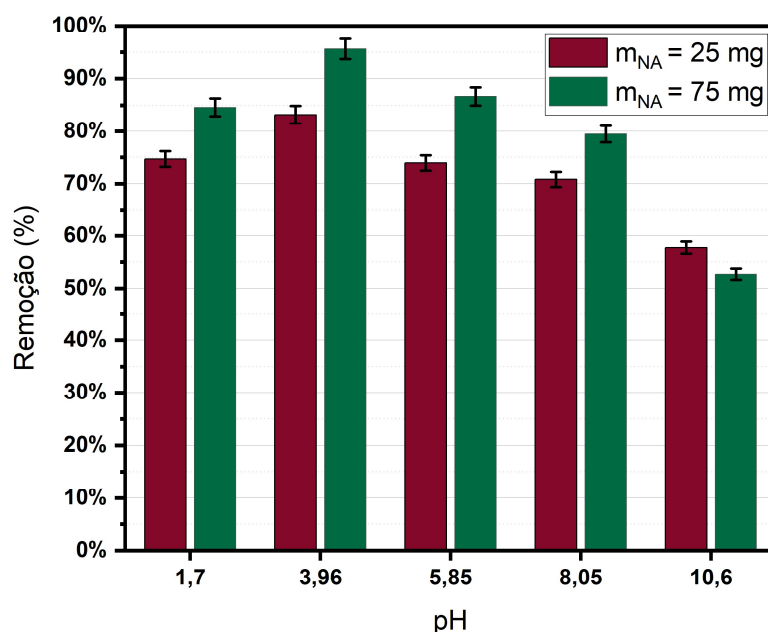
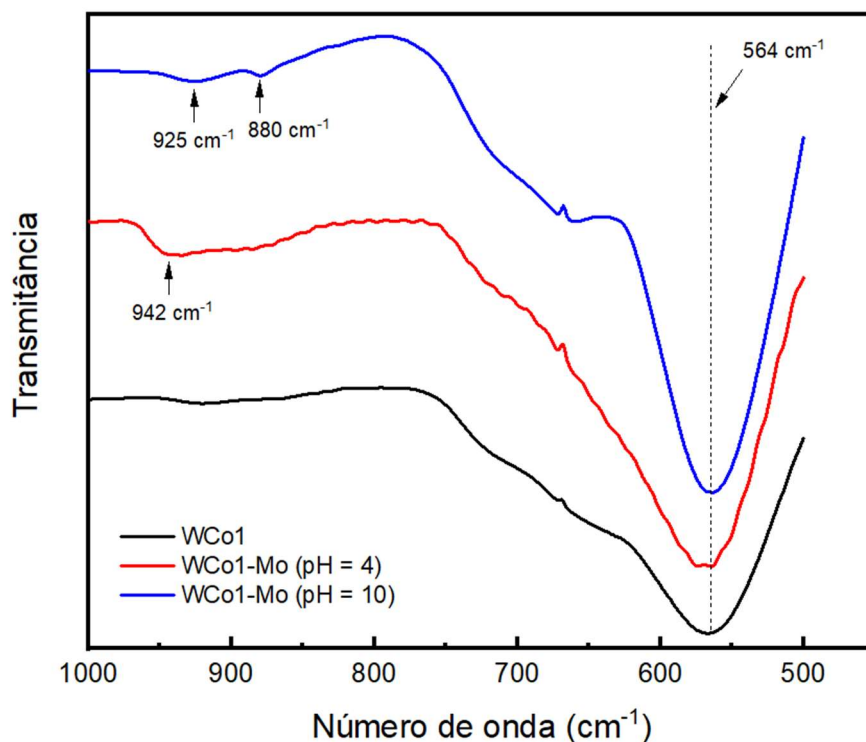


Figura 14. Gráfico apresentando os resultados obtidos com os experimentos adsortivos para avaliação da influência do pH. Todos os dados estão expressos em porcentagem de remoção, as barras grenás denotam os experimentos onde utilizou-se 25 mg de nanopó e as barras verdes denotam os experimentos onde utilizou-se 75 mg de nanopó, em 15 mL de solução de Mo(VI).

Esse resultado é bastante interessante porque corrobora os resultados obtidos do potencial zeta da amostra e da especiação do Mo(VI), onde, no pH ótimo observado, temos o nanopó apresentando carga efetiva positiva e o Mo(VI), predominantemente, está negativamente carregado, sugerindo que existe, nesse mecanismo adsorptivo, um componente eletrostático relevante.

Além disso, pode-se reforçar essa conclusão analisando a queda de eficiência na remoção em pH's mais “extremos”, onde no pH mais ácido testado (1,7) o nanopó apresenta carga positiva mais elevada, porém o Mo(VI) sofre protonação de parte de suas espécies no meio, até apresentar uma carga nula na forma de ácido molíbdico, impedindo que a interação eletrostática aconteça. Já no pH mais básico (10,6) tanto o nanopó como o Mo(VI) apresentam carga líquida negativa e, como consequência, o percentual de remoção cai consideravelmente apresentando o pior resultado observado (57,7%). Esse baixo desempenho provavelmente acontece, não só porque a interação eletrostática não ocorre, mas também passa a ocorrer uma repulsão entre as espécies o que dificulta ainda mais o processo adsorptivo. Todavia, observa-se que, mesmo em pHs elevados, a adsorção ocorre, o que sugere que em meio fortemente alcalino o processo de adsorção ocorre com mecanismo distinto daquele em meio ácido, onde predominam as interações eletrostáticas.

Para se obter mais informações acerca dos possíveis mecanismos de adsorção, foram realizadas análises de FTIR das NP's sem utilização e após utilização em pHs distintos (3,96 [ótimo] e 10,6) (figura 15). O resultado obtido foi plotado utilizando o software Origin.



**Figura 15.** Espectros de infravermelho do nanopó puro (preto), do nanopó após ensaio adsorptivo em pH ~ 4 (vermelho) e do nanopó após ensaio adsorptivo em pH ~ 10. Estão indicados os picos mais relevantes, referentes aos estiramentos Fe–O (564  $\text{cm}^{-1}$ ), Mo–O e O–Mo–O (880, 925 e 942  $\text{cm}^{-1}$ ).

Nesse espectrograma, pode-se observar em todos os espectros um sinal bastante intenso em 564  $\text{cm}^{-1}$ , ligado ao estiramento Fe–O em sítios tetraédricos. Após os ensaios adsorptivos, aparecem bandas adicionais em números de onda típicos de estiramentos O–Mo–O e Mo–O (942  $\text{cm}^{-1}$  em pH = 3,96 e 880, 925  $\text{cm}^{-1}$  em pH = 10,6) (QIU et al., 2024; WANG et al., 2019), confirmando a adsorção de Mo(VI) nos nanopós magnéticos. Todavia, como se pode observar, em pH = 10,6 as bandas de estiramento O–Mo–O e Mo–O sofrem deslocamento para menores números de onda, indicando uma interação mais intensa com os sítios superficiais do nanoadsorvente, provavelmente interações coordenadas molibdato–ferro.

Com base nesses resultados, podemos inferir que o mecanismo de adsorção ocorre predominantemente por atração eletrostática em pH's ácidos e majoritariamente por interações coordenativas em pH's alcalinos.



### 5.2.2 Estudos Cinéticos

De posse do pH ótimo (3,96), seguiu-se com os estudos cinéticos. Na figura 16 são apresentados os resultados dos ensaios adsorptivos modelados de acordo com a pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem, utilizando o software Origin. Os parâmetros cinéticos calculados estão expressos na tabela 3.

Com base no coeficiente de correlação e na EPAM, inferiu-se que, nas condições experimentais estudadas, a cinética do processo adsorptivo segue o modelo de pseudo-segunda-ordem com tempo de equilíbrio de 60 min. Esse resultado indica que a cinética de adsorção depende tanto do número de sítios ativos na superfície do nanoadsorvente quanto da concentração de Mo(VI) na solução aquosa.

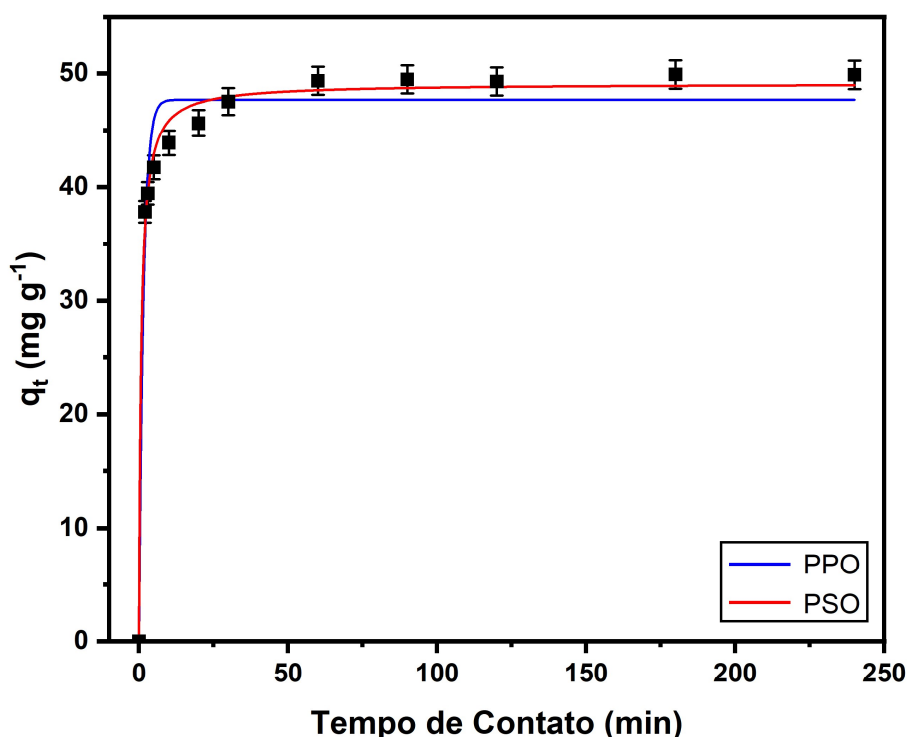


Figura 16. Gráfico obtido a partir dos resultados dos ensaios adsorptivos para estudo da cinética da adsorção. Os dados foram modelados de acordo com a pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem.

**Tabela 3. Parâmetros cinéticos obtidos a partir dos resultados dos ensaios adsorptivos modelados de acordo com os modelos de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem.**

<i>Amostra</i>	<i>Poluente</i>	<i>Modelo Pseudo Primeira-Ordem (PPO)</i>			
		$k_1$	$q_e$	$R^2$	EPAM
WCo1	Mo	$0,74 \pm 0,14$	$47,29 \pm 0,99$	96,38%	23,90%
		<i>Modelo Pseudo Segunda-Ordem (PSO)</i>			
		$k_2$	$q_e$	$R^2$	EPAM
WCo1	Mo	$0,029 \pm 0,005$	$48,74 \pm 0,68$	98,74%	22,55%

A fim de expressar os erros das modelagens como percentuais para corroborar os resultados de  $R^2$  obtidos, os erros percentuais absolutos médios (EPAM) para cada ajuste foi calculado e expressado na tabela 3. O EPAM foi calculado seguindo a equação 13 (DE OLIVEIRA et al., 2020b):

$$EPAM (\%) = \frac{\sum_{i=1}^N \left| \frac{q_{exp} - q_{calc}}{q_{exp}} \right|}{N} \times 100, \quad (eq. 13)$$

em que,  $N$  é o número de replicatas,  $q_{exp}$  e  $q_{calc}$  são, respectivamente, as capacidades de adsorção experimental e calculada.

Mais ainda, analisando a figura 17, onde apresenta-se o ajuste com o modelo de difusão intrapartícula, utilizando o software Origin, pode-se observar que a cinética do processo adsorptivo envolve várias etapas, sendo as duas principais: a difusão da camada de fronteira (*Boundary Layer Diffusion*), que consiste na difusão das espécies pelas camadas de íons e contra-íons que circundam o metal e os aglomerados de nanopartículas, e a difusão intrapartícula (*Intraparticle Diffusion*), que consiste na interação entre o Mo(VI) e os sítios ativos presentes nos poros do interior das nanopartículas do nanopó. Após essas etapas, ocorre a etapa de equilíbrio que é mais rápida e não apresenta impacto significativo na velocidade da reação (WANG; GUO, 2022). Como pode ser observado, a primeira seção apresenta uma inclinação maior, indicando que a difusão da camada de fronteira é a etapa determinante da taxa de adsorção de Mo(VI) pelos nanoadsorvente proposto.

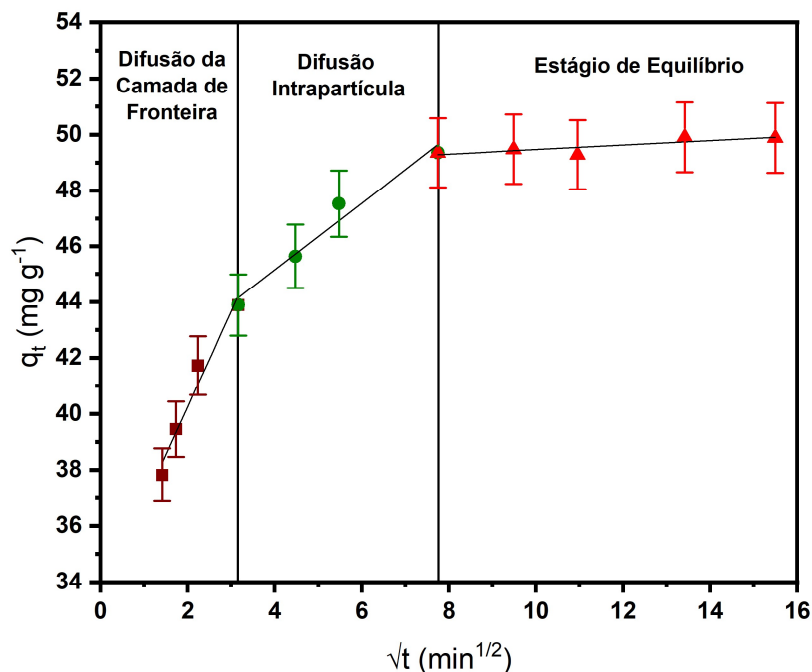


Figura 17. Gráfico obtido a partir dos resultados dos ensaios adsorptivos para estudo da cinética da adsorção. Os dados foram expressos em função do modelo de difusão intrapartícula. Estão destacadas as etapas que foram identificadas: difusão da camada de fronteira (marrom), difusão intrapartícula (verde) e estágio de equilíbrio (vermelho).

### 5.2.3 Estudos das Isotermas de Adsorção

Os resultados obtidos a partir dos ensaios adsorptivos focados nos estudos das isotermas são apresentados na figura 18 e foram modelados de acordo com os modelos de Langmuir e Freundlich, utilizando o software Origin. Os parâmetros relevantes e correspondentes a cada modelagem estão expressos na tabela 4.

O modelo que apresentou melhor concordância com os dados experimentais obtidos foi o modelo de Langmuir (monocamada), denotando que a interação entre o nanopó e o Mo(VI) se dá até que todos os sítios ativos e disponíveis do adsorvente sejam ocupados pelo adsorvato. Esse resultado foi bastante interessante uma vez que estudos prévios com metais que apresentam características bastante similares ao Mo(VI), como é o caso do cromo (Cr) (CAMPOS et al., 2019b), comumente apresentaram maior semelhança com o modelo de Freundlich (multicamada).

Buscando entender esse resultado, uma possível explicação foi encontrada que se dá pelo tamanho do íon molibdato ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ), que é significativamente maior em relação ao

cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) (ŚMIECHOWSKI; PERSSON, 2020). Portanto, considerando seu maior tamanho, pode-se inferir que a interação entre o nanopó e o Mo(VI) se dá em monocamada devido a ocupação mais significativa dos sítios ativos, inviabilizando interações entre camadas mais “distantes”. Todavia, para chegarmos a uma conclusão definitiva da razão pela qual o processo adsorptivo proposto seguiu o modelo de Langmuir, estudos complementares são necessários.

Tabela 4. Parâmetros das isotermas obtidos a partir dos ensaios adsorptivos para estudo do mecanismo da adsorção estudada.

<i>Amostra</i>	<i>Poluente</i>	<i>Modelo de Langmuir (monocamada)</i>			
		$q_{\text{max}}$	$K_L$	$R^2$	EPAM
WCo1	Mo	$38,6 \pm 0,3$	$0,042 \pm 0,001$	99,96%	1,25%
		<i>Modelo de Freundlich (multicamada)</i>			
		$n$	$K_F$	$R^2$	EPAM
WCo1	Mo	$0,217 \pm 0,026$	$10,2 \pm 1,3$	98,44%	9,65%

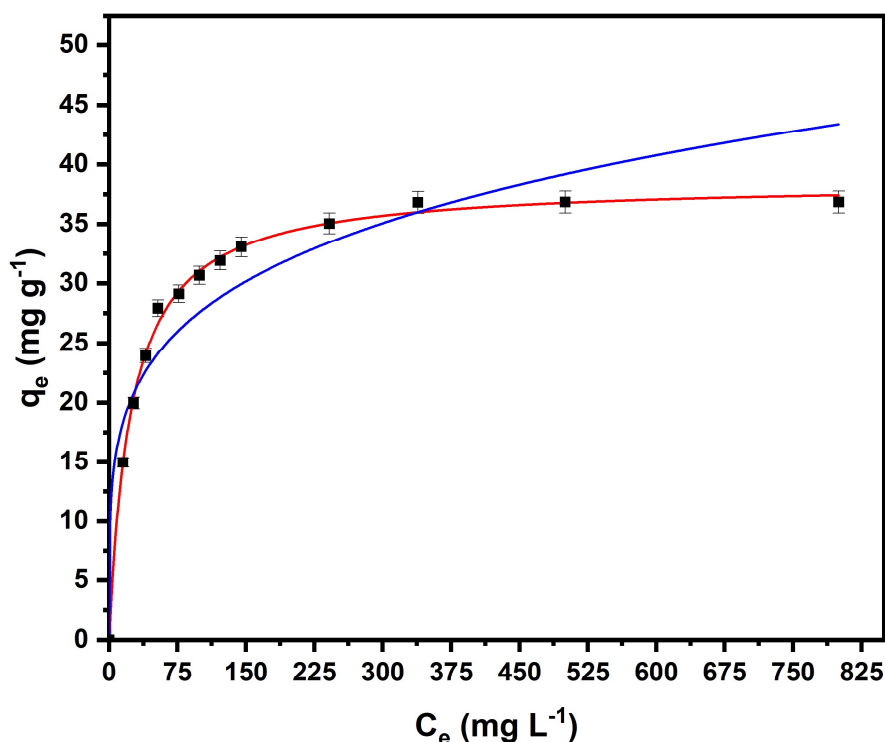


Figura 18. Gráfico obtido a partir dos resultados dos ensaios adsorptivos para estudo do mecanismo da adsorção. Os dados foram modelados de acordo com os modelos de Langmuir (vermelho) e Freundlich (azul).

### 5.3 Recuperação e Reutilização dos Nanoadsorventes

Os estudos de recuperação e reutilização possibilitam uma noção inicial da aplicabilidade factual de um adsorvente. Tendo em vista que podem ser obtidos primeiros indícios da capacidade de usos sucessivos do adsorvente e pode-se avaliar aspectos importantes que devem ser levados em consideração, como geração de resíduos secundários e reversibilidade do processo de adsorção.

Assim sendo, na figura 19, apresenta-se os resultados obtidos no ensaio de reuso/recuperação, utilizando o software Origin. Como pode-se observar, o nanopó utilizado apresentou alta estabilidade nos resultados tendo uma piora marginal entre a amostra sem uso (83,79% de remoção) e a reutilizada sem lavagem (80,36% de remoção). Mais ainda, lavagens sucessivas do nanopó não resultaram em um regresso à mesma performance do primeiro uso, indicando que a cada uso uma parte da capacidade adsorptiva é perdida permanentemente, ou, pelo menos, é necessário utilizar técnicas de lavagem que seja mais eficiente no processo de dessorção.

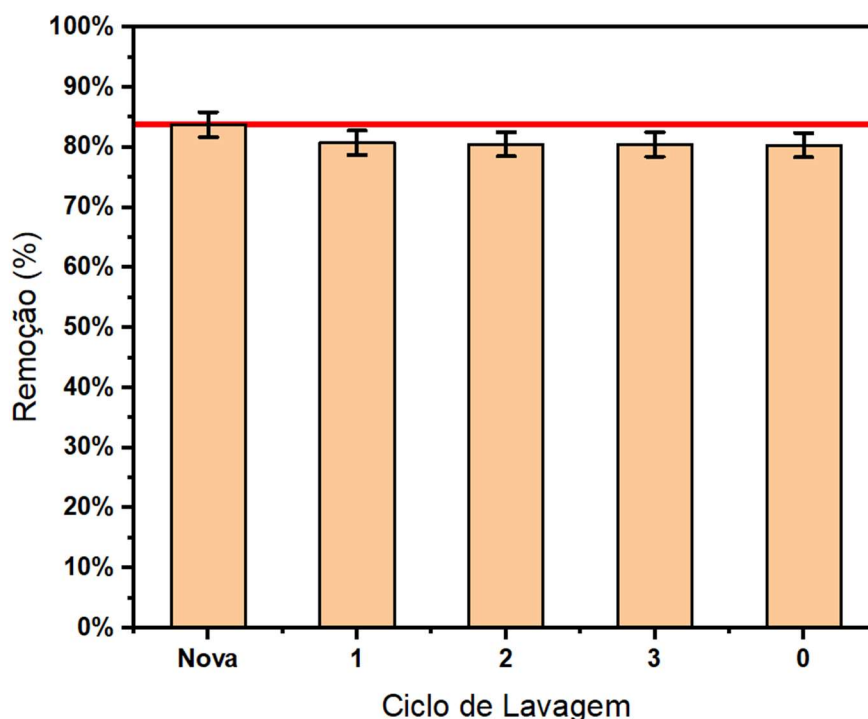


Figura 19. Gráfico obtido a partir dos resultados dos ensaios adsorptivos para estudo de recuperação e reuso do nanopó. Os dados estão expressos em porcentagem de remoção e são apresentados para os ensaios do nanopó novo (Nova), sem nenhum ciclo de lavagem (0), com um ciclo de lavagem (1), com dois ciclos de lavagem (2) e com três ciclos de lavagem (3). A linha vermelha marca o percentual de remoção do ensaio com o uso do nanopó novo (83,79%).

Desse modo, pode-se concluir que a amostra sintetizada apresenta bom potencial de reuso/recuperação, mas se fazem necessários estudos adicionais para verificar a possibilidade de reusos sucessivos, definir um processo de lavagem otimizado e, se a perda de capacidade verificada após o uso for permanente, determinar qual seria perda efetiva de eficiência a cada uso com maior precisão.

## 6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O presente trabalho propôs a síntese e caracterização de um nanoadsorvente *core@shell* e aplicou seu nanopó derivado na remoção de Mo(VI) de soluções aquosas.

A síntese se deu através do método de co-precipitação em duas etapas fundamentais, para formação do núcleo e da casca. E as análises de caracterização (DRX, MET, FT-IR, espalhamento de luz eletroforético, adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> e magnetometria) permitiram concluir que a amostra sintetizada de fato segue o modelo proposto.

O nanopó derivado da nanopartícula sintetizada foi utilizado como adsorvente para remoção de molibdênio hexavalente de meios aquosos. Foram analisadas diversas variáveis e características deste processo adsorptivo, como influência do pH, tempo de contato, concentração inicial de analito, estudo acerca da cinética (pseudo segunda ordem) e termodinâmica (modelo de Langmuir) da reação. Vale comentar, também, que, ao contrário de muitos trabalhos, a amostra proposta não necessitou de funcionalização para apresentar resultados de remoção satisfatórios. Por fim, a capacidade de reuso/recuperação da amostra foi avaliada e apresentou resultados promissores.

Em síntese, os resultados dos testes de adsorção em batelada mostraram que o tempo de equilíbrio de adsorção é de 60 min, com cinética via pseudo-segunda ordem, para as condições experimentais utilizadas. A adsorção ocorre fundamentalmente em monocamada, com capacidade máxima de adsorção, segundo o modelo de Langmuir, de 38,6 mg g<sup>-1</sup>. Do ponto de vista mecanístico, o processo de adsorção ocorre via atração eletrostática em meio ácido e por interação coordenativa em pHs básicos.

Para que se possa determinar a viabilidade em maior escala do método proposto, fazem-se necessários estudos adicionais, como íons competidores, estudos termodinâmicos mais aprofundados (variação de energia livre, da entropia e da entalpia) e uso de matrizes reais e estudos de reuso/recuperação mais abrangentes.

Por fim, pode-se concluir, com base nos resultados obtidos, que nanopós derivados de nanopartículas do tipo CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são potencialmente aplicáveis para remoção de Mo(VI) em meios aquosos e os estudos apresentados servem como prova de conceito para futuras aplicações em escala piloto.

## 7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABEJÓN, R. An Overview to Technical Solutions for Molybdenum Removal: Perspective from the Analysis of the Scientific Literature on Molybdenum and Drinking Water (1990–2019). **Water (Switzerland)**, v. 14, n. 13, 1 jul. 2022.
- ALAQARBEH, M.; AL, P.; ABDULLAH, H. BIN. Adsorption Phenomena: Definition, Mechanisms, and Adsorption Types: Short Review. **RHAZES: Green and Applied Chemistry**, v. 13, p. 43–51, 2021.
- ALZHRANI, S. et al. Comparative study of NF and RO membranes in the treatment of produced water-Part I: Assessing water quality. **Desalination**, v. 315, p. 18–26, 5 abr. 2013.
- AMBASHTA, R. D.; SILLANPÄÄ, M. Water purification using magnetic assistance: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 180, n. 1–3, p. 38–49, 2010.
- AQUINO, R. et al. Size control of MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles in electric double layered magnetic fluid synthesis. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 252, n. 1–3 SPEC. ISS., p. 23–25, 2002.
- ARÉVALO, J. et al. Removal performance of heavy metals in MBR systems and their influence in water reuse. **Water Science and Technology**, v. 67, n. 4, p. 894–900, 2013.
- ATSDR. **Toxicological Profile for Molybdenum**. [s.l.: s.n.].
- BARAŁKIEWICZ, D.; SIEPAK, J. Determination of trace amounts of molybdenum in water samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry with multiple injections and cool down step. **Analytica Chimica Acta**, v. 353, n. 1, p. 85–89, 1997.
- BERTONI, F. A. et al. Application of green seaweed biomass for MoVI sorption from contaminated waters. Kinetic, thermodynamic and continuous sorption studies. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 446, p. 122–132, 2015.
- BRUNAUER, S. et al. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 62, n. 7, p. 1723–1732, 1940.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938.
- CALLISTER, W. D. J. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5. ed. [s.l.] LTC Editora, 2018.
- CAMPOS, A. F. C. et al. Core-Shell Bimagnetic Nanoadsorbents for Hexavalent Chromium Removal from Aqueous Solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 362, n. May 2018, p. 82–91, 2019.
- CAMPOS, E. A. et al. **Synthesis, characterization and applications of iron oxide nanoparticles - A short review**. **Journal of Aerospace Technology and Management** Departamento de Ciencia e Tecnologia Aeroespacial, , 1 jul. 2015.



- CARNEVALE, B. et al. Removal of molybdate anions from contaminated waters by brown algae biomass in batch and continuous processes. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 92, n. 6, p. 1298–1305, 1 jun. 2017.
- CHELLAM, S.; CLIFFORD, D. A. Physical-Chemical Treatment of Groundwater Contaminated by Leachate from Surface Disposal of Uranium Tailings. [s.d.].
- CONAMA. Resolução CONAMA 357/05. **Diário Oficial da União**, p. 36, 2005.
- CONAMA. Resolução CONAMA 420/09. **Diário Oficial da União**, p. 20, 2009.
- CONAMA. Resolução CONAMA 430/2011. **Diário Oficial da União**, p. 8, 2011.
- DAWODU, F. A.; AKPOMIE, K.; OGBU, I. Isotherm modeling on the equilibrium sorption of cadmium (II) from solution by Agbani Clay. **INTERNATIONAL JOURNAL OF MULTIDISCIPLINARY SCIENCES AND ENGINEERING**, v. 3, n. 9, 2012.
- DE OLIVEIRA, H. A. L. et al. Elaboration of a core@shell bimagnetic nanoadsorbent (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) for the removal of As(V) from water. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 600, n. April, p. 125002, 2020
- DELGADO, A. V. et al. **Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena: (IUPAC technical report)**. **Pure and Applied Chemistry**, out. 2005.
- FIERRO, J. L. G. **Metal Oxides: Chemistry and Applications**. 1. ed. Boca Raton, FL, USA: CRC Press, 2006.
- GAETE, J. et al. Recovery and separation of rhenium and molybdenum from aqueous solutions that simulate mine waters using magnetite nanoparticles functionalized with amine-derivative groups. **Minerals Engineering**, v. 136, n. October 2018, p. 66–76, 2019.
- GLASS, J. B. et al. Molybdenum geochemistry in a seasonally dysoxic Mo-limited lacustrine ecosystem. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 114, p. 204–219, 2013.
- GOMES, J. D. A. et al. Synthesis of core-shell ferrite nanoparticles for ferrofluids: Chemical and magnetic analysis. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 16, p. 6220–6227, 24 abr. 2008.
- GUERRA, A. A. A. M. et al. Efficient uptake of phosphorus from water by core@shell bimagnetic nanoadsorbents. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 4, p. 103888, 2020
- HÄVECKER, M. et al. Surface chemistry of phase-pure M1 MoVTenb oxide during operation in selective oxidation of propane to acrylic acid. **Journal of Catalysis**, v. 285, n. 1, p. 48–60, 2012.
- HELD, I. et al. **Robust Responses of the Hydrological Cycle to Global Warming**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/216811659>>.
- HILLE, R.; HALL, J.; BASU, P. The Mononuclear Molybdenum Enzymes. **Chemical Review**, v. 114, n. 7, p. 3963–4038, 2014.

**IMOA. Uses of new Molybdenum.**

INSTITUTE OF MEDICINE (U.S.). **Panel on Micronutrients, Subcommittees on Upper Reference Levels of Nutrients and of Interpretation - Dietary Reference Intakes for Vitamin A, Vitamin K, Arsenic, Boron, Chromium, Copper, Iodine, Iron.pdf.** [s.l.] National Academy Press, 2001.

LAZARIDIS, N. K.; JEKEL, M.; ZOUBOULIS, A. I. Removal of Cr(VI), Mo(VI), and V(V) ions from single metal aqueous solutions by sorption or nanofiltration. **Separation Science and Technology**, v. 38, n. 10, p. 2201–2219, 2003.

LIAN, J. J. et al. Removal of molybdenum(VI) from aqueous solutions using nano zero-valent iron supported on biochar enhanced by cetyl-trimethyl ammonium bromide: Adsorption kinetic, isotherm and mechanism studies. **Water Science and Technology**, n. 3, p. 859–868, 2018.

LIAN, J. J. et al. Treatment of molybdenum(VI)-containing groundwater using chitosan nanoparticle: Adsorption mechanism and performances. **Desalination and Water Treatment**, v. 167, p. 258–268, 1 nov. 2019.

LINDON, J. C.; TRANTER, G. E.; HOLMES, J. L. **Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry.** [s.l.: s.n.].

LIU, Y. et al. **Study on Coagulation Settlement Test of Mineral Processing Wastewater from a Tungsten-Molybdenum Mine.** IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. **Anais...**Institute of Physics Publishing, 2 dez. 2019.

MAHDAVI, H.; ULRICH, A. C.; LIU, Y. Metal removal from oil sands tailings pond water by indigenous micro-alga. **Chemosphere**, v. 89, n. 3, p. 350–354, 2012.

MOSCA ANGELUCCI, D. et al. Treatment of synthetic tannery wastewater in a continuous two-phase partitioning bioreactor: Biodegradation of the organic fraction and chromium separation. **Journal of Cleaner Production**, v. 152, p. 321–329, 2017.

OHSHIMA, H. A Simple Expression for Henry's Function for the Retardation Effect in Electrophoresis of Spherical Colloidal Particles. **Journal of Colloidal and Interface Science**, p. 269–271, 1994.

OHSHIMA, H. Approximate analytic expression for the electrophoretic mobility of a spherical colloidal particle. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 239, n. 2, p. 587–590, 15 jul. 2001.

ONU, O. DAS N. U. **Sustainable Development | Goal 6.**

ONU, O. DAS N. U. **GLOBAL ISSUES Water.**

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. Molybdenum in Drinking-water. **WHO Guidelines for Drinking-water Quality**, v. 1, n. 4, p. 18, 2011.

QASEM, N. A. A.; MOHAMMED, R. H.; LAWAL, D. U. Removal of heavy metal ions from wastewater: a comprehensive and critical review. **npj Clean Water**, v. 4, n. 1, 2021.

QIU, J. et al. Synergistic effect of molybdate or tungstate and water soluble thiol on the corrosion protection of copper. **Applied Surface Science**, v. 654, 1 maio 2024.

- RADISAVLJEVIC, B. et al. Single-layer MoS<sub>2</sub> transistors. **Nature Nanotechnology**, v. 6, n. 3, p. 147–150, 2011.
- RAJA, P. M. V; BARRON, A. R. **Physical methods in chemistry and nano science**. Davis, California: LibreTexts, 2022. v. 1
- ROUQUEROL, F. et al. **Adsorption by Powders and Porous Solids**. 2. ed. [s.l.] Elsevier, 2014.
- SADEGH, H. et al. The role of nanomaterials as effective adsorbents and their applications in wastewater treatment. **Journal of Nanostructure in Chemistry**, v. 7, n. 1, p. 1–14, 2017.
- SCHWAMINGER, S. P. et al. Oxidation of magnetite nanoparticles: impact on surface and crystal properties. **CrystEngComm**, v. 19, n. 2, p. 246–255, 2017.
- SCHWARZ, G.; MENDEL, R. R.; RIBBE, M. W. Molybdenum cofactors, enzymes and pathways. **Nature**, v. 460, n. 7257, p. 839–847, 2009.
- SCHWEITZER, L.; NOBLET, J. Water Contamination and Pollution. Em: **Green Chemistry: An Inclusive Approach**. [s.l.] Elsevier Inc., 2018. p. 261–290.
- SHALCHIAN, H. et al. Recovery of molybdenum from leach solution using polyelectrolyte extraction. **Hydrometallurgy**, v. 190, 1 dez. 2019.
- SHI, M. et al. The Intrinsic Role of Molecular Mass and Polydispersity Index in High-Performance Non-Fullerene Polymer Solar Cells. **Advanced Energy Materials**, v. 11, n. 1, p. 1–11, 2021.
- SHUBITIDZE, F. et al. Magnetic nanoparticles with high specific absorption rate of electromagnetic energy at low field strength for hyperthermia therapy. **Journal of Applied Physics**, v. 117, n. 9, 2015.
- SMEDLEY, P. L.; KINNIBURGH, D. G. Molybdenum in natural waters: A review of occurrence, distributions and controls. **Applied Geochemistry**, v. 84, p. 387–432, 2017.
- ŚMIECHOWSKI, M.; PERSSON, I. Hydration of Oxometallate Ions in Aqueous Solution. **Inorganic Chemistry**, v. 59, n. 12, p. 8231–8239, 15 jun. 2020.
- TEJA, A. S.; KOH, P. Y. **Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles**. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, mar. 2009.
- THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.
- TOURINHO, F. A.; FRANCK, R.; MASSART, R. Aqueous ferrofluids based on manganese and cobalt ferrites. **Journal of Materials Science**, v. 25, n. 7, p. 3249–3254, 1990.
- TRAN, H. N. et al. **Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review**. **Water Research** Elsevier Ltd, , 2017.

TURNBULL, T.; THIERRY, B.; KEMPSON, I. A quantitative study of intercellular heterogeneity in gold nanoparticle uptake across multiple cell lines. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 411, n. 28, p. 7529–7538, 2019.

UNESCO. **Nature-based solutions for water**. [s.l.: s.n.]. v. 1

U.S. GEOLOGICAL SURVEYS. **Mineral Industry Surveys: SulfurUS Geological Survey**. [s.l.: s.n.].

VEGARD, V. LO. The constitution of mixed crystals and the space occupied by atoms. **Zeitschrift für Physik**, v. 5, n. 1, p. 17–26, 1921.

VERBINNEN, B. et al. Simultaneous removal of molybdenum, antimony and selenium oxyanions from wastewater by adsorption on supported magnetite. **Waste and Biomass Valorization**, v. 4, n. 3, p. 635–645, 2013.

VÖRÖSMARTY, C. J. et al. **Erratum: Global threats to human water security and river biodiversity (Nature (2010) 467 (555-561))**. *Nature*, 11 nov. 2010.

WAHL, B. et al. Biochemical and spectroscopic characterization of the human mitochondrial amidoxime reducing components hmARC-1 and hmARC-2 suggests the existence of a new molybdenum enzyme family in eukaryotes. **Journal of Biological Chemistry**, v. 285, n. 48, p. 37847–37859, 2010.

WAHYUDI, S. et al. **Synthesis and Applications of Copper Nanopowder - A Review**. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. **Anais...Institute of Physics Publishing**, 2018.

WANG, J.; GUO, X. Rethinking of the intraparticle diffusion adsorption kinetics model: Interpretation, solving methods and applications. **Chemosphere**, v. 309, n. 2, p. 136732, 2022.

WANG, N. et al. Hydrogen Bond between Molybdate and Glucose for the Formation of Carbon-Loaded MoS<sub>2</sub> Nanocomposites with High Electrochemical Performance. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 11, n. 37, p. 34430–34440, 18 set. 2019.

WILLIAM KAJJUMBA, G. et al. Modelling of Adsorption Kinetic Processes—Errors, Theory and Application. Em: **Advanced Sorption Process Applications**. [s.l.] IntechOpen, 2019.

WOHLFARTH, E. P. Ferro-Magnetic Materials. **Handbook of Magnetic Materials**, v. 16, n. 6, p. 674, 1981.

WU, H. et al. Enhanced adsorption of molybdenum(VI) from aquatic solutions by chitosan-coated zirconium–iron sulfide composite. **Separation and Purification Technology**, v. 279, n. September, p. 119736, 2021.

WU, W.; HE, Q.; JIANG, C. Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis and surface functionalization strategies. **Nanoscale Research Letters**, v. 3, n. 11, p. 397–415, nov. 2008.

YANG, Y. et al. Large-area perovskite films for PV applications: A perspective from nucleation and crystallization. **Journal of Energy Chemistry**, v. 59, p. 626–641, 2021.

ZHANG, X. et al. High efficient removal of molybdenum from water by  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ : Effects of pH and affecting factors in the presence of co-existing background constituents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 300, p. 823–829, 30 dez. 2015.

ZHAO, Y. H. et al. **Research on molybdenum removal from water polluted for drinking**. Applied Mechanics and Materials. **Anais...**2013.