

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO “STRICTO SENSU” EM
ENGENHARIA QUÍMICA – NÍVEL DE MESTRADO**

**ESTUDO DA ESPECIAÇÃO DO CROMO NO PROCESSO DE ADSORÇÃO POR
CARVÃO ATIVADO USANDO A ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO DE RAIOS
X $K\beta$**

ADRIANA SIMANE CAMERA

**Toledo - PR - Brasil
Fevereiro 2011**

ADRIANA SIMANE CAMERA

**ESTUDO DA ESPECIAÇÃO DO CROMO NO PROCESSO DE ADSORÇÃO POR
CARVÃO ATIVADO USANDO A ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO DE RAIOS
X K β**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Monitoramento Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Rodolfo Espinoza-Quiñones

Co-Orientador: Prof. Dr. Aparecido Nivaldo Módenes

**Toledo - PR - Brasil
Fevereiro 2011**

*Ao meu filho Eduardo e aos meus pais,
Dedico.*

AGRADECIMENTOS

À Deus pela força.

À minha família pelo apoio, em especial ao meu filho que soube compreender minha ausência.

Aos Professores Dr. Fernando R. Espinoza-Quiñones e Dr. Aparecido Nivaldo Módenes pela orientação, dedicação e confiança depositada em mim durante a realização deste trabalho.

À Fundação Araucária pela concessão da bolsa de estudo.

À Universidade Estadual do Oeste do Paraná, pela oportunidade.

Aos colegas e amigos (acadêmicos, funcionários e professores), que de forma pessoal ou profissional me deram apoio e sugestões.

À acadêmica e colega Ana Paula de Oliveira, colaboradora efetiva nos testes experimentais.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, LNLS, situado em Campinas, SP, por possibilitar a utilização da Linha de luz D12A.

Aos pesquisadores Dr. German Tirao e Dr. Guillermo Stutz, por disponibilizar parte do equipamento que permitiu a análise das amostras no LNLS e aos seus conhecimentos compartilhados.

À Fundação para o Desenvolvimento Científico e Tecnológico – FUNDETEC, situado em Cascavel e Fundação de Desenvolvimento Científico e Tecnológico de Toledo – FUNTEC, por permitir a utilização do espectrofotômetro de absorção atômica.

Enfim, à todos que, de uma forma ou outra, ajudaram na realização deste sonho e etapa de minha vida, a minha sincera gratidão.

“Aquilo que persistimos em fazer torna-se mais fácil, não porque a natureza da coisa mude, mas porque a nossa capacidade de executá-la aumenta.”
(Harber J. Grant)

SUMÁRIO

RESUMO.....	XIII
ABSTRACT	XV
1 - INTRODUÇÃO	1
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Poluição e Contaminação do Meio Ambiente.....	4
2.2 Métodos de Remoção de Poluentes.....	5
2.2.1 Troca Iônica	8
2.2.2 Adsorção	10
2.2.2.1 Carvão ativado	11
2.3 Cromo.....	14
2.3.1 Configuração eletrônica do cromo	16
2.3.2 Tipos de compostos formados e coordenação	17
2.3.3 Solubilidade e formas químicas.....	18
2.3.4 Processos de redução e oxidação.....	19
2.3.5 Especiação Química do Cromo	20
3 - ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X	23
3.1 Absorção e Emissão de Raios X.....	26
3.1.1 Seção de Choque de Absorção	27
3.1.2 Processos de emissão radioativa e não-radiativa.....	28
3.2 Emissões de Raios X característicos	30
3.2.1 Regras de Transição (ou Seleção).....	30
3.2.2 Características físicas das emissões $K\alpha$ e $K\beta$	32
3.2.3 Sensibilidade química das linhas fluorescentes $K\alpha$ e $K\beta$	34
3.3 Espectrômetros de emissão $K\beta$	36
3.3.1 Exemplos de estudos espectrométricos com cromo	37
3.3.2 Mudanças do estado de oxidação do Cr(VI) em plantas aquáticas vivas.....	39
4 - MATERIAIS E MÉTODOS	42
4.1 Materiais e Reagentes químicos.....	42
4.1.1 Soluções sintéticas de íons Cr(III) e Cr(VI)	42
4.1.2 Padrões de referência de Cr(III), Cr(IV) e Cr(VI).....	43
4.2 Dados operacionais	43
4.2.1 Medidas da concentração de cromo total	43
4.2.2 Medidas de Cr(III).....	43

4.2.3	Obtenção dos espectros $K\beta$	43
4.2.3.1	Feixe de Raios X Monocromáticos.....	44
4.2.3.2	Geometria do Espectrômetro de emissão de raios X.....	44
4.2.3.3	Sistema analisador esfericamente curvado (SBA).....	45
4.3	Testes Experimentais	45
4.3.1	Especiação do Cromo (III)	45
4.3.2	Testes Cinéticos	46
4.3.3	Experimentos de Adsorção no Equilíbrio.....	46
4.4	Preparações de amostras para a espectroscopia de emissão $K\beta$	47
4.5	Medidas Espectrométricas	48
4.5.1	Medidas de AAS.....	48
4.5.2	Obtenção dos espectros de raios X de emissão $K\beta$	48
5	– RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
5.1	Especiação química do Cr (III).....	52
5.2	Testes cinéticos na remoção de íons de Cromo.....	53
5.3	Análises dos resultados espectrais de emissão Cr-$K\beta$.....	57
5.3.1	Normalização da intensidade de emissão	57
5.3.2	Conversão da posição do SBA em energia.....	58
5.3.3	Subtração do efeito matriz.....	60
5.3.4	Subtração do efeito da borda de absorção do cromo	61
5.3.5	Linhas espectrais $K\beta$ em compostos de cromo.....	62
5.3.6	Linhas espectrais $K\beta$ no carvão ativado	64
5.3.7	Linhas espectrais $K\beta$ na resina catiônica	66
6	- CONCLUSÕES.....	69
6.1	Conclusões.....	69
6.2	Sugestões	70
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	71
	ANEXO I	1
	ANEXO II.....	2
	ANEXO III	3
	ANEXO IV	5
	ANEXO V	6
	ANEXO VI	10

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 - Troca catiônica com Na^+ presente no polímero pelo íon Cr(III) em solução....	9
FIGURA 2.2 - Grupos funcionais comumente encontrados na superfície do adsorvente de carvão	Erro! Indicador não definido.
FIGURA 2.3 - Estrutura eletrônica do átomo de cromo.....	Erro! Indicador não definido.
FIGURA 2.4 - Formas geométricas comumente encontradas nos compostos de Cromo .	Erro! Indicador não definido.
FIGURA 3.1 - Cristal analisador curvado que discrimina a energia pela Lei de Bragg.	25
FIGURA 3.2 - Mecanismo do processo de absorção foto-elétrica.....	27
FIGURA 3.3 - Coeficiente de absorção de massa versus energia dos raios-X para o átomo de cromo.....	28
FIGURA 3.4 - Esquema simplificado do processo fluorescente, ou seja, emissão de raios X.	29
FIGURA 3.5 - Esquema simplificado do Efeito Auger, ou seja, efeito não radiativo.	29
FIGURA 3.6 - Linhas espectrais $K\alpha_{1,2}$ e $K\beta_{1,3}$ bem como as linhas satélites $K\beta$ em compostos de cromo.....	31
FIGURA 3.7 - Linhas de emissão da camada K no composto MnO.....	33
FIGURA 3.8 - Linhas fluorescentes $K\beta$ em compostos de Fe_2O_3 , $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$.	34
FIGURA 3.9 - Simulação teórica e espectro experimental das linhas satélites $K\beta$ do cromo e Cr_3C_2	35
FIGURA 3.10 - Esquema simplificado de uma configuração do anel de armazenamento.	36
FIGURA 3.11 - Linhas fluorescentes $K\beta$ para o cromo metálico (A), Cr_2O_3 (B) e CrP (C). .	37
FIGURA 3.12 - Posições dos ligantes oxigênio, nitrogênio e carbono nos compostos de Cr, Cr_2O_3 , CrN e Cr_3C_2	39
FIGURA 3.13- Espectros $K\beta$ do Cromo em diferentes estados de oxidação e obtidos em compostos de Cromo e alguns biosorventes vivos.....	40
FIGURA 3.14 - Comparação entre as linhas espectrais do Cr- $K\beta_{2,5}$ para as plantas tratadas com Cr (III) e Cr (VI).	41
FIGURA 4.1- Pastilha do carvão ativado no porta-amostra localizado no centro da câmara do espectrômetro de espalhamento inelástico de raios X.....	47
FIGURA 4.2-Geometria do espectrômetro de fluorescência de raios X de alta resolução e Círculo de Rowland.	49

FIGURA 5.1 - Cinética de adsorção de Cr(III) pelo carvão ativado, utilizando como adsorvato uma solução de Cr (III).....	54
FIGURA 5.2 - Cinética de adsorção de Cr(VI) pelo carvão ativado, utilizando como adsorvato uma solução de Cr (VI).....	55
FIGURA 5.3 - Cinética da troca iônica do Cr (III) pela resina catiônica, utilizando como adsorvato uma solução de Cr (III).....	55
FIGURA 5.4 - Cinética da “troca iônica” do Cr (VI) pela resina catiônica, utilizando como adsorvato uma solução de Cr (VI).....	56
FIGURA 5.5 - Comportamento temporal da intensidade do feixe monocromático incidente na amostra como registrado pelo detector-monitor durante cada “scan” ou varredura de um espectro K β completo.	57
FIGURA 5.6 - Intensidade normalizada (u.a.) e posição do motor-a-passos (SBA) das linhas espectrais K $\beta_{1,3}$ e linha satélite K $\beta_{2,5}$ (inserção) do carvão ativado tratado com Cr(III). 58	
FIGURA 5.7 - Espectros típicos de emissão K β após o processo de remoção de íons de Cr(III) e de íons Cr(VI) pelo carvão ativado.....	59
FIGURA 5.8 - Espectro típico de emissão, para a resina catiônica tratada com Cr(VI), com a intensidade registrada pelo detector já normalizada e com a posição do SBA convertido em energia (eV).	60
FIGURA 5.9 - Espectro de emissão K β que inclui uma contribuição do espalhamento da radiação na matriz do carvão	61
FIGURA 5.10 - Espectros do Cr-K β para o Cr metálico e compostos de cromo ((Cr ₂ O ₃ , CrO ₄ e CrO ₃).	62
FIGURA 5.11 - Espectros Cr-K β das linhas satélites do Cr metálico e seus compostos.....	63
FIGURA 5.12 - Comparação entre o espectro parcial K β na região de energia do Cr – K $\beta_{2,5}$ de Cr(III) no material de referência e Cr adsorvido na amostra de carvão após o processo de adsorção de soluções de Cr trivalente e hexavalente pelo carvão ativado.....	65
FIGURA 5.13 - Comparação entre o espectro parcial K β na região de energia do Cr – K $\beta_{2,5}$ de Cr(III) no material de referência e Cr trocado na amostra de resina catiônica após o processo de troca iônica das soluções de Cr(III) e Cr(VI) por resina catiônica	66
FIGURA 5.14 - Espectro do Cr-K β após o processo de troca iônica de soluções de Cr(III) e Cr(VI) pela resina catiônica.....	67
FIGURA 5.15 - Imagem frontal da resina catiônica após tratamento com soluções de Cr(III) e Cr(VI), respectivamente.	67
FIGURA A1.1 - Esquema de um espectrômetro de espalhamento inelástico de raios-X.	1

FIGURA A5.1 - Efeito de escalonamento da linha de base do espectro. Função escalão suave em torno da borda de absorção do cromo. Espectro resultando após a subtração do efeito da borda de absorção	6
FIGURA A5.2 - Espectro de absorção do cromo, derivada do espectro de absorção e função escalão de acordo com os parâmetros intrínsecos da borda de absorção do cromo (E_{abs} e w).	7
FIGURA A5.3 - Espectro $K\beta$ parcial na região de energia de Cr- $K\beta_{2,5}$ para amostra de carvão após o processo de adsorção usando a solução de Cr (III).	8
FIGURA A5.4 - Espectro $K\beta$ parcial na região de energia de Cr- $K\beta_{2,5}$ para amostra de carvão após o processo de adsorção usando a solução de Cr(VI).	9

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 - Energias de ligação eletrônica, em elétron volts, para o Cr em sua forma natural.....	17
TABELA 2.2 - Energias de raios X das linhas de emissão para o Cr em elétron volts.....	17
TABELA 3.1 - Análise das linhas principais $K\beta$ para diferentes compostos de cromo.....	38
TABELA 4.1 - Resumo das condições experimentais para os tempos de irradiação em cada posição do sistema, as posições iniciais e finais do <i>SBA</i> e a translação do motor-a-passo do detector.....	51
TABELA 5.1 - Concentrações de Cr total e Cr(III) obtidos por espectrometria AAS e por método colorimérico.....	52
TABELA 5.2 - Parâmetros das linhas espectrais $K\beta$ para o cromo metálico e seus compostos.....	63
TABELA 5.3 - Energia das linhas $K\beta$ após o processo de adsorção do Cr trivalente e hexavalente em solução por carvão ativado.....	65
TABELA A2.1 - Dados obtidos pelo programa da linha D12A (alinea).....	2
TABELA A3.1 - Cinética de adsorção pelo carvão ativado tratado com Cr(III).....	3
TABELA A3.2 - Cinética de adsorção pelo carvão ativado tratado com Cr(VI).....	3
TABELA A3.3 - Cinética de troca iônica pela resina catiônica tratada com Cr(III).....	3
TABELA A3.4 - Cinética de troca iônica pela resina catiônica tratada com Cr(VI).....	4

LISTA DE SÍMBOLOS

AAS	Espectrômetro de Absorção Atômica por Chama
c	Velocidade da luz
C/C_0	Normalização à concentração inicial
CAG	Carvão ativado granulado comercial
d	Espaçamento espacial entre os planos difratores
DPC	Difenilcarbazida
$d\Omega$	Diferencial do ângulo sólido
E	Energia do fóton incidente
E_{abs}	Energia da borda de absorção
EDTA	Ácido etilenodiaminotetracético
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
eV	Elétron-volt
h	Diferença entre a linha base mais alta e a mais baixa do pico $K\beta_{2,5}$
h_0	Linha mais alta em torno da energia da borda de absorção
$I(K\beta)/I(K\alpha)$	Relação da intensidade entre as linhas espectrais $K\beta$ e $K\alpha$
j	Vetor soma dos números quânticos angular e spin
$K\alpha$ e $K\beta$	Grupo das linhas espectrais da série K
ℓ	Número quântico orbital
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
m_e	Massa do elétron
n	Número quântico principal
q	Momento
r_e	Raio do elétron
SBA	<i>Spherical Bent Analyzer</i>

w	Largura da borda de absorção
x	Posição do motor a passos SBA
θ	Ângulo de difração
ΔE	Varição ou dispersão de energia
μ_m	Coeficiente de absorção por massa

**ESTUDO DA ESPECIAÇÃO DO CROMO NO PROCESSO DE ADSORÇÃO POR
CARVÃO ATIVADO USANDO A ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO DE RAIOS
X K β**

AUTORA: ADRIANA SIMANE CAMERA

ORIENTADOR: PROF. DR. FERNANDO R. ESPINOZA-QUIÑONES

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual do Oeste do Paraná; Rua da Faculdade, 645; CEP: 85903-000 - Toledo - PR, Brasil, defendida em fevereiro de 2011. 91 p.

RESUMO

Este trabalho visa estudar a redução do cromo hexavalente à forma trivalente através do processo de adsorção, avaliada pela espectrometria K β de emissão. Amostras de carvão ativado foram utilizadas como material adsorvente, enquanto a resina Amberlite IR 120 foi usada como um indicador da presença de Cr(III) em todas as soluções contendo Cr(VI). Testes preliminares de especiação foram realizados em soluções contendo Cr(VI), a fim de analisar a possível redução para Cr(III) devido ao efeito do pH da solução. Foi aplicado o método de especiação colorimétrica de Cr(III), usando como complexante o EDTA. Testes preliminares da cinética de adsorção de íons de Cr foram realizados em batelada a temperatura e agitação controlada, alcançando o equilíbrio em 24 h para o carvão ativado. Foram realizados experimentos de adsorção de Cr utilizando carvão ativado e resina de troca catiônica materiais em soluções contendo 8 mequiv L⁻¹ de Cr(III) e Cr(VI) em pH 3,5 e com temperatura e agitação controladas. Foram prensados, em forma de pastilhas, amostras de adsorventes tratados com Cr(III) e (VI), além de materiais de referência de Cr, para análise espectrométrica. Usando um espectrômetro de alta resolução do tipo de Johann e um feixe de raios X monocromático de 6,1 keV, foram registrados, por um detector de Si, espectros de emissão de raios-X K β de amostras de material adsorbente tratados com íons de Cr bem como de materiais de referência, fazendo para tanto a varredura em energia dos raios-X espalhados pela amostra em torno da linha espectral principal K β do cromo metálico. O conjunto amostra, analisador esfericamente curvado

(SBA) e detector foi posicionado sobre um círculo de Rowland, a fim de obter, em condições de alta resolução, a focalização do feixe de raios X retro-espalhados no detector principal e permitindo a construção de espectros de emissão $K\beta$. Como a intensidade do feixe incidente de raios-X monocromático foi uma função dependente do tempo, a intensidade de raios-X registrada pelo detector foi monitorada e normalizada por aquela registrada pelo detector-monitor. Ao definir o tempo de medição de 2-4 h para amostras adsorvente tratadas com íons de Cr e 10-30 min para os compostos de referência de Cr, uma região completa do espectro de emissão de raios-X foi obtida com estatística suficiente para observar as linhas satélite dos íons de cromo, que sofrem uma forte influência devido ao estado de oxidação do íon metálico e do ambiente químico. Os espectros $K\beta$ foram graficados em intensidade de raios-X contra a posição do analisador curvado (SBA), sendo sistematicamente normalizados a intensidade do detector-monitor e convertendo a posição do SBA em energia. Além disso, o fundo oriundo dos raios X espalhados na amostra e do efeito da borda de absorção do Cr foi subtraído de todos os espectros de emissão Cr-K, destacando assim as linhas satélites de cromo. As características físicas, como a energia e a intensidade, das linhas principais (Cr- $K\beta_{1,3}$) e linhas satélite (Cr- $K\beta_{2,5}$ e Cr- $K\beta''$) foram extraídas dos espectros de emissão Cr-K das amostras tratadas com Cr e comparados com os dos materiais de referência, permitindo inferir o estado de oxidação do cromo adsorvido no carvão ativado e os que também foram removidos pela resina catiônica. Além disso, não foi observado a redução do Cr(VI) na solução, de acordo com a ausência das linhas espectrais de Cr(III) em amostras de resina catiônica tratadas com Cr(VI). Baseado na análise das linhas espectrais, as amostras de carvão ativado tratadas com Cr(III) e Cr(VI) têm mostrado o mesmo padrão de linhas espectrais correspondentes ao Cr(III) e portanto, a redução de Cr(VI) para Cr(III) ocorreu durante o processo de adsorção.

Palavras-chave: Redução de Cr(VI), remoção de íons metálicos, fluorescência de raios X, alta resolução.

STUDY OF THE CHROMIUM SPECIATION DURING THE ADSORPTION PROCESS ON ACTIVATED CARBON AS ASSESSED BY X-RAY $K\beta$ EMISSION SPECTROSCOPY

AUTHOR: ADRIANA SIMANE CAMERA

LEADER: PROF. DR. FERNANDO R. ESPINOZA-QUIÑONES

Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; Western Paraná State University; Rua da Faculdade, 645; CEP: 85903-000 - Toledo - PR, Brazil, presented on February, 2011. 91 p.

ABSTRACT

This work aims to study the reduction of hexavalent chromium to trivalent form through the adsorption process as assessed by the $K\beta$ X-ray emission spectrometry. As adsorbent material activated carbon samples were used, while the resin Amberlite IR 120 was used as an indicator of the presence of Cr(III) in all solutions containing Cr(VI). Preliminary speciation tests were performed previously in solutions containing Cr(VI) in order to analyze the possible reduction to Cr(III) due to the effect of solution pH. A EDTA-based colorimetric speciation method of Cr(III) was applied. Preliminary kinetic Cr adsorption tests were performed at controlled temperature and agitation, achieving the equilibrium at 24 h for activated carbon. Batch single equilibrium Cr adsorption experiments using activated carbon and cation exchange resin materials as adsorbents and 8 mequiv.L⁻¹ of Cr (III) and Cr(VI) ions as adsorbates were performed at pH 3.5 and under controlled temperature and agitation. Adsorbent and Cr reference material samples were pressed in pellets for spectrometric analysis. By using a high-resolution spectrometer of Johann type and a 6.1 keV monochromatic X-ray beam, $K\beta$ X-ray emission spectra of Cr-treated adsorbent and reference material samples were registered by a Si detector, scanning the scattering X-ray by a spherycal bent analyzer around the $K\beta_{1,3}$ spectral line of metallic chromium. The sample, spherical bent analyzer and detector system was positioned on the Rowland circle in order to scan in high resolution condition, focus the maximum back-scattered X-ray beam on the main detector and built $K\beta$ X-ray emission spectra. As the

incident monochromatic X-ray beam is a time-depending function, X-ray intensity that was registrated by detector was monitored and it was normalized to monitor-detector intensity. By setting measurement time of 2-4 h for Cr-treated adsorbent samples and 10-30 min for Cr reference material ones, a complete full scan of $K\beta$ X-ray emission region was performed with enough statistic to observe the sattelite lines of chromium, which suffer a strong influence due to the oxidation state of metal ion and the chemical environment. The Cr- $K\beta$ emission spectra were plotted on the basis of recorded X-ray intensity (y-axis) and spherical bent analyzer (SBA) position (x-axis), performing both the monitor-to-normalized intensity and the converted-to-energy SBA position. Besides this, scattered X-rays on matrix bulk and chromium absorption edge effect were systematically subtracted from Cr- $K\beta$ emission spectra, applying pseudo-physical procedures and consequently allowing enhancing the weaker sattellites lines of chromium. Main physical characteristic such as energy and intensity of main (Cr- $K\beta_{1,3}$) and satellite lines (Cr- $K\beta_{2,5}$ and Cr- $K\beta''$) for Cr- $K\beta$ emission spectra of Cr treated-adsorbent samples were extracted by gaussian type peak fits and then compared with those of Cr reference materials, allowing to assign the oxidation state of chromium ions adsorbed on activated carbon surface and removed by an ion exchange process on cationic resin surface. In addition, no Cr(VI) reduction in acidic solutions was observed according to the EDTA-based colorimetric speciation result as well as with no presence of Cr(III)- $K\beta$ spectral line pattern in Cr(VI) treated cationic resin samples. Based on Cr- $K\beta$ spectral line analysis, the activated carbon samples treated with Cr(III) and Cr(VI) ions have shown the same spectral line pattern corresponding to the Cr(III) one. Thus, the reduction of Cr(VI) to Cr(III) has occurred by the adsorption process.

Keywords: Cr (VI) reduction, removal of metal ions, X-ray fluorescence, high resolution.

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

O meio ambiente, com a evolução da sociedade, vem sofrendo transformações devido às agressões causadas pelo homem e, toda agressão, seja qual for a origem, natural ou antropogênica, merece atenção e preocupação. Com o desenvolvimento da população mundial e a crescente demanda de produtos industrializados, os níveis de poluição ambiental têm aumentado de forma notória e, muitas vezes, de forma catastrófica. Deste modo, a geração de águas residuais ou efluentes industriais e seus despejos em corpos de água trazem uma enorme preocupação quanto à poluição ambiental.

Metais pesados em elevadas concentrações em águas ou efluentes industriais tem exigido atenção devido ao seu nível de toxicidade, disponibilidade, persistência e bioacumulação, provocando graves intoxicações ao longo da cadeia alimentar. Nesse sentido, há um enorme esforço científico/tecnológico em buscar soluções para esse problema. Os metais de transição, em particular o cromo, são inseridos no meio ambiente pelo despejo de efluentes das indústrias de aço inoxidável, tratamento de couro, produção de pigmentos, entre outras. O Cr(III) é considerado elemento traço essencial para humanos, porém em baixas concentrações, pois está envolvido no metabolismo da glicose, lipídios e proteínas em mamíferos, além de outros processos essenciais em organismos vivos. Em contrapartida, o Cr(VI) é indesejável, pois é altamente tóxico, mesmo em baixas concentrações, podendo causar disfunções em organismos vivos e propiciar o desenvolvimento de câncer em seres humanos.

Em vista disso, com o propósito de minimizar esse problema, é necessário transformar o estado de oxidação do Cr(VI) para Cr(III). Para tanto, busca-se alternativas eficazes e economicamente viáveis que propiciem a redução de elétrons do cromo para sua forma menos tóxica. Para avaliar se essas alternativas são viáveis, é necessário um método analítico eficaz que permita aferir a quantidade de cromo, bem como, seu estado de oxidação. Comumente, métodos analíticos convencionais requerem extração química que podem alterar as características iniciais da matriz e do estado de oxidação, levando a resultados poucos confiáveis ou com erros apreciáveis. No entanto, outros métodos analíticos não convencionais têm sido propostos baseados na espectroscopia de raios X que evita a introdução de artefatos indesejáveis ou alterações da estrutura da matriz. Na espectroscopia de raios X, faz-se uso do padrão característico de linhas espectrais de absorção ou de emissão de raios X quando os átomos são excitados. Com o avanço

tecnológico no desenvolvimento de novos detectores de estado sólido (Si ou Ge), fontes de radiação muito intensas (radiação síncrotron), e sistemas ópticos de alta performance, a espectroscopia de raios X tem se tornado numa técnica altamente confiável, muito precisa e com alto poder de resolução, podendo atingir limites de detecção satisfatórios ou melhores do que aqueles obtidos por técnicas analíticas convencionais. Atualmente, a espectroscopia de raios X tem sido uma valiosa ferramenta tanto na Física quanto na Química moderna, obtendo informações sobre as propriedades físicas e químicas das amostras, sem a necessidade de abertura química das mesmas.

Dentro da gama de possibilidades que o estudo da interação dos raios X com a matéria tem mostrado, novas técnicas de análises têm sido desenvolvidas que permitem inferir a estrutura e a composição de compostos químicos simples ou complexos. Além disso, novas técnicas espectrométricas têm permitido estudar as características dos estados eletrônicos por meio de processos físicos de absorção da radiação ou emissão radioativa (fluorescência) ou não radioativa (elétrons Auger). Em particular, a espectroscopia de raios X, baseada na medida da radiação característica emitida pela matéria, tem se mostrado muito vantajosa em diferentes áreas do conhecimento, particularmente, em amostras que requerem a preservação de sua matriz, desenvolvendo-se assim técnicas tais como a fluorescência de raios X por dispersão de energia (ED-XRF) ou por comprimento de onda (WD-XRF). Com a introdução da reflexão total de raios X e de fontes altamente intensas, as técnicas de fluorescência destes têm sido aprimoradas no sentido de incrementar o limite de detecção bem como reduzir o tempo de medida, exemplificada pela técnica SR-TXRF. Contudo, essas técnicas ainda mostram um grande inconveniente de não poderem resolver linhas espectrais muito próximas em energia que permitiriam evidenciar a mudança na estrutura hiperfina dos orbitais eletrônicos da série de raios X de emissão $K\alpha$ ou $K\beta$ devido à perturbação da configuração eletrônica do átomo. Comumente, a série de raios X de emissão $K\alpha$ não sofre perturbação pelo estado de oxidação do átomo ou de seu entorno químico a qual está ligado. Entretanto, a série de raios X de emissão $K\beta$, particularmente na região dos metais de transição, tem um padrão de linhas espectrais cujas energias sofrem a influência do estado de oxidação do metal. Graças ao poder de resolução do instrumental, baseado espectroscopia de raios X $K\beta$ de alta resolução, o estado de oxidação do metal bem como sua forma de ligação no composto pode ser investigado através da análise das energias das linhas espectrais satélites do metal sob estudo.

Diante desse contexto, o objetivo deste trabalho é investigar os possíveis e principais mecanismos responsáveis pela redução do Cr (VI) para Cr (III) em adsorventes tais como o carvão ativado, quando avaliados pela espectroscopia de emissão de raios-X de alta resolução. O método colorimétrico usando EDTA como complexante de Cr (III) foi aplicado para a especiação do cromo em solução ácida no intuito de inferir a possível redução do Cr (VI) devido ao efeito do pH. A resina catiônica foi também proposta como indicadora da presença de Cr (III) em soluções de íons de Cr (VI) quando o pH da solução poderia promover a redução do Cr (VI) para Cr (III). Isto foi possível em base da comparação do padrão de linhas espectrais do Cr após a remoção de Cr (III) e Cr (VI) pela resina catiônica.

Para uma melhor apresentação e abordagem do assunto, este trabalho foi dividido em capítulos bem específicos, iniciando-se com a introdução ao tema e a motivação, explanados no Capítulo 1, seguido pela revisão apresentada no Capítulo 2 onde foi revistos alguns conceitos pertinentes a poluição e contaminação do meio ambiente por metais, mencionados alguns métodos de remoção de poluentes, e apresentadas as características físicas e químicas dos metais de transição. No capítulo 3, foi enfatizado o prévio conhecimento da técnica da espectroscopia de raios X que foi aplicada na parte experimental do trabalho. No Capítulo 4 foram apresentados os materiais empregados, a descrição de cada instrumental utilizado e dos métodos de análise empregados em todos os experimentos. No Capítulo 5, é descrito a manipulação e redução dos espectros de raios X de emissão, gerados para cada amostra de carvão ativado e resina catiônica, substraindo-se alguns efeitos indesejáveis vindos de processos de espalhamento de raios X em adsorventes, além de uma característica intrínseca na seção de choque de absorção de massa para o cromo. Baseado na comparação dos resultados espectrométricos obtidos de amostras padrões: compostos de Cr(III), (IV) e (VI) e de amostras de carvão ativado, foi discutidos e atribuídos os possíveis estados de oxidação de cromo e seus possíveis ligantes quando adsorvido na superfície do carvão ativado. No Capítulo 6 serão condensadas as principais conclusões e confrontadas com as encontradas na literatura, além de propor algumas sugestões para trabalhos futuros no intuito de ter um melhor entendimento dos fenômenos e mecanismos que ocorrem na remoção do metal por adsorbentes entre outros.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

É importante que se tenha o entendimento de certos conceitos na remediação do ambiente aquático, pelo conhecimento de possíveis processos que permitem a remoção de poluentes, entre eles a biossorção, além de descrever os metais de transição e sua influência em organismos vivos. Para tanto, é importante entendermos os conceitos de poluição e contaminação, uma vez que são termos amplamente utilizados no meio acadêmico e nos estudos ambientais, fazendo-se necessário uma revisão sobre os métodos utilizados para a remoção desses poluentes. A definição e caracterização dos metais de transição 3d, em específico o cromo, também serão discutidos neste capítulo.

2.1 Poluição e Contaminação do Meio Ambiente

Para Alloway (1990), poluição é a introdução direta ou indireta feita pelo homem, de substâncias ou energia no ambiente, provocando um efeito negativo no seu equilíbrio, com consequências danosas aos seres vivos. Os agentes de poluição, normalmente designados poluentes, são definidos como substâncias químicas ou materiais fora do seu local de origem, em concentração acima do normal, causando efeitos adversos em um organismo (PIERZYNSKI *et. al.*, 1994). Segundo Guilherme & Lima, (2003), a capacidade do poluente de causar efeitos antagônicos é uma característica inseparável e representa um risco potencial ou perigo, o qual, associado à possibilidade de exposição do indivíduo ou órgão ao poluente, resulta no risco propriamente dito. A poluição pode ter duas fontes originárias: fontes pontuais ou não pontuais. Na pontual, a fonte pode ser identificada, como exemplo uma indústria, e a não pontual são as fontes oriundas de emissões que se alastram por uma extensa área e são de origem de atividades agrícolas, humanas, florestais, urbanas, de construção e mineração, além de deposição atmosférica (PIERZYNSKI *et. al.*, 1994; SPARKS, 1995).

O termo contaminante difere do poluente pelo fato de que o contaminante não implica necessariamente, na existência de efeitos adversos (PIERZYNSKI *et al.*, 1994), sendo assim, a contaminação refere-se ao aumento da concentração de elementos tóxicos no meio, que parece não ter efeitos danosos no local em que se encontra (ALLOWAY, 1990). Em fertilizantes químicos, orgânicos, e corretivos químicos, os metais pesados podem aparecer como contaminantes (FAQUIN, 2007). Como são dificilmente degradados

e conseqüentemente eliminados, se tornam acumulativos, constituindo um grande risco para toda a espécie de vida. O risco de contaminação por metais não é definido pela sua concentração total, já que os metais pesados se encontram sob diversas formas químicas (LINDSAY, 1979). No entanto, elevadas concentrações de certos elementos traços, como o cromo, por exemplo, quando móveis, podem causar grandes preocupações ambientais, acumulando-se e contaminando águas subterrâneas, solos, vegetação e animais (GRZEBISZ, 1997; FERNANDEZ-TURIEL, 2001; LEE, 2001).

Os metais pesados podem estar presentes em alimentos à partir de várias fontes como, por exemplo, o solo, a água, o ar e utensílios metálicos. Metais pesados atingem o solo através do despejo incorreto e sem tratamento do lodo de efluentes das indústrias e do lixo doméstico, bem como através da aplicação de fertilizantes e outros produtos químicos em áreas agrícolas. Lençóis freáticos e cursos de água também recebem estes dejetos através da lixiviação dos elementos no solo ou mesmo pelo despejo direto dessas substâncias em rios.

No ar, a presença de elementos traços podem ser oriundos de gases liberados pelas indústrias, podendo ser precipitados com a chuva e assim atingir o solo e a água. Os utensílios e recipientes metálicos usados no processamento e armazenamento de alimentos, podem conter elementos traços que podem ser liberados através de reações químicas que ocorrem entre o utensílio e os alimentos através do simples contato (COULTATE, 2004).

Em vista disso, o controle da poluição e contaminação por metais pesados se faz necessário. A agência para o controle de doenças e substâncias tóxicas (ATSDR - *Agency for Toxic Substances and Disease Control*) tem organizado uma lista contendo 275 substâncias perigosas. Entre elas, o íon Cr (VI), que é uma substância presente em efluentes industriais provenientes de cromagem, curtimento, tinturaria, etc, é altamente nocivo à nossa saúde, ocupando a décima oitava posição das substâncias que são nocivas à nossa saúde, merecendo assim toda a nossa atenção (ATSDR, 2008).

2.2 Métodos de Remoção de Poluentes

Os métodos de remoção do cromo são de relevada importância devido à necessidade de remover o cromo inserido no ambiente devido aos seus efeitos indesejáveis às plantas, animais e humanos.

Vários são os métodos disponíveis para o tratamento de efluentes que contém metais pesados, entre eles, citam-se, a filtração, a precipitação química, a evaporação, a troca iônica (colunas ou resinas), as tecnologias de membrana (osmose inversa e eletrodialise), eletrocoagulação, bioacumulação e os processos de sorção (biossorção /adsorção) (COSTA, 1998), sendo importantes que estes dois últimos processos sejam explanados seus conceitos em vista da importância e da distinção de ambos.

Bioacumulação é o nome dado ao processo de captação e retenção de uma substância ou contaminante por um organismo a partir de qualquer fonte (água, sedimento, outro organismo), via qualquer rota, e se constitui sem efeito nocivo quando induz resposta biológica adversa (VIDOTTI & ROLLEMBERG, 2004).

O termo bioacumulação tem sido aplicado quando envolve organismos vivos, enquanto que biossorção é o termo mais adotado quando estão envolvidos organismos mortos (AKSU *et. al.*, 1999). Isso porque a bioacumulação é um processo que envolve metabolismo, sendo dependente da energia da biomassa, que deve estar ativa; e a biossorção é um processo passivo, independente da energia da biomassa, no qual a captura dos íons é realizada mesmo estando a biomassa inativa.

O processo de bioacumulação varia grandemente entre os diferentes organismos. Os invertebrados têm uma capacidade particularmente alta de concentrar metais e outros materiais encontrados no seu ambiente ao filtrarem o plâncton, durante a alimentação. Como os metais podem formar complexos estáveis; com compostos orgânicos, há uma tendência em serem fixados nos tecidos, e não excretados, o que se traduz em elevada meia vida biológica, e isto talvez seja um dos maiores problemas apresentados pelos metais com relação aos seus efeitos sobre os organismos aquáticos, associado à transferência na cadeia alimentar (VIDOTTI & ROLLEMBERG, 2004).

No processo de bioacumulação, o metal é captado pelas células vivas que utilizam caminhos diferenciados, como o transporte através da membrana celular, a síntese de proteínas intra e extracelulares com capacidade de formar ligação com metais, à precipitação extracelular e a formação de complexos como resultado da excreção de metabólitos (MESQUITA, 1995).

A biossorção é um processo onde se utiliza sólidos de origem vegetal ou microorganismos na retenção, remoção ou recuperação de metais pesados em um meio

líquido (COSSICH, 2000). A biossorção de metais é um importante componente no tratamento de efluentes líquidos, e segue mecanismos complexos, principalmente troca iônica, quelação, adsorção por forças físicas e o aprisionamento de íons capilares inter e intra fibrilares em espaços de rede de polissacarídeos estruturais (VOLESKY & HOLAN, 1995).

Atualmente, pesquisas têm sido realizadas para realçar os potenciais dos adsorventes naturais de origem biológica (biossorventes) como materiais alternativos para a remoção de poluentes, principalmente íons metálicos, em efluentes. Estes materiais são vantajosos principalmente devido ao baixo custo e abundância.

O conhecimento da estrutura química dos biossorventes é essencial para modelar e prever seus desempenhos em ligar metais em sistemas de purificação de água. A efetividade global de um biossorvente em remover metais depende também da faixa de concentração, pH da solução, cinética da reação, equipamento de sorção e composição do efluente. A identificação dos sítios de ligação em biossorventes eficientes é útil no processo de seleção de novos tipos de biomassa, bem como na tentativa de processos químicos ou biológicos (FOUREST & VOLESKY, 1996).

Diversos materiais biológicos têm sido investigados em relação a sua capacidade de biossorção de metais pesados em soluções aquosas os quais incluem fungos, algas marinhas (HARRIS & RAMELOW, 1990; SCHIEWER & VOLESKY, 1995), bactérias (CHANG *et al.*, 1997; LEUNG *et al.*, 2000), leveduras (VOLESKY & HOLAN, 1995), resíduos industriais (SENTHILKUMAAR *et al.*, 2000), algas de água doce (BUNLUESIN *et al.*, 2007), resíduos de atividades agrícolas (GHARAIBEH *et al.*, 1998) entre outros.

Biossorventes provenientes de biomassa morta (inativa) tem a possibilidade de sua reutilização, podendo ser regenerados depois de saturados, pela dessorção do metal com ácidos ou soluções salinas ou ainda incinerados em temperaturas moderadas e depositado em aterros minimizando o volume do efluente.

O estudo da aplicabilidade dos mais variados tipos de adsorventes naturais (resíduos industriais, lodos de esgoto sanitário, plantas aquáticas infestantes e nocivas, dentre outros) torna-se muito conveniente, pois visa a utilização de materiais sem valor econômico na remoção de poluentes de ambientes contaminados, em contrapartida, a aplicação de alguns métodos, como por exemplo, a osmose, por questões de condições de

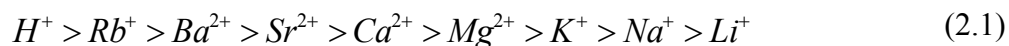
processo, de operação ou dos materiais utilizados pode tornar-se pouco viável. Segundo Carrara (1997), o fator mais importante do sistema de tratamento de efluentes é o controle do pH, pois este influencia todas as operações unitárias independentemente se forem baseados em processos químicos, físicos ou físico-químicos. Portanto, para a operação do sistema de tratamento é vital o controle seguro e preciso do pH. A seguir serão descritos os métodos utilizados nesta pesquisa: a troca iônica e a adsorção.

2.2.1 Troca Iônica

Como alternativa de descontaminação, a utilização de resinas trocadoras de íons se mostra satisfatória nos processos de tratamentos de poluentes. O processo de troca iônica consiste na utilização de resinas trocadoras de íons empregadas para remover íons metálicos dissolvidos nos efluentes.

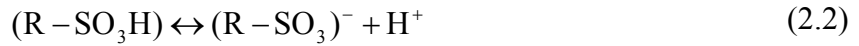
As resinas são constituídas, geralmente, de polímeros ou copolímeros orgânicos tais como fenóis, aldeídos, estirenos e derivados de vinil de elevado peso molecular com características de eletrólitos. Além disso, as resinas trocadoras são não-difusíveis (co íon), cuja carga se encontra neutralizada pelas cargas opostas de íons relativamente pequenos e difusíveis (contra-íons) (BORBA, 2009). A maioria delas são sólidos granulares, insolúveis, possuidoras de sítios ativos e capazes de reagir com os íons positivos (cátions) ou negativos (ânions) presentes nas soluções (PACHECO, 2002a). A resina em que os íons difusíveis são cátions é denominada de resina catiônica, enquanto aquela em que os íons difusíveis são ânions é denominada resina aniônica.

Na fabricação das resinas são adicionados via reação química grupos ácidos ou básicos, obtendo assim resinas que trocam cátions e outras que trocam ânions. (HELFFERICH, 1962). A facilidade ou dificuldade para a troca de cátions pela reação de troca iônica é dada pela série de Hoffmeister e Schoeller, descrita a seguir:



Essas resinas trocadoras de íons são preparadas mediante introdução de grupos ionizáveis em uma matriz polimérica. Uma típica resina trocadora de cátions é obtida por sulfonação de uma matriz polimérica de estireno-divinilbenzeno, que nada mais é que grupos funcionais (HSO_3^-) introduzidos nos anéis aromáticos do polímero.

Quando a resina é colocada em contato com água, os grupos sulfônicos sofrem ionização, de acordo com a reação:

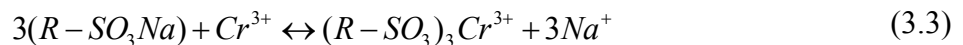


Os íons H^+ podem deixar a resina somente se forem trocados por outros cátions, enquanto que o ânion sulfato (SO_3^-) permanece ligado covalentemente à matriz polimérica, não podendo difundir através da fase aquosa dentro dos poros da resina (FIGURA 2.1) (BORBA, 2009).



FIGURA 2. 1- Troca catiônica com Na^+ presente no polímero pelo íon $Cr(III)$ em solução.

A troca iônica ocorre em quantidades estequiométricas, por exemplo, quando a resina na forma Na^+ é tratada com uma solução de óxido de cromo, a quantidade de cátions Na^+ liberados é equivalente à quantidade de cátions Cr^{3+} fixados pela resina, conforme a reação:



Desta forma, a neutralidade das cargas é mantida tanto na solução quanto na resina.

Geralmente, as resinas de trocas iônicas apresentam a forma de grânulos esféricos, os quais apresentam uma estrutura densa e sem poros aparentes, que são as resinas tipo gel ou também chamadas de micro porosas, ou com uma estrutura multi canalizada de poros que são as resinas macro porosas (ANAND et. al., 2001).

As resinas podem ser utilizadas para remover diversos íons, entre eles $Cu^{2+}/2H^+$; $Cd^{2+}/2H^+$; $Zn^{2+}/2H^+$; $Cu^{2+}/2Na^+$; $Zn^{2+}/2Na^+$; $Cr^{3+}/3Na^+$, por exemplo, desde que estejam em solução.

Diversos fatores influenciam o desempenho das resinas, tais como o pH e temperatura da solução, peso molecular e intensidade da carga da espécie iônica presente nas soluções, geometria da resina de troca iônica, força iônica na solução, tamanho das partículas da resina, natureza do solvente e tempo de contato entre a resina e o íon em solução (ANAND et. al., 2001). Entre suas vantagens, as resinas possuem elevada taxa de troca de íons, alta capacidade e forte resistência mecânica.

A vantagem do emprego das resinas é que, depois de saturadas, estas podem ser restauradas por meio da recuperação de sua habilidade de retenção de íons. Resinas catiónicas e aniônicas são recuperadas, respectivamente, pela passagem de uma solução de ácido forte e base forte (PACHECO, 2002a).

2.2.2 Adsorção

A adsorção é um processo de transferência de um ou mais constituintes (adsorvatos) de uma fase fluída (adsortivo) para a superfície de uma fase sólida (adsorvente). No processo de adsorção, os íons presentes na fase fluída são atraídos para a superfície interfacial. As forças envolvidas na adsorção física incluem as forças de van der Waals (repulsão e dispersão) e interações eletrostáticas compreendendo as interações de polarização, dipolo e quadrupolo. As forças de van der Waals estarão presentes enquanto haja contribuições eletrostáticas significativas como podem ser encontradas em adsorventes tais como as zeólitas que possuem uma estrutura iônica (RUTHVEN, 1984).

Desta maneira, nas proximidades da superfície do adsorvente ocorre uma mudança das propriedades da fase fluída, sendo esta região tratada como uma fase termodinamicamente diferente. É adequado considerar esta camada interfacial como sendo composta pela camada da superfície do adsorvente, chamada simplesmente de superfície do adsorvente, e o espaço de adsorção no qual o enriquecimento do adsorvato pode ocorrer. Este conceito de área superficial não se aplica aos microporos das zeólitas, pois nestes o espaço total de adsorção é ocupado pelo adsorvato, não ocorrendo a adsorção em camadas e sim o preenchimento dos poros com o adsorvato num estado condensado. Então, podemos definir a adsorção física como aquela que ocorre quando as forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluída e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluído. O calor de adsorção é pequeno e da mesma ordem de grandeza dos calores de condensação (BARROS *et al.*, 2000).

A adsorção química, também chamada de quimiossorção envolve a interação química entre o fluído adsorvido e o sólido adsorvente, conduzindo a formação de um composto químico de superfície ou complexo de adsorção. Neste caso, o calor de adsorção é da mesma ordem de grandeza dos calores de reação. Por esta razão, somente a adsorção física é apropriada a uma operação contínua em estágios. Além disso, na adsorção física podem formar-se camadas moleculares sobrepostas, enquanto que na adsorção química se forma uma única camada molecular adsorvida (monocamada) (BARROS *et al.*, 2000).

Na adsorção há uma diminuição da energia livre superficial do sistema sendo, portanto, um processo espontâneo, onde ΔG é menor que zero ($\Delta G < 0$). No entanto, há uma diminuição do número de graus de liberdade do sistema, pois as moléculas do adsorvato só podem se deslocar sobre a superfície do adsorvente, ou seja, o ΔS é menor do que zero. Como $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, o ΔH será negativo, mostrando que a adsorção é também um processo exotérmico (RUTHVEN, 1984).

Vários tipos de adsorventes podem ser utilizados para o tratamento, tais como o carvão ativado, originados das mais diversas fontes como coco, bagaço de cana, espiga de milho, madeira, turfa, casca de arroz, macrófitas aquáticas (HINES & MADDOX, 1985; VEIT, 2006; PIETROBELLI *et al.*, 2009; MARTIN, 2008; ESPINOZA-QUIÑONES *et al.*, 2009a e b), entre outros. Neste trabalho, o carvão ativado comercial será utilizado para o processo de adsorção e será descrito no item a seguir.

2.2.2.1 Carvão ativado

Um dos adsorventes mais antigos empregados na indústria é o carvão ativado. Tal adsorvente é largamente utilizado nos tratamentos de água residencial e de efluentes industriais, além de servir como catalisador e suporte de catalisadores. Industrialmente, o carvão ativado possui um significativo interesse e é aplicado em diversos casos, como por exemplo, na adsorção de compostos orgânicos e no tratamento de poluentes atmosféricos, também na remoção de pesticidas e compostos orgânicos dissolvidos, e metais pesados (LEGROURI, *et. al.*, 2005).

Quase todos os compostos com alto teor de carbono podem ser transformados em carvão ativado, como por exemplo, ossos de animais, serragem, algas, turfa, casca de coco, casca de babaçu, diversas madeiras, caroço de frutas, carvões minerais, resíduos de petróleo, dentre outros. De acordo com Güerses *et al* (2005), a escolha do material depende da sua pureza, preço e potencial de ativação. A maioria dos materiais carbonáceos possui certo grau de porosidade natural, com área superficial variando entre 10 e 15 m²g⁻¹. A ativação da área superficial aumenta com a oxidação dos átomos de carbono, podendo apresentar área superficial após a ativação de 800 m²g⁻¹ (CLAUDINO, 2003).

O carvão ativado pode conter microporos (diâmetro menor que 20 Å), mesoporos (diâmetro entre 20 e 500 Å) e macroporos (diâmetro maior que 500 Å) em sua estrutura, mas a proporção relativa varia consideravelmente de acordo com o precursor e processo de fabricação utilizado (CLAUDINO, 2003).

Para se obter o carvão ativado, passa-se por duas etapas básicas: a carbonização pela pirólise da matéria precursora e a ativação propriamente dita. A ativação, processo subsequente a pirólise, consiste em submeter o material carbonizado a reações secundárias, visando o aumento da área superficial. É a etapa fundamental na qual é promovido o aumento da porosidade do carvão. Neste processo, obtém-se o controle das características básicas do material (distribuição de poros, área superficial específica, atividade química da superfície, resistência mecânica, etc.). Há dois tipos de processo de ativação utilizados: ativação física e química (CLAUDINO, 2003).

Na ativação física, o carvão é ativado mediante gasificação parcial por gás carbônico ou dióxido de carbono (CO_2) e/ou vapor de H_2O . Neste processo, o tamanho menor das moléculas de água em relação às de gás carbônico, ocorrendo um acesso mais fácil aos microporos e uma taxa de reação maior. Devido a isso, o vapor de água faz com que os microporos aumentem seu volume, conseqüentemente aumentando a área superficial do carvão.

Em relação à ativação química, o material a ser ativado é impregnado com substâncias químicas antes da pirólise, como o ácido fosfórico, hidróxido de potássio, cloreto de zinco, dentre outros, podendo alterar significativamente as características químicas do carvão produzido. Para o tratamento de águas, este processo é mais utilizado, devido a uma mudança na formação dos mesoporos e macroporos. O carvão ativado mais usado industrialmente devido a sua eficácia é ativado com cloreto de zinco (AZARGOHAR & DALAI, 2005), que favorece o craqueamento na fase líquida, trabalhando como um agente desidratante que conduz a uma maior aromatização do material durante a pirólise. É importante ressaltar que cada agente de ativação proporciona um determinado efeito na superfície do material durante a etapa de pirólise, sendo que o ácido fosfórico afeta a decomposição pela pirólise desidratando o material e favorecendo a hidrólise ácida (ROZADA, *et. al.*, 2005).

De uma maneira geral, a ativação física produz uma estrutura de poro tipo fenda bastante fina, tornando o carvão apropriado para o uso em processo de adsorção de gases; enquanto a ativação química gera carvões com poros grandes, sendo mais apropriados a aplicações de adsorção em fase líquida, segundo Fogler (1998).

Outro fator importante além da superfície física de um carvão ativado é a química da sua superfície (FIGURA 2.2). Em sua estrutura está quimicamente ligada uma quantidade apreciável de heteroátomos, como oxigênio e hidrogênio além de componentes

inorgânicos (cinzas). A matéria mineral (cinzas) do adsorvente tem um efeito deletério sobre o processo de adsorção, já que preferencialmente adsorve água devido a seu caráter hidrófilo, reduzindo a adsorção do adsorbato (CASTILLA, 2004). Na base da estrutura se encontram os átomos de carbonos insaturados com altas concentrações de pares de elétrons que exercem forte papel na quimissorção dos átomos de oxigênio, estes que representam forte influência na superfície química do carvão, sendo adsorvidos física ou quimicamente (FERNANDEZ, 2005).

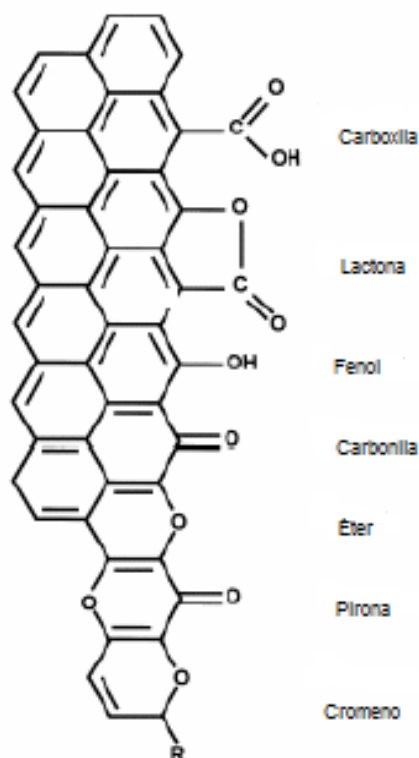


FIGURA 2. 2 - Grupos funcionais comumente encontrados na superfície do adsorvente de carvão

Existem na superfície do carvão ativado radicais ácidos e básicos. Os ácidos estão associados a superfícies com grandes quantidades de oxigênio e possuem a propriedade de troca de ânions, ao passo que, superfícies com baixas quantidades de oxigênio são responsáveis por características básicas e efetuam trocas de cátions (FERNANDES, 2005).

A superfície física e química do carvão ativado tem um papel importante neste processo neste processo de adsorção. A respeito da superfície física, o tamanho e estrutura dos poros (micro, meso e macroporos) influenciam na adsorção do íon metálico em solução, pois quanto menor o tamanho e poros dos grânulos, maior é a área superficial, conseqüentemente aumentando a área de adsorção. Em se tratando da estrutura química,

esta contém uma quantidade apreciável de heteroátomos, como o oxigênio e hidrogênio, além de componentes inorgânicos, como vistos anteriormente, conforme ilustrado na Figura 2.2. Radicais como os grupos carboxílicos (-COOH) se encontram em maior quantidade em comparação aos grupos hidroxil fenólicos (-OH). Este processo ocorre primeiramente nas paredes dos poros, sendo que os grupos carboxílicos favorecem a adsorção das espécies catiônicas, principalmente na faixa de pH ácida ($\text{pH} < 6$) (FERNANDES, 2005).

Os grupos funcionais podem afetar a capacidade de adsorção e podem ser modificados por tratamentos térmicos e químicos. As características químicas superficiais dos materiais carbonáceos, determinadas pela acidez ou pela basicidade, podem ser alteradas quando na fase líquida ou gasosa, por existir agentes oxidantes (JUNG *et. al.*, 2001).

2.3 Cromo

Metais de transição ou elementos de transições são definidos pela IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) como “um elemento cujo átomo possui um subnível *d* incompleto ou que possa a vir formar cátions com um subnível *d* incompleto” e são representados na tabela pelo bloco *d* (grupos III ao XII). Metais de transição do bloco *f* são considerados elementos de transição interna e são denominados lantanóides e actinóides (IUPAC, 1997).

As características físicas dos metais de transição são elevados ponto de fusão (temperatura superiores a $1.000\text{ }^{\circ}\text{C}$) e ebulição, sendo bons condutores de calor e eletricidade; formam ligas metálicas; os complexos formados apresentam paramagnetismo (quer dizer, são complexos coloridos); apresentam volume atômico baixo e elevada densidade. As propriedades químicas de um elemento dependem em grande parte de como estão situados os seus elétrons nos níveis de energia mais externos e, devido a isso, os metais de transição apresentam certa semelhança entre si, como por exemplo, estados de oxidações muito variados (-3 a +7) devido ao fato do número de elétrons nos subníveis *d* também variar; formam compostos de coordenação com diferentes índices de coordenação e, a maioria são eletropositivos para reagirem com ácidos inorgânicos (LEE, 1996).

O elemento químico cromo, com símbolo Cr, de número atômico 24, massa atômica $51,99\text{ g mol}^{-1}$, densidade $7,19\text{ g cm}^{-3}$, encontrado no grupo VI(B) da tabela periódica, com configuração eletrônica no estado fundamental ($[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$), a ser descrita

mais detalhadamente no item 2.3.1, com estrutura cúbica cristalina de corpo centrado e sua forma metálica com cor cinza. Não tem odor, constitui ligas metálicas muito duras e é muito resistente à corrosão.

Como muitos metais de transição, o Cr perde elétrons das camadas mais externas, fazendo com que os elétrons das camadas mais internas mudem ligeiramente de energia. Tal peculiaridade será analisada pela técnica de espectroscopia de raios X de alta resolução, que será abordada com maiores detalhes no capítulo 3.

O Cr apresenta uma ampla gama de estados de oxidação, que pode variar de Cr^+ até Cr^{6+} (LEE, 1996), apresentando-se, geralmente, em dois estados de oxidação: trivalente (Cr^{3+}) e hexavalente (Cr^{6+}), que aqui serão representados por Cr(III) e Cr(VI), respectivamente. Os estados de oxidação bivalente (Cr^{2+}) e tetravalente (Cr^{4+}) têm menos ocorrência, assim como os estados +1 e +5 (LEE, 1996).

O Cr (VI) é o segundo estado mais estável e é encontrado na forma de ânion. Ocorre naturalmente em minerais raros como, por exemplo, a crocoíta, ou cromato de chumbo (PbCrO_4), sendo estes encontrados com quantidades traços de cromo em gemas preciosas que dão a cor vermelha característica do rubi e o verde da esmeralda, serpentina e mica-cromo e, a cromita ($\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$), utilizada em material refratário (HURLBUT, 1971; PAPP & LIPIN 2001).

No entanto, sendo rara a ocorrência natural, os ânions de Cr (VI) são produzidos principalmente a partir de fontes antropogênicas (EPA,1984; BARCELOUX,1999; ALIMONTI *et. al.*, 2000; SHANKER *et. al.*, 2005; JOHNSON *et. al.*, 2006), como por exemplo, efluentes industriais de curtumes, galvanização, pintura, indústrias têxteis, etc (SHARMA, 2003).

Essas atividades antropogênicas liberam igualmente íons Cr(III) ou Cr(VI) e ambos se tornam inconvenientes (ATSDR, 2008), devido ao fato que, o Cr(III) ao ser liberado para o meio ambiente, pode se converter em Cr(VI), pelo processo de oxidação. O ânion de Cr(VI) é cerca de cem vezes mais tóxicos do que o cátion Cr(III), penetrando facilmente nas células animais, onde sofre redução para o Cr(III), causando danos ao sistema biológico e a saúde humana (MOHAN *et al.*, 2005; MOHAN & PITTMAN, 2006 e MOHAN *et al.*, 2006).

Os danos causados pela toxicidade do Cr(VI) são: irritação e ulceração do septo nasal; sensibilidade respiratória (asma). A ingestão de água contaminada com este ânion

Cr(VI) pode afetar funções renais e hepáticas. Em contato com a pele pode provocar queimaduras graves, interferência na cicatrização de cortes ou arranhões, o que pode levar à ulceração e dermatite crônica. Em contato com os olhos podem causar danos permanentes (ATSDR, 2008). Diante disso, a Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA) recomenda que a quantidade de Cr (VI) presente na água potável deve ser inferior a $0,001 \text{ mg L}^{-1}$.

Entretanto, o Cr(III) em quantidades traços é necessário na dieta dos mamíferos. O Cr(III) e a insulina estão ambos envolvidos na manutenção do nível adequado de glicose no sangue. Em casos de deficiência de Cr, a velocidade de remoção da glicose do sangue é a metade da velocidade normal. Alguns casos de diabetes podem decorrer de problemas no metabolismo do Cr (LEE, 1996).

2.3.1 Configuração eletrônica do cromo

No estado fundamental, o cromo metálico apresenta a seguinte configuração eletrônica: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ ou $([\text{Ar}] 3d^5 4s^1)$, onde os orbitais 3d possuem 5 elétrons desemparelhados (orbitais semipreenchidos estáveis) e, quando se liga quimicamente, ocorre compartilhamento dos elétrons nos orbitais 3d (LEE, 1996).

A estrutura das camadas K, L, M e N pode ser visto na Figura 2.3.

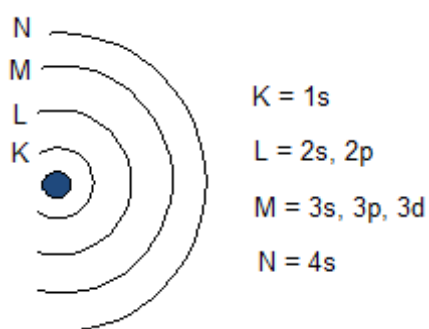


FIGURA 2.3 - Estrutura eletrônica do átomo de cromo.

Para o cromo metálico, na camada K ou nível 1, se encontra o subnível 1s com 2 elétrons no máximo. Na camada L ou nível 2 há dois subníveis: 2s e 2p, com 2 e 6 elétrons respectivamente. Na camada M ou nível 3, existe os subníveis 3s, 3p e 3d, com 2, 6 e 1 elétrons respectivamente e, finalmente, a camada N ou nível 4, com o subnível 4s com apenas 1 elétron.

Quando esses orbitais do cromo metálico se tornam moleculares e alteram a energia de ligação, temos os seguintes valores para a energia de ligação (TABELA 2.1).

TABELA 2.1 - Energias de ligação eletrônica, em elétron volts, para o Cr em sua forma natural.

	K	L ₁ 2s	L ₂ 2p _{1/2}	L ₃ 2p _{3/2}	M ₁ 3s	M ₂ 3p _{1/2}	M ₃ 3p _{3/2}
24 Cr	5989	696,0	583,8	574,1	74,1	42,2	42,2

Fonte: X-Ray Data Booklet
THOMPSON, A., (2009).

TABELA 2.2 - Energias de raios X das linhas de emissão para o Cr em elétron volts.

Elemento	K α_1	K α_2	K β_1	L α_1	L α_2	L β_1
24 Cr	5.414,72	5.405,509	5.946,71	572,8	572,8	582,8

Fonte: X-Ray Data Booklet
THOMPSON, A., (2009).

2.3.2 Tipos de compostos formados e coordenação

Como muitos metais de transição, o cromo apresenta uma ampla gama de estados de oxidação (I a VI) e também de geometria de coordenação em seus compostos (cúbica, octaédrica e tetraédrica) (PANTELOURIS, *et al.*, 2004).

Um efeito da geometria de coordenação sobre a estrutura fina na região da borda K dos compostos de metais de transição que tem sido frequentemente observado é a “linha branca” dos compostos coordenados tetraedricamente de metais de transição.

Isso ocorre porque os orbitais t_2 envolvidos são derivados do nível 3d, também, em parte, possuem um caráter p-orbital, que também transforma em simetria tetraédrica (PANTELOURIS, *et al.*, 2004). O número de coordenação (número de ligantes) aumenta com a diminuição do estado de oxidação do cromo.

Este efeito comum é geralmente atribuído ao tamanho dos íons metálicos, uma vez que diminui o raio iônico com o estado de oxidação crescente e, portanto, menos espaço disponível para os átomos vizinhos (PANTELOURIS, *et al.*, 2004).

Para uma geometria tetraédrica, encontra-se o cromo no estado de oxidação IV, V e VI e a coordenação octaédrica ocorre com o cromo no estado de oxidação III e também IV. O número de coordenação aumenta com a diminuição do estado de oxidação. Este efeito comum é geralmente atribuído ao tamanho dos íons metálicos, uma vez que diminui o raio

iônico com o estado de oxidação crescente e, portanto, menos espaço disponível para os átomos vizinhos (FIGURA 2.4).

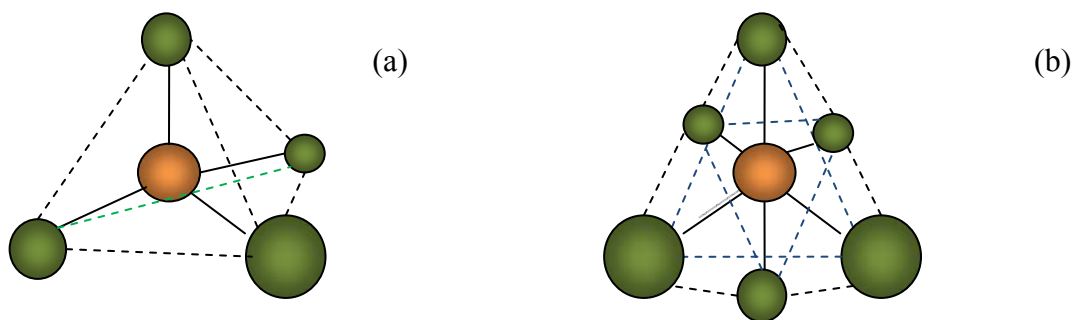


FIGURA 2. 4 - Formas geométricas comumente encontradas nos compostos de Cromo (a) tetraédrica e (b) octaédrica, onde a esfera central em cor laranja refere-se ao íon de Cr e as esferas vizinhas na cor verde referem-se aos ligantes.

De acordo com Pantelouris *et al* (2004), um comportamento de mudança para uma energia mais elevada com o aumento da eletronegatividade dos átomos vizinhos é explicado, pelo menos parcialmente a verificação empírica de que a posição da borda e linhas de absorção corresponde ao deslocamento da energia mais elevada, não somente com o aumento da valência do átomo de absorção, mas também com o aumento da eletronegatividade dos átomos vizinhos mais próximos. Isto enfatiza ainda a importância de escolher cuidadosamente as substâncias de referência, e deve ter em consideração a geometria de coordenação, bem como a eletronegatividade dos vizinhos mais próximos.

2.3.3 Solubilidade e formas químicas

São considerados estáveis quando subsiste à temperatura ambiente, não são oxidados pelo ar, nem hidrolisados por vapor d'água e também não sofre reação de decomposição a temperatura normal (LEE, 1996).

Os metais presentes em solução como íons livres são mais espontaneamente adsorvidos dos efluentes do que sob a forma de complexos. Os complexos precipitam mais facilmente dificultando a adsorção. Assim, o conhecimento das interações metal-ligante é de essencial importância para o estudo de sua remoção. A disposição de um ligante formar um complexo metálico é determinada principalmente por sua atividade na solução. A atividade depende de vários parâmetros como a concentração, temperatura, força iônica, acidez e potencial da solução (SILVA, 2001). Assim, a solubilidade de compostos de cromo varia não apenas com o estado de oxidação, mas também com estes parâmetros.

Compostos de íons Cr(III), com exceção do acetato, hexa-dicloreto, nitrato e outros sais, geralmente são insolúveis em água, dificultando assim a sua remoção quando presentes em soluções. No entanto, em águas naturais onde haja uma baixa concentração de materiais redutores, compostos de íons Cr(VI) são mais estáveis (EPA, 1984; LOYLAUX-LAWNICZAK *et. al.*, 2001). A concentração e toxicidade dos íons cromo em solução e sua mobilidade em ecossistemas aquáticos depende do estado de oxidação desse metal (ESPINOZA-QUIÑONES, *et. al.*, 2009a).

A remoção de metais pesados de efluentes líquidos ocorre principalmente por troca iônica. No caso de plantas aquáticas, o radical orgânico responsável é o grupo carboxila (MARTIN, 2008).

No meio natural, esse sítio encontra-se ocupado por cátions que existem em maior concentração no ambiente, como H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} . Porém, quando em contato com íons como Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+}/Cr^{6+} , existe uma tendência química em ocorrer a substituição dos metais alcalinos e alcalinos terrosos pelos metais de transição (SCHNEIDER & RUBIO, 1999; SCHNEIDER *et al.*, 2001)

2.3.4 Processos de redução e oxidação

O Cr (III) tem baixa toxicidade e é imóvel sob pH moderadamente alcalino ou ligeiramente ácido. Ao contrário, o Cr (VI) é relativamente móvel no ambiente e altamente tóxico (JUNYAPOON & WEERAPONG, 2006), tornando os processos de remoção, tanto in natura e/ou em tratamentos, relevantes.

Devido ao efeito do pH ácido no ambiente, a forma tóxica do cromo é favorecida tornando-se disponível no meio ambiente, ou seja, a oxidação do Cr (III) para Cr (VI) é beneficiada.

Processos de redução do Cr(VI) através de alguns mecanismos, como por exemplo, troca aniônica e adsorção e/ou absorção (itens 2.2.1 e 2.2.2) podem ser utilizados para diminuir a concentração destes íons no meio e conseqüentemente minimizar os danos. Em tratamentos *in natura*, macrófitas aquáticas tem sido utilizado demonstrando um grande potencial para adsorver e remover, reduzindo o Cr(VI) em (III) dentro de seus tecidos (LYTLE *et al.*, 1998; SILVA, 2001; MOHAN *et al.*, 2005; KURNIAWAN *et al.*, 2006; MOHAN *et al.*, 2006; MOHAN & PITTMAN, 2006; MARTIN, 2008; ESPINOZA QUIÑONES *et al.*, 2009a; ESPINOZA QUIÑONES *et al.*, 2009b; MOHAN &

GANGHIMATHI, 2009; PIETROBELLI *et al.*, 2009; RUOTOLO & GUBULIN, 2009; MÓDENES *et al.*, 2010).

2.3.5 Especificação Química do Cromo

Para a especificação química do Cr, métodos analíticos são empregados para a determinação do estado de oxidação (III) ou (VI) presentes em solução. As técnicas utilizadas na determinação das concentrações das espécies de cromo, em níveis de traços, são: a) espectrometria de absorção molecular (EAM) (LYNCH *et al.*, 1984; SHOFSTAHL *et al.*, 1989; MILACIC *et al.*, 1992; ABNT, 1996, WALSH *et al.*, 1996; JUNG *et al.*, 1997), b) espectrometria de absorção atômica com chama (AAS) (SPERLING *et al.*, 1992; BEINROHR *et al.*, 1996; DEMIRATA *et al.*, 1996; JIMENÉZ *et al.*, 1996), c) espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ETAAS) (BERGMANN *et al.*, 1979; PAVEL *et al.*, 1985; JOHNSON, 1990, SPERLING *et al.*, 1992; BECEIRO-GONZÁLEZ *et al.*, 1993; MANZOORI *et al.*, 1995; MANZOORI *et al.*, 1996), d) espectrometria de emissão com plasma indutivamente acoplado (ICP-AES) (POSTA *et al.*, 1996), e) quimiluminescência (GAMMELGAARD *et al.*, 1997), f) fluorimetria (KABASAKALIS, 1993), g) voltametria (BOUSSEMART *et al.*, 1992), h) espectrometria de massa (MS) (STEWART *et al.*, 1996), i) espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) (ZOOORB *et al.*, 1995; TOMLINSON *et al.*, 1996; PANTSAR-KALLIO *et al.*, 1996).

O método utilizado neste trabalho é o de especificação para a determinação do Cr(III), que se baseia na formação de um complexo extremamente estável de Cr(III) com ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) (DEN BOEF *et al.*, 1960; COSTA *et al.*, 1999; GÓMEZ *et al.*, 2006) através da espectrofotometria UV- Vis. Devido à diminuição da solubilidade do íon Cr(III) com o aumento do pH, principalmente acima de 5 (FENDOR, 1995; SULE & INGLE, 1996), a faixa de pH ideal para a formação do complexo Cr-EDTA foi estabelecida entre 2,5 e 4,0 (GÓMEZ *et al.*, 2006, ESPINOZA-QUIÑONES *et al.*, 2010) ou pH 4,75 (COSTA *et al.*, 1999). Comprimentos de onda encontrados para a medida da absorbância máxima do complexo Cr-EDTA foram de 540 nm (GÓMEZ *et al.*, 2006), 542 nm (COSTA *et al.*, 1999) ou 545 nm (DEN BOEF *et al.*, 1960). Estudos de interferência revelaram que 2g L⁻¹ de cada um dos seguintes elementos: alumínio, bário, bismuto, cádmio, cálcio, chumbo, estrôncio, lantânio, manganês, mercúrio, molibdênio, tungstênio, titânio, urânio, vanádio e zinco e 0,5 g L⁻¹ de cada um dos elementos: cobre, cobalto,

níquel e ferro não causaram interferência no sinal de absorvância de $0,1 \text{ g L}^{-1}$ de Cr(III) (COSTA *et al.*, 1999). Os metais alcalinos e alcalinos terrosos e os ânions mais comuns, tais como cloreto, nitrato, acetato e sulfato também não causaram interferência na medida de absorvância do complexo Cr (III)-EDTA (DEN BOEF *et al.*, 1960).

O método colorimétrico mais usado para a determinação de cromo total e Cr(VI) é baseado na reação do Cr(VI) com difenilcarbazida (DPC) (SULE & INGLE, 1996). A reação ocorre na faixa de pH entre 1,6 a 2,2, e a absorvância do complexo vermelho-violeta formado é medida em 540 nm (CLESCERI *et al.*, 1998). O Cr(III) não reage com DPC (PFLAUM & HOWICK, 1956). Recomenda-se que o reagente DPC seja adicionado antes da acidificação (MILACIC *et al.*, 1992), para evitar que as espécies de Cr(III) sejam solubilizadas e liberadas de complexos ou de partículas coloidais e também, evitar a redução do Cr(VI) pelos compostos orgânicos presentes na amostra (SULE & INGLE, 1996). A parte orgânica também pode ser previamente extraída com clorofórmio (MULAUDZI *et al.*, 2002). Concentrações da ordem de 200 mg L^{-1} de molibdenio (Mo) ou mercúrio (Hg) podem ser toleradas e, o vanádio (V), não causa problemas se estiver numa concentração até 10 vezes superior à concentração de cromo. Ferro (Fe) acima de 1 mg L^{-1} produz uma coloração amarela, que não deve causar maiores problemas quando a medida espectrofotométrica for realizada no comprimento de onda adequado. Quantidades interferentes de Mo, Fe, Cu e V podem ser removidas com extração dos quelatos em clorofórmio (CLESCERI *et al.*, 1998). A desvantagem deste método é que complexos de Cr(III) interferem na determinação de Cr(VI) por esse procedimento e a difenilcarbazida também desempenha um papel fundamental no tratamento químico da amostra, devido a adição de ácidos, geralmente de um oxidante, podendo transformar Cr(III) para Cr(VI), mascarando assim os resultados (WALSH *et al.*, 1996).

A determinação de baixas concentrações de cromo em diferentes tipos de matrizes ambientais é complexa e há muitos problemas analíticos que devem ser superados para se obter resultados confiáveis. A maioria das concentrações de cromo em água, alimentos e outras amostras biológicas são muito próximos aos limites de detecção dos métodos convencionais de análise de absorção atômica (APHA, 1992), por isso esses métodos devem ser otimizados de forma a aumentar sensibilidade das técnicas analíticas tradicionais (BERNDT & SCHALDACH, 1989, SPERLING *et al.*, 1992, BRUHN *et al.*, 1995). No entanto, aumento da sensibilidade leva ao aumento da dificuldade analítica para melhores resultados. Entre as fontes mais comuns de erro na análise de elementos traço

considerando que a contaminação da fase de coleta e tratamento químico, bem como perdas de analito em alguma fase do processo analítico, sem controle de erros sistemáticos na medida final (por exemplo, interferências espectrais ou de matriz), avaliação inadequada da amostra "branco" e, o mais comum, a falta de materiais de referência certificados para validar a metodologia analítica utilizada (DE GREGORI *et al.*, 1992).

CAPÍTULO 3 - ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X

Atualmente a espectroscopia de emissão de raios X tem permitido a recuperação de informações das propriedades físicas e químicas das estruturas atômicas e moleculares, sem introduzir alterações sobre os resultados, como por exemplo, pode ser visto em diversos estudos sobre a aplicação de técnicas de especiação química com plantas na redução de cromo hexavalente (LYTLE *et al.*, 1998).

Entretanto, esses procedimentos, que geralmente precisam destruir a amostra (ataque químico), não garantem a preservação do estado de oxidação original, pois podem alterar o estado de oxidação pela influência do pH, sendo portanto necessário contornar este problema analítico. No entanto, um método analítico de caráter não invasivo e não destrutivo, ou seja, sem abertura de amostra, se faz necessário: a espectroscopia de emissão de raios X.

A espectroscopia de raios X tem sido amplamente utilizada em análises elementares, mediante as técnicas ED-XRF, WD-XRF, TXRF, etc., como por exemplo, o uso da difração de raios X para estudo da estrutura eletrônica de materiais. Contudo, a análise espectrométrica, com o intuito de desvendar a estrutura e composição elementar de novos materiais ou de interesse tecnológico, demanda a utilização de feixes de raios X primários muito intensos de modo a diminuir o tempo de análise.

Comumente, nos primórdios de tais análises tubo de raios X tem sido utilizado como fonte primária de raios X, porém resultando em medidas longas e demoradas. Tal empecilho experimental tem sido contornado com advento da radiação Síncroton que é emitida quando elétrons confinados de altíssima energia são conduzidos em trajetórias circulares por campos magnéticos muito intensos.

A radiação Síncroton fornece uma ampla gama de comprimentos de onda que vai de radiação UV até raios X, e com altíssimo brilho ou fluxo de fótons de milhares de ordens superior ao obtido com tubo de raios X. Este avanço tecnológico tem produzido enorme qualidade aos dados experimentais que tem contribuído para um melhor entendimento da estrutura de nano materiais ou de sistemas orgânicos ou inorgânicos muito complexos.

Entre as técnicas que tem se beneficiado com este tipo de radiação temos as técnicas SAX e a espectroscopia $K\beta$ que tem permitido desvendar os processos que ocorrem ao redor das moléculas e sólidos. Os experimentos de absorção de raios X abrangem, principalmente, o estudo das estruturas moleculares, enquanto os experimentos de emissão de raios X são utilizados para o estudo das estruturas eletrônicas (TIRAO *et. al.*, 2006).

As técnicas analíticas comumente empregadas na determinação qualitativa e quantitativa (ED-XRF e TXRF) de elementos possuem baixo poder de resolução (isto é, não se consegue distinguir duas linhas espectrais muito próximas, como nas transições $K\beta$: $K\beta_{1,3}$; $K\beta_{2,5}$, etc), pois estas técnicas utilizam detectores de estado sólido (Si ou Ge) que possuem duas funções básicas: converter a energia dos raios X absorvidos (via processos foto-elétricos) pelo cristal em carga elétrica proporcional à energia depositada e registrar o número de pulsos elétricos em contagens de raios X através de um analisador multicanal.

A coleta de carga no detector segue uma distribuição binomial, cujo valor médio corresponde à energia real do fóton absorvido e sua dispersão cria um aumento da largura natural da energia do fóton.

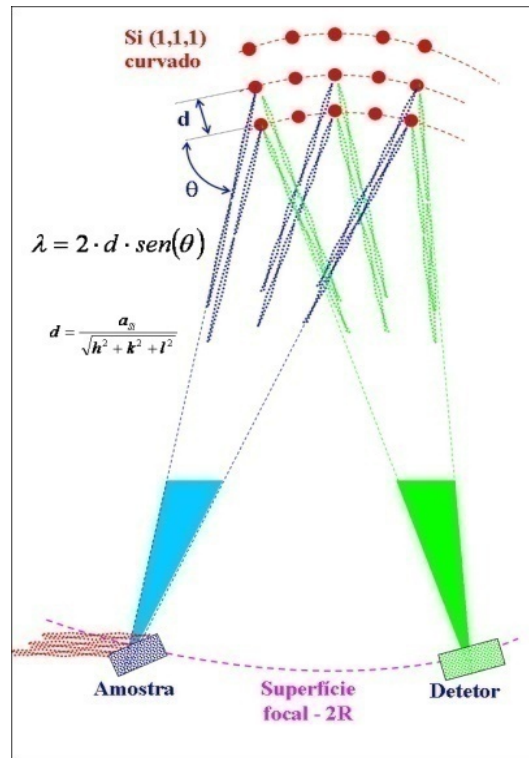
O aumento na largura espectral introduz um inconveniente experimental: as linhas espectrais de energias muito próximas não são bem resolvidas, ou seja, aparentemente não há como diferenciar a presença real de uma ou várias linhas espectrais.

Assim, todas as transições do tipo $K\beta$ são apresentadas com um único pico cuja largura é da ordem de 100-200 eV, bem maior que a separação em energia das linhas por exemplo $K\beta_{1,3}$ e $K\beta_{2,5}$ que é da ordem de dezenas de eV.

É por esse inconveniente: pobre resolução em energia dos detectores Si(Li) ou HP-Ge que se faz necessário trabalhar com um detector de Si, simplesmente como contador, enquanto que a resolução em energia se faria com a inclusão de um sistema óptico baseado na Lei de Bragg, que possa resolver as linhas espectrais dentro de uma mesma família: $K\alpha$ ou $K\beta$.

Para ângulos de incidência dos raios X, relativo à superfície do analisador, muito próximos de 90° , a resolução do analisador se torna ótima, permitindo identificar e quantificar facilmente essas linhas espectrais, $K\alpha$ e $K\beta$, do metal de transição analisado, no caso, o cromo, com diferença em energia muito próximas daquelas dada pela resolução do

instrumental. O esquema do cristal analisador, detector de Si, obedecendo a lei de Bragg, pode ser visualizado na FIGURA 3.1.



Fonte: Espinoza-Quiñones (2007)

FIGURA 3. 1 - Cristal analisador curvado que discrimina a energia pela Lei de Bragg.

Diferenciando a equação da Lei de Bragg (Equação 3.1) e a relação energia do fóton e seu comprimento de onda (Equação 3.2), pode-se relacionar a dispersão de energia (ΔE) com a dispersão de comprimento de onda ($\Delta \lambda$) que por sua vez é relacionado com a dispersão do ângulo de difração ($\Delta \theta$), como apresentado na Equação 3.3.

$$2d \sin(\theta) = n\lambda \Rightarrow 2d \cos(\theta) d\theta = n d\lambda \Rightarrow d\lambda = \left[\frac{2d}{n} \right] \cos(\theta) d\theta = \cot(\theta) d\theta \quad (3.1)$$

$$E = \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow dE = - \left[\frac{hc}{\lambda} \right] \frac{d\lambda}{\lambda} \Rightarrow \frac{dE}{E} = - \frac{d\lambda}{\lambda} \quad (3.2)$$

$$\left| \frac{dE}{E} \right| = \left| \frac{d\lambda}{\lambda} \right| = \cot(\theta) \cdot d\theta \quad (3.3)$$

No processo de difração de raios X por um cristal, a energia média dos fótons selecionados pelo analisador depende do ângulo de incidência dos raios X bem como da separação interplanar dos átomos do cristal (d). Numa determinada posição do analisador

(θ), o conjunto de fótons selecionados possui certa dispersão de energia (ΔE) que tende a ser mínima quando o ângulo de incidência se torna quase 90° ; isto é, $\cos(\theta) \rightarrow 0$. O poder de resolução do cristal SBA (spherical bent analyzer) é incrementado sustantivamente quando o espectrômetro de raios X $K\beta$ opera sob a condição de retro-espalhamento no cristal SBA (veja a Figura 3.1).

Assim, operando o espectrômetro na condição de retro-difração de Bragg, os experimentos de espectroscopia de emissão $K\beta$ possuirão alta resolução em energia ($\Delta E \sim eV$). Além disto, para incrementar a estatística dos espectros de emissão é necessário empregar feixes monocromáticos de altíssimo fluxo de fótons, como os encontrados em fontes de radiação sincrotron. Por tanto, está técnica nos permitirão investigar os raios X $K\beta$ emitidos em transições eletrônicas que sofrem influência do estado de oxidação e da vizinhança química, tais como em metais de transição cujo orbital de valência seja o 3d o qual participa da ligação química ou é afetado pela perda de elétrons durante sua oxidação (GLATZEL & BERGMANN, 2005).

3.1 Absorção e Emissão de Raios X

Quando um feixe de raios X incide em um determinado material, várias formas de interação acontecem fazendo com que o feixe emergente tenha uma intensidade menor que a do feixe incidente devido a absorção da radiação pelo material via espalhamentos elásticas (processo Rayleigh) e inelásticas (efeito Compton e Foto-elétrico).

A respeito dos espalhamentos Rayleigh e Compton, este fenômeno de espalhamento de raios X não são importantes em espectroscopia, pois é responsável pela intensidade da radiação de fundo, denominada “background”, tornando-se esse efeito inconveniente que deve ser excluído quando será feita a redução dos dados (limpeza do espectro).

Em particular, estamos interessados em direcionar nossa atenção ao processo da absorção completa da radiação incidente (efeito foto-elétrico), ejetando-se um elétron da camada interna e criando, portanto uma vacância que vai propiciar o re-arranjo eletrônico; isto é, transições radiativas (emissão de raios X) ou transições não radiativas (emissão de elétrons Auger).

Na espectroscopia de emissão de raios X estamos visando registrar o número de fótons emitidos bem como a energia da transição fluorescente.

3.1.1 Seção de Choque de Absorção

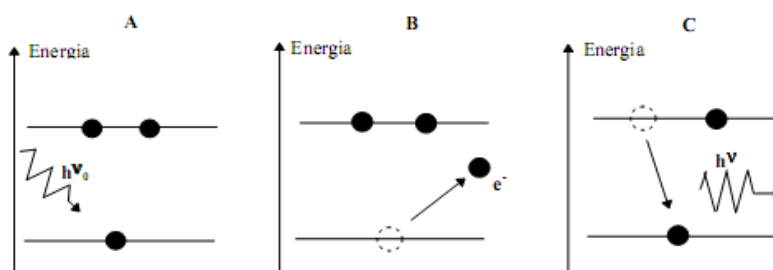
Como descrito no item anterior, 3.1, a absorção da radiação pela matéria ocorre devido a interações entre a radiação incidente e os átomos do material. Os fenômenos físicos relacionados com a absorção dos raios X pelos átomos do material são basicamente: efeito fotoelétrico, espalhamento Compton e Rayleigh. No intervalo de energia dos raios X, a absorção fotoelétrica é de duas a três ordens de grandeza mais intensa que o espalhamento.

O efeito fotoelétrico ocorre quando a energia dos fótons do feixe incidente é totalmente absorvida por um elétron de uma camada interna de um determinado átomo do material e sua forma e dependência é relacionada com a energia da radiação incidente e o número atômico do elemento químico de interesse, como descrita pela Equação 3.2.

$$\sigma_f^K(E, Z) = 4\sqrt{2} \frac{Z^5}{137^4} \left[\frac{m_e c^2}{E} \right]^{7/2} \cdot \frac{8}{3} \pi \cdot r_0^2 \quad (3.4)$$

Sendo σ a seção de choque de ionização para a camada K, m_e massa do elétron, Z o número atômico; r o raio do elétron, c a velocidade da luz e E a energia do fóton incidente.

Este elétron (fotoelétron) abandona o átomo com uma determinada energia cinética deixando uma vacância em seu lugar. Elétrons de órbitas mais externas decaem e ocupam esta vacância ocasionando a emissão de fótons de fluorescência (Figura 3.2).



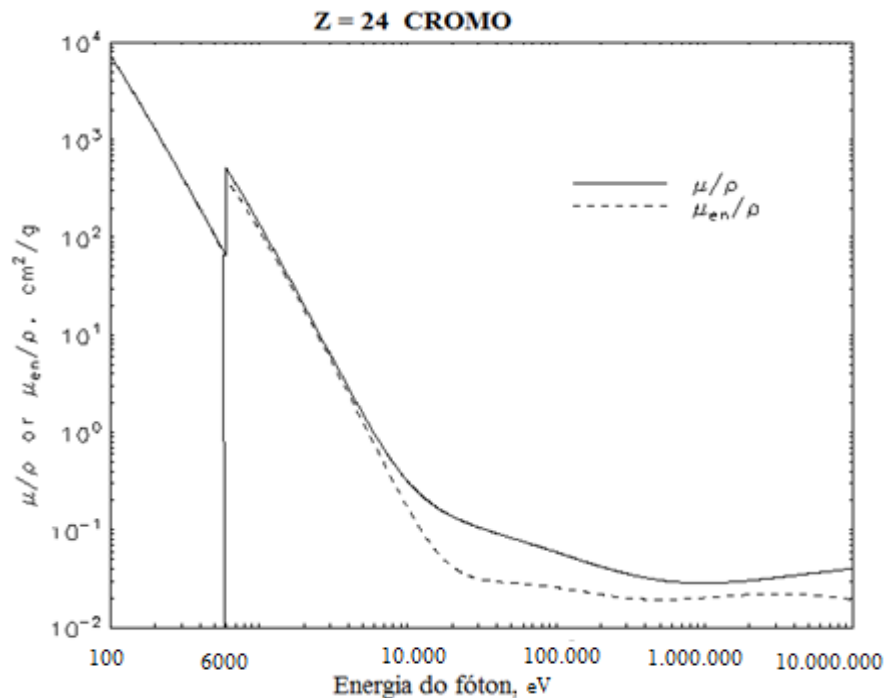
Fonte: ADAPATADO (TASCH & DAMIANI, 2000).

FIGURA 3. 2 - Mecanismo do processo de absorção foto-elétrica.

Na Figura (3.2 A), o fóton incidente muito energético irá promover a excitação do átomo; na Figura (3.2 B) após a absorção do fóton incidente um elétron preferencialmente da camada mais interna é ejetado e é criada uma vacância (átomo excitado) e na Figura

(3.2 C) na procura do retorno ao estado fundamental pelo átomo excitado podem ocorrer transições radiativas ou processos de emissão de raios X característicos cujas energias dependem dos estados eletrônicos envolvidos.

A energia necessária para que ocorra a emissão de fotoelétrons de camadas internas do átomo é conhecida como potencial de absorção. A probabilidade de um elétron ser ejetado é dada pelo coeficiente de absorção por massa (μ_m). A Figura 3.3 mostra o coeficiente de absorção por massa versus a energia dos raios X para o elemento cromo. A borda de absorção é a descontinuidade da função, dada em energia, observada a 6000 eV para o átomo de Cromo (Figura 3.3), que separa a ejeção principal de elétrons da camada K (1s) do metal de transição cromo. O aumento da energia resulta num processo com menor seção de choque (que é a probabilidade que ocorra esse processo nessa energia).



Fonte: <http://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/tab3.html>

FIGURA 3. 3 - Coeficiente de absorção de massa versus energia dos raios-X para o átomo de cromo.

3.1.2 Processos de emissão radioativa e não-radiativa

Vacâncias na camada K dos átomos são criadas quando irradiados com fótons de raios X com energia um pouco maior que 6000 eV, ou seja, o átomo se encontra num estado excitado comparado ao seu estado fundamental, que obriga ao átomo a promover alterações na sua distribuição de elétrons; isto é, elétrons de outras camadas (L, M, N, etc.)

devem preencher essa vacância, sendo uma transição de um estado menos negativo para um ainda mais negativo.

A transição pode ocorrer com a emissão de raios X (processo fluorescente) ou de elétrons Auger (processo não radiativo). A energia do fóton emitido é a diferença de energia entre os estados eletrônicos (por exemplo, K e L). Essa energia depende da energia dos estados eletrônicos participantes da transição cuja energia depende do número atômico, ou seja, do elemento químico. Além de se atribuir uma energia específica ao fóton emitido, ele deve transportar uma quantidade mínima de momentum angular. O processo fluorescente é exemplificado na Figura 3.4:

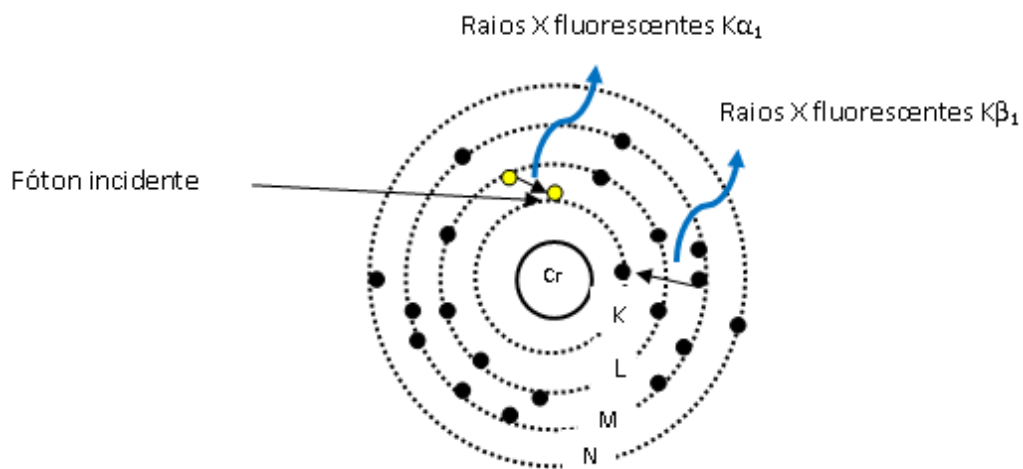


FIGURA 3.4 - Esquema simplificado do processo fluorescente, ou seja, emissão de raios X.

O processo conhecido como transição não radiativa, efeito Auger, é quando um átomo é excitado pela ejeção de elétrons de suas camadas internas, ocorrendo um rearranjo dos elétrons no átomo para que a vacância deixada seja preenchida por um elétron de uma camada mais externa desse mesmo átomo (FIGURA 3.5).

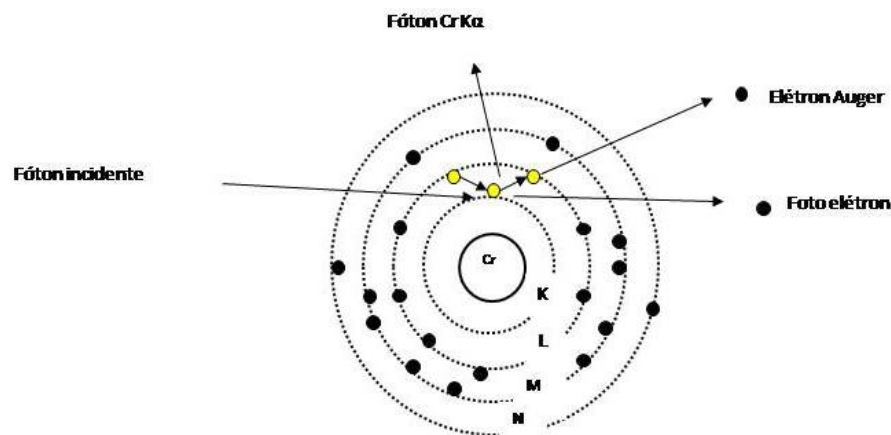


FIGURA 3.5 - Esquema simplificado do Efeito Auger, ou seja, efeito não radiativo.

O efeito Auger é mais comum em elementos com baixo número atômico ($Z < 20$) porque os elétrons estão mais fracamente presos e os fótons característicos são mais facilmente absorvidos. Uma das conseqüências do efeito Auger é que as linhas espectrais de uma dada série não são tão intensas como prevista pelo número de vacâncias criadas no orbital associado. A emissão de fótons de fluorescência e elétrons Auger são processos de decaimento concorrentes, onde a probabilidade de produção de elétrons Auger se incrementa quando a diferença de energia entre os estados das camadas diminui e a predominância de um ou outro depende basicamente do número atômico do elemento analisado na amostra. A emissão de elétrons Auger é a principal limitação na sensibilidade de experimentos com elementos com baixo número atômico.

3.2 Emissões de Raios X característicos

Uma abordagem direta para investigar a estrutura eletrônica dos íons de metais de transição em diferentes ambientes químicos usando emissão de raios X característicos é uma técnica bem conhecida (GLATZEL & BERGMANN, 2005). A espectroscopia de absorção da camada K dos metais de transição, com energia da borda de absorção na faixa de 4000 a 10000 eV, tem sido empregada para a caracterização de materiais ou ligas metálicas. Como todo processo físico, algumas grandezas físicas devem ser conservadas, entre elas a energia e o momentum angular. No caso de uma transição radiativa do tipo fluorescente, o raios X emitido devem ter uma energia igual à diferença energética dos estados eletrônicos envolvidos, além de transportar pelo menos uma unidade de momento angular o que implica no surgimento de regras de transição: somente estados eletrônicos que diferam numa unidade de momento angular contribuirão na emissão de um fóton de raios X. Caso contrário a transição eletrônica seria fisicamente proibida, dadas as características de um fóton de raios X: transportar energia e momentum.

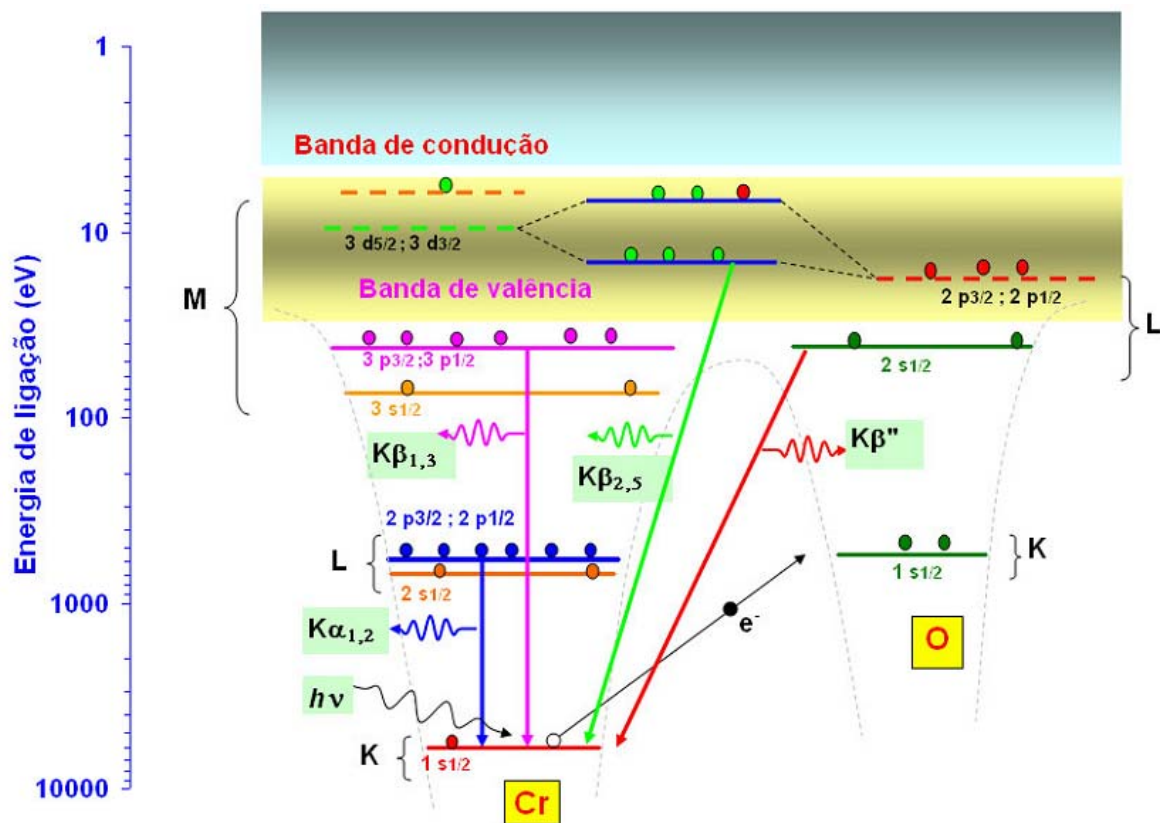
3.2.1 Regras de Transição (ou Seleção)

As regras de seleção para as transições eletrônicas induzidas, por interação com um fóton, coloca uma série de obstáculos no estudo das camadas dos metais de transição do grupo 3d. Quando o átomo é excitado, deixando-o com energia acima do seu estado fundamental, causa a ejeção do elétron mais interno, criando a vacância. (GLATZEL & BERGMANN, 2005).

A radiação característica surge quando há um rearranjo dos elétrons nos orbitais de um elemento metálico sempre que, um ou mais elétrons internos são ejetados no processo de excitação do átomo. Existe um grande número de possibilidade de transições eletrônicas, especialmente quando se consideram os vários estados eletrônicos que cada átomo possa ter.

Porém, essas transições devem obedecer às regras de seleção. Para que um fóton de raios X seja emitido durante a transição eletrônica, há a necessidade de resguardar que o fóton carregue tanto energia e momento angular (pelo menos uma unidade: transição dipolar), sendo que as transições eletrônicas devem obedecer a certas regras de seleção, tal como: $\Delta n \geq 1$, $\Delta l = \pm 1$ e $\Delta J = 0$ ou 1 , onde n é o número quântico principal, l é número quântico orbital e J é o vetor soma dos números quânticos angular e spin.

Várias linhas espectrais são produzidas pelas diferentes transições eletrônicas. Por exemplo, quando um elétron da camada K é ejetado, um elétron de uma camada mais externa (L, M, N,...) poderá vir a ocupar essa vacância produzindo uma série de linhas de emissão de raios-X denominadas $K\alpha$ e $K\beta$ (FIGURA 3.6).



Fonte: Espinoza-Quiñones (2007).

FIGURA 3.6 - Linhas espectrais $K\alpha_{1,2}$ e $K\beta_{1,3}$ bem como as linhas satélites $K\beta$ em compostos de cromo.

Se esse elétron for proveniente da camada L, que consiste de três níveis de energia (I, II, e III), ele só poderá vir dos níveis II ou III (respeitando as regras de seleção) produzindo as linhas espectrais $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$, que são as transições mais internas. Essas linhas espectrais têm origem nas transições $2p_{3/2} \rightarrow 1s_{1/2}$ ou $2p_{1/2} \rightarrow 1s_{1/2}$, porém não podendo ocorrer a transição do tipo $2s_{1/2} \rightarrow 1s_{1/2}$.

A excitação de tais elementos de transição pela ejeção de elétrons da camada 1s provoca transições eletrônicas das camadas 2p, 3p e 3d à camada 1s, com emissão de raios-X fluorescentes característicos, cujas energias são dependentes do número atômico do metal.

Quando se tem átomos de cromo com determinado estado de oxidação, significa que há perda de elétrons periféricos ou de valência alterando a distribuição da carga do átomo, mudando ligeiramente, portanto o poço de potencial onde se encontram os elétrons, e afetando ligeiramente os estados eletrônicos, principalmente os externos (perto da banda de valência ou condução).

Além disso, as energias dos níveis eletrônicos do metal sofrem modificações pela presença do ligante, resultando em algumas transições eletrônicas com emissão de raios-X cuja energia é deslocada ligeiramente e cujo valor deslocado vai depender do estado de oxidação do metal e também de seu ligante.

A dupla de linhas espectral $K\beta_{1,3}$ corresponde às transições $3p_{3/2} \rightarrow 1s_{1/2}$ ou $3p_{1/2} \rightarrow 1s_{1/2}$, e são chamadas de linhas $K\beta$ principais. A dupla de linhas espectrais $K\beta_{2,5}$, entretanto, resulta de transições dos orbitais 3d e/ou 4p do metal para a camada $1s_{1/2}$.

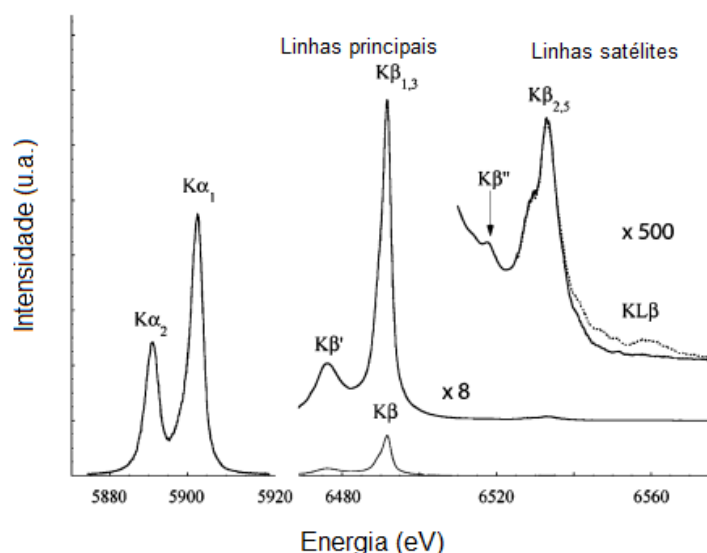
A linha espectral $K\beta''$ é originada da transição 2p ou 3p do ligante para o estado $1s_{1/2}$ do metal. Neste último caso, a regra de seleção não se aplica, pois são transições de estados eletrônicos de átomos diferentes.

Como estas linhas espectrais $K\beta$ possuem energias que são sensíveis ao estado de oxidação que se encontra o metal e o tipo de ligante químico, há de se esperar pequenos deslocamentos em energia devido a estados de oxidação diferente, podendo ser usadas para identificar ou inferir o possível estado de oxidação (TIRAO *et. al.*, 2004a).

3.2.2 Características físicas das emissões $K\alpha$ e $K\beta$

Linhas de emissão típicas para o composto MnO da camada K: $K\alpha_1$, $K\alpha_2$, $K\beta_{1,3}$, $K\beta'$, $K\beta_{2,5}$ e $K\beta''$ são mostradas na Figura 3.7. As transições do tipo $3p \rightarrow 1s$, que formam a

linha $K\beta_{1,3}$, são aproximadamente oito vezes menores e as transições das linhas satélites ($K\beta_{2,5}$ e $K\beta''$) dos níveis mais altos para o nível $1s$ são 50-100 vezes menores em relação às linhas $K\alpha$, e são denominadas linhas espectrais de emissão fluorescente $K\beta$ (GLATZEL & BERGMANN, 2005).



Fonte: ADAPTADO (GLATZEL & BERGMANN, 2005).

FIGURA 3.7 - Linhas de emissão da camada K no composto MnO. Os fatores de ampliação para o espectro $K\beta$ principal e satélites são mostrados.

As famílias de linhas agrupadas como $K\alpha$ e $K\beta$ podem ser resolvidas (separadas em energia) por detectores do tipo Si(Li) ou HP-Ge (em espectros típicos de ED-XRF ou SR-TXRF), e que não mostram sensibilidade aparente à estrutura fina (as linhas que compõem o grupo $K\beta$, por exemplo), ou seja, pobre resolução (150 eV) para diferenciarem as linhas $K\beta_{1,3}$ e $K\beta_{2,5}$ (poucas dezenas de eV).

A relação da intensidade $I(K\beta)/I(K\alpha)$ tem sido utilizada para determinar a ocupação por elétrons em metais de transição 3d. As diferenças são, no entanto, pequenas e um processo rigoroso de ajuste é requerido com a finalidade de obter números confiáveis para a relação $I(K\beta)/I(K\alpha)$ (GLATZEL & BERGMANN, 2005).

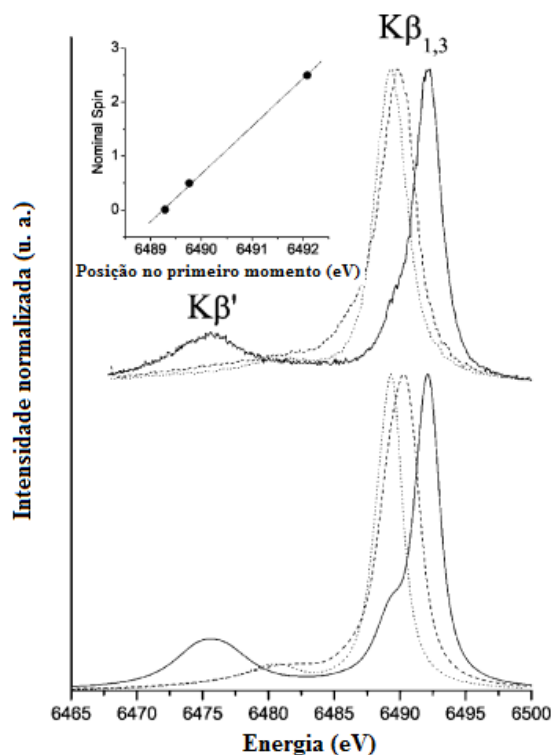
Com a finalidade de separar as características espectrais obtidas dentro dos grupos de linhas $K\alpha$ e $K\beta$ e detectar alterações dessas formas espectrais causadas pelo ambiente químico em que se encontra o íon, é necessário um poder de resolução da ordem de $E/\Delta E > 5000$, e que é somente possível ser obtido através de um espectrômetro baseado na óptica de Bragg (GLATZEL & BERGMANN, 2005).

3.2.3 Sensibilidade química das linhas fluorescentes $K\alpha$ e $K\beta$.

Quando os espectros de emissão $K\alpha$ e $K\beta$ de um metal de transição 3d, tal como o Cr, , verifica-se que as linhas espectrais características do metal revelam sensibilidade quanto ao deslocamento em energia, de poucos eV, relativo ao metal sem oxidação. Nas linhas principais $K\alpha$ e $K\beta$, mudanças espectrais em função entorno químico surgem predominantemente a partir da interação de troca entre o spin do elétron da camada de valência e a vacância, como por exemplo, o número de elétrons efetivo 3d desemparelhados do metal (GLATZEL & BERGMANN, 2005).

Transições da camada de valência para a camada 1s são linhas de fluorescência quimicamente sensíveis, sendo que o caráter da camada de valência sofre mudanças na presença de diferentes espécies químicas. Em termos de orbitais atômicos, a intensidade espectral é principalmente esperada para metais de transição, sendo que as transições do tipo $3d \rightarrow 1s$ também contribuem (GLATZEL & BERGMANN, 2005).

As mudanças espectrais para as linhas $K\alpha$ são menos pronunciadas que as linhas $K\beta$. Em energia mais elevada, o pico $K\beta_{1,3}$ é bem pronunciado e com alta intensidade, sendo ligeiramente assimétrico e apresentando um pequeno “ombro” (FIGURA 3.8).

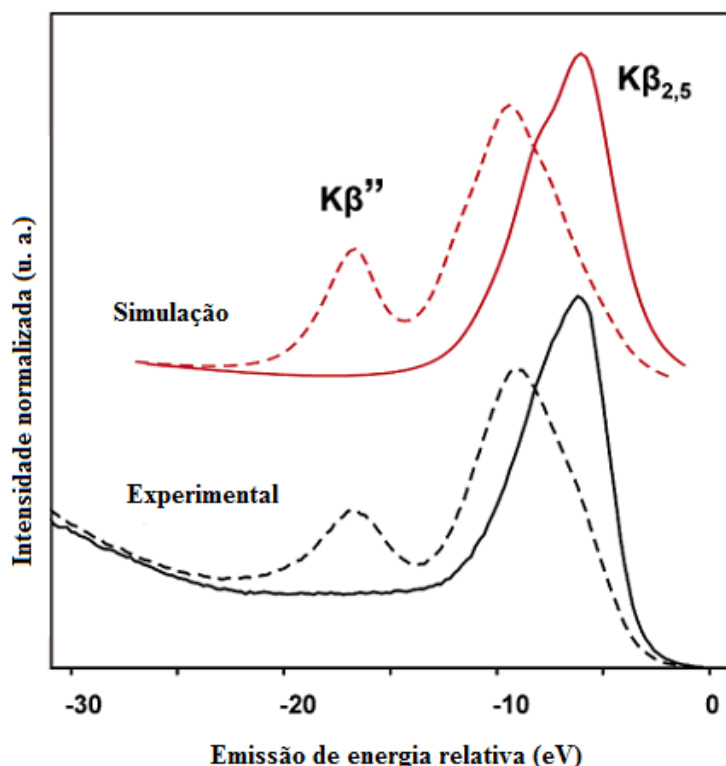


Fonte: (GLATZEL & BERGMANN, 2005).

FIGURA 3.8 - Linhas fluorescentes $K\beta$ em compostos de Fe_2O_3 (linha sólida), $K_3Fe(CN)_6$ (linha tracejada), $K_4Fe(CN)_6$ (linha pontilhada).

Este ombro surge a partir de uma perturbação no spin do elétron da camada de valência do íon metálico em relação à transição do tipo $3p \rightarrow 1s$ de um elétron e, um segundo elétron da camada 3d responde a essa situação, alterando a sua orientação em relação ao estado do spin (GLATZEL & BERGMANN, 2005). Por exemplo, a linha espectral $K\beta'$ no composto de Fe_2O_3 se encontra em energias mais baixas devido à interação de troca nos orbitais 3p e 3d. Também pode ser atribuído a excitações ou processo de transferência de carga. Em átomos livres, a espectroscopia de foto-emissão mostra que as interações intra-atômicas, a forma espectral $K\beta$ tem predominância (GLATZEL & BERGMANN, 2005).

A região das linhas satélites $K\beta$ é dividida em picos $K\beta''$ ou “*cross-over*” em baixa fluorescência ou maior ligação de energia e, o pico $K\beta_{2,5}$ (FIGURA 3.9) que tem estrutura diretamente abaixo do nível de Fermi (GLATZEL & BERGMANN, 2005). As características espectrais e a informação química que podem ser obtidas através dos espectros identificando o ligante são de que, o pico $K\beta''$ nos complexos de metais de transição, tem sido atribuído a transição do nível 2s do ligante ao orbital 1s do metal.



Fonte: (SAFANOV *et al.*, 2006).

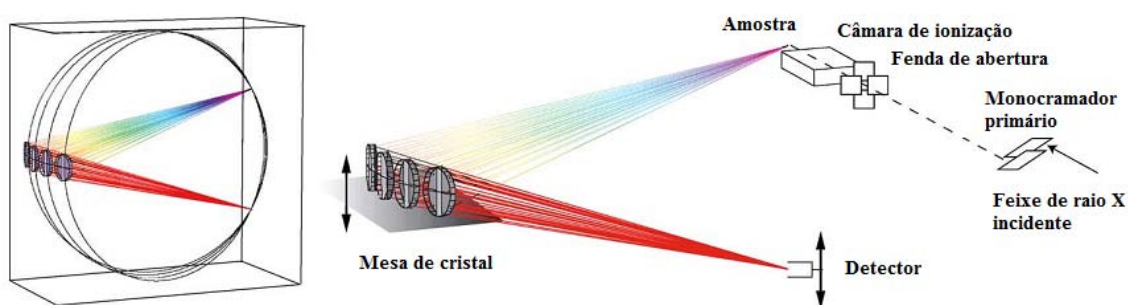
FIGURA 3.9 - Simulação teórica (curvas vermelhas) e espectro experimental (curvas pretas) das linhas satélites $K\beta$ do cromo (Cr_3C_2 linha sólida) e Cr_3C_2 (linha tracejada).

O deslocamento relativo entre o pico $K\beta''$ e a energia de fluorescência dessa transição para os diferentes ligantes correspondem principalmente às mudanças na energia do nível 2s da espécie atômica. Portanto, os picos $K\beta''$ aparecem abaixo dos picos $K\beta_{2,5}$, que indica a energia do nível de Fermi, e são deslocados pela aproximação do nível 2s do ligante. Além disso, há uma forte dependência do pico $K\beta''$ em relação à intensidade e a distância do metal ao ligante (GLATZEL & BERGMANN, 2005).

De acordo com os dados da literatura (SAFONOV *et al.*, 2006), o espectro obtido para o Cr_3C_2 tem um pico $K\beta''$ bem claro, sendo isso uma característica devido à mistura do orbital 2s do carbono com o orbital p do cromo. Para o cromo metálico, o pico $K\beta''$ não é pronunciado devido às baixas energias dos seus orbitais 3p e, a linha $K\beta_{2,5}$ tem energia mais elevada, considerando seus orbitais 3d, sendo que a maior contribuição vem das transições dos orbitais d dos átomos vizinhos.

3.3 Espectrômetros de emissão $K\beta$

O componente central de um espectrômetro de emissão é um cristal de Bragg, que analisa o espectro de fluorescência da amostra e a reflete em um detector de fótons (GLATZEL & BERGMANN, 2005). Um cristal duplo de Si esférico do tipo Johan é arranjado no centro do círculo de Rowland em conexão com um detector (FIGURA 3.10).



Fonte: ADAPTADO (GLATZEL & BERGMANN, 2005)

FIGURA 3.10 - Esquema simplificado de uma configuração do anel de armazenamento (*beamline*). As setas indicam o movimento dos componentes quando um espectro de emissão de raios X é realizado. A inserção mostra a orientação no círculo de Rowland para quatro cristais analisadores.

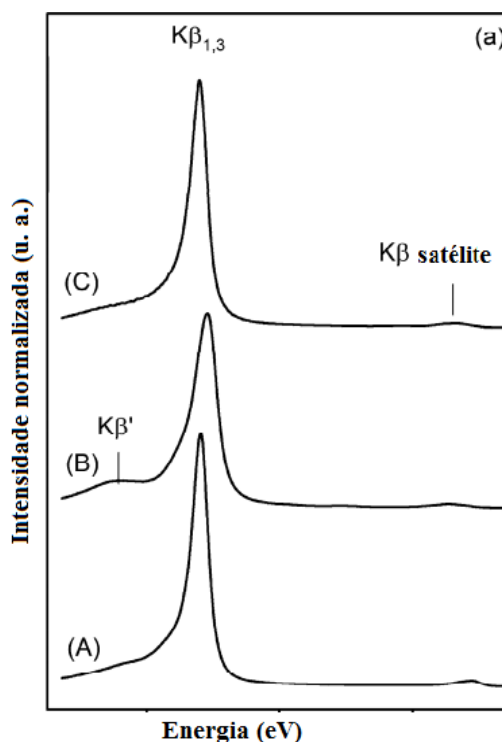
O ponto de origem do experimento de captura das linhas $K\beta$ corresponde ao ponto de feixe de raios X incidentes na amostra. Este feixe de raios X pode ser produzido com

um tubo de raios X ou elétrons, em um anel de armazenamento de elétrons que gera radiação síncrotron.

Esses experimentos realizados com radiação síncrotron têm a vantagem de ter raios X de alta intensidade sendo completamente incidentes e polarizados (GLATZEL & BERGMANN, 2005). Um monocromador é usado para selecionar os raios X incidentes e, um analisador, indica a energia do espectro de emissão de fluorescência. Essa energia de raios X incidente tem boa resolução, possibilitando a combinação de absorção convencional e espectroscopia de emissão, assim como é feito em espectroscopia EXAFS e RIXS (GLATZEL & BERGMANN, 2005).

3.3.1 Exemplos de estudos espectrométricos com cromo

Vários estudos a cerca dos metais de transição tem nos mostrado que os resultados obtidos experimentalmente utilizando a espectroscopia de emissão de raios X de alta resolução para as linhas espectrais $K\beta$, estão em concordância com os valores encontrados na literatura (HARADA, *et al.*, 2002; KURMAEV, *et al.*, 2002; JONNARD, *et al.*, 2004;; GLATZEL & BERGMANN, 2005; SAFONOV, *et al.*, 2006 e EECKHOUT *et al.*, 2008), como pode ser notado na Figura 3.11.



Fonte: (EECKHOUT *et al.*, 2008)

FIGURA 3. 11 - Linhas fluorescentes $K\beta$ para o cromo metálico (A), Cr_2O_3 (B) e CrP (C).

A posição em energia, a intensidade e a largura do pico principal máxima $K\beta_{1,3}$ para todas as amostras foram determinadas num primeiro momento. A posição e a intensidade dos picos $K\beta_{1,3}$ para todos os compostos, com exceção para o composto Cr_2O_3 , são muito próximos.

Os resultados experimentais foram semelhantes ao teórico e o valor do centro de gravidade do multipletto foram iguais para os três compostos (TABELA 3.1)(EECKHOUT *et al.*, 2008).

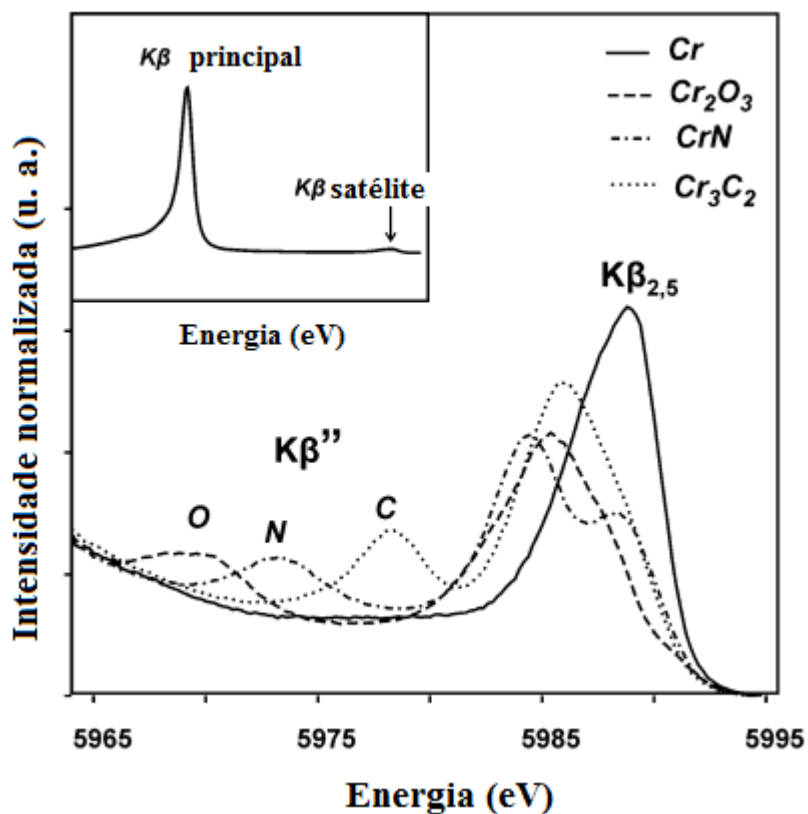
TABELA 3.1 - Análise das linhas principais $K\beta$ para diferentes compostos de cromo.

Amostra	Posição em energia do pico $K\beta_{1,3}$ (eV)	Intensidade normalizada (u.a.)	Largura do pico $K\beta_{1,3}$ (eV)	Posição em energia do pico $K\beta'$ (eV)
Cr	5947,4	11,3	2,8	
CrB	5947,2	10,4	3,2	
Cr_3C	5946,9	10,5	3,2	
Cr_7C	5947,1	10,8	3,0	
$Cr_{23}C_6$	5947,2	10,7	3,1	
rN	5947,4	9,7	4,0	
Cr_2O	5948,2	8,6	4,6	5935,1
CrSi	5947,3	11,5	2,5	
CrP	5947,2	11,0	2,9	
$FeCr_2O_4$	5948,1	9,2	4,3	5935,1
$K_2Cr_2O_7$	5947,2	10,0	2,9	
TOR167	5947,1	10,8	3,0	

Fonte: (EECKHOUT *et al.*, 2008).

Como podemos observar na Figura 3.12, os deslocamentos relativos dos picos $K\beta'$ em energia, corresponde principalmente à mudança na ligação no nível 2s das espécies atômicas. Podem ser observados que, a forma dos espectros e a posição em energia do pico $K\beta'$ para os compostos Cr_2O_3 , CrN e Cr_3C_2 que dependem do ambiente químico e do

estado de oxidação do metal, podendo ser usado como uma impressão digital (EECKHOUT *et al.*, 2008).



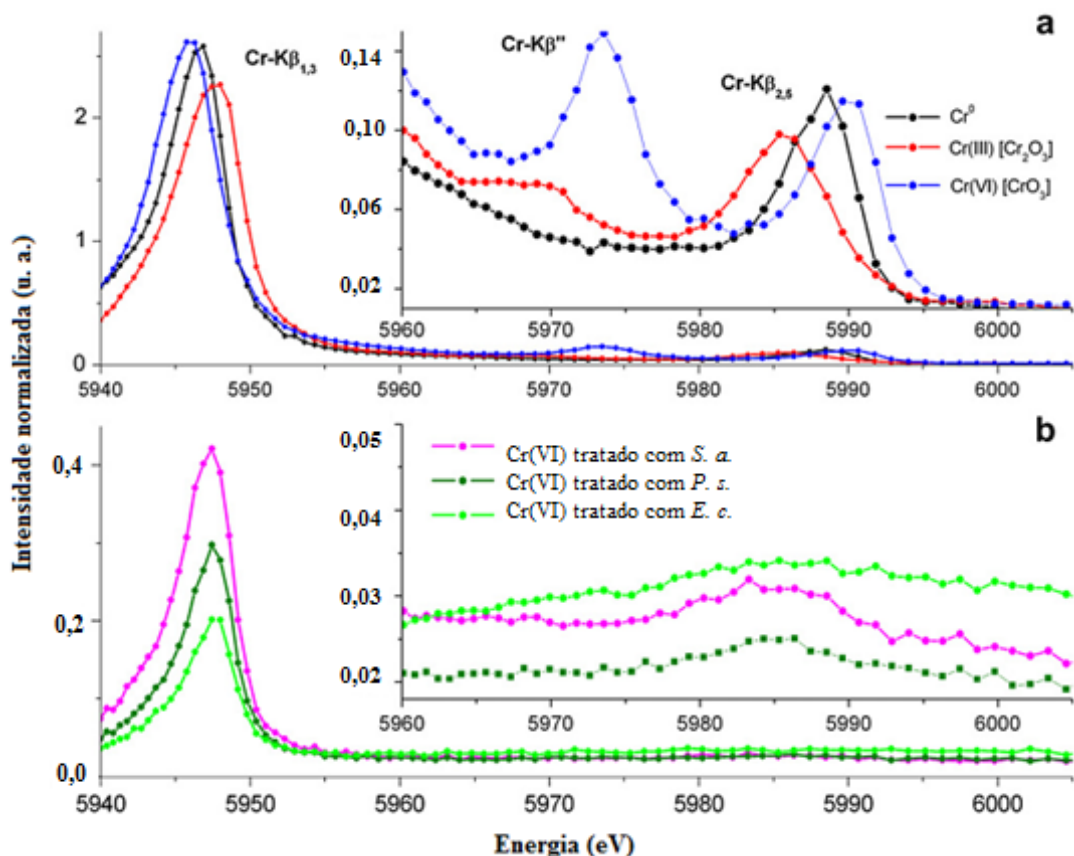
Fonte: (SAFANOV *et al.*, 2006).

FIGURA 3. 12 - As posições dos ligantes oxigênio, nitrogênio e carbono nos compostos de Cr, Cr_2O_3 , CrN e Cr_3C_2 , são indicadas por O, N e C, respectivamente. A linha principal do $K\beta$ do cromo é mostrada na inserção.

3.3.2 Mudanças do estado de oxidação do Cr(VI) em plantas aquáticas vivas.

Em um estudo realizado por Martin (2008) sobre redução de Cr(VI) usando três espécies de macrófitas aquáticas vivas pelo processo de biossorção, as linhas espectrais do Cr-K β - que envolvem transições das camadas de valência - foram analisadas pela técnica de fluorescência de raios X de alta resolução.

As macrófitas aquáticas *Salvinia auriculata*, *Pistia stratiotes* e *Eichhornia crassipes*, foram cultivadas em uma solução hidropônica com concentrações de cromo toleráveis para a planta num período de 27 dias, para posterior análise de suas raízes, devidamente preparadas para este procedimento. Materiais de referência (Cr, Cr_2O_3 e CrO_3) também foram preparados e obtidos seus espectros medidos pela mesma técnica, onde os resultados obtidos estão apresentados na figura a seguir (FIGURA 3.13):



Fonte: ESPINOZA QUIÑONES *et al.*, 2009.

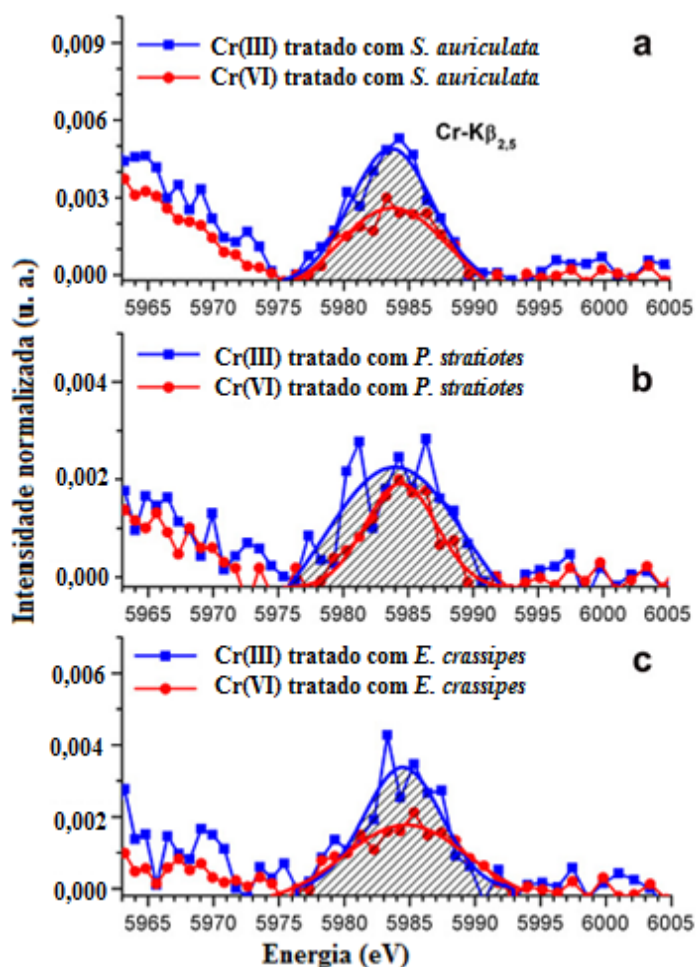
FIGURA 3.13 - Espectros K β do Cromo em diferentes estados de oxidação e obtidos em compostos de Cromo e alguns biosorventes vivos. (a) Linhas espectrais do Cr metálico e compostos de Cr₂O₃ e CrO₃, (b) Linhas espectrais do Cr-K β encontrado nas raízes das macrófitas aquáticas *S. auriculata*, *P. stratiotes* e *E. crassipes* cultivadas em solução hidropônica dopado com Cr (VI).

Na parte superior da figura, linhas em preto, vermelho e azul correspondem a cromo metálico, Cr (III) e Cr (VI), respectivamente. Na parte inferior, as linhas pontilhadas em magenta e linhas verdes claras e escuras correspondem a *S. auriculata*, *P. stratiotes* e *E. crassipes* tratados com Cr (VI) respectivamente.

O espectro acima é composto por um pico principal (K $\beta_{1,3}$) que corresponde às transições não resolvidas dos orbitais 3p_{1/2} e 3p_{3/2} para o orbital 1s. Este pico principal para o Cr(III) se encontra na posição em energia em 5.947,06 eV e, para o Cr (VI) este valor é um pouco menor, 5.945,59 eV e, para o Cr metálico, em 5.946,71 eV, mostrando uma leve dependência em relação ao estado de oxidação. Na inserção da Figura 3.13 (a), os picos do Cr-K β'' e Cr-K $\beta_{2,5}$ são mostrados, mostrando que, nessa região, o deslocamento e os efeitos do ambiente químico são mais evidentes. Com base nessas linhas espectrais, o estado de oxidação do Cr foi investigado para as macrófitas aquáticas tratadas com Cr(VI) (FIGURA 3.13 (b)). Para os espectros dessas macrófitas, os picos do Cr-K β'' e Cr-K $\beta_{2,5}$ são discretos

e sobrepostos em um fundo atribuído a um espalhamento inelástico de raios X da parte orgânica da biomassa, sugerindo neste caso, a redução do Cr(VI) para outros estados de oxidação do Cr menos tóxicos (ESPINOZA QUIÑONES *et al.*, 2009b).

Todos os espectros de Cr-K $\beta_{2,5}$ foram comparados em energia e intensidade com o material de referência, sendo similares para as espécies de macrófitas aquáticas tratadas com Cr(III) e com Cr(VI) (FIGURA 3.14), evidenciando experimentalmente o processo de redução de Cr(VI) pelo processo de bioabsorção por essas plantas (ESPINOZA-QUIÑONES *et al.*, 2009a).



Fonte: ESPINOZA QUIÑONES *et al.*, 2009.

FIGURA 3.14 - Comparação entre as linhas espectrais do Cr-K $\beta_{2,5}$ para as plantas tratadas com Cr (III) (linha azul quadriculada) e Cr (VI) (linha vermelha pontilhada): (a) de *S. auriculata*, (b) *P. stratiotes* e (c) *E. crassipes*. Linhas vermelhas e azuis correspondem ao ajuste Gaussiano.

A espectroscopia de emissão de raios X de alta energia nos possibilita investigar tais processos de redução, fornecendo informações precisas e confiáveis, tornando-se assim uma valiosa ferramenta de pesquisas.

CAPÍTULO 4 - MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo será apresentada a descrição dos tipos de materiais e as soluções de íons metálicos empregados na realização dos experimentos de adsorção. A seguir os equipamentos ou instrumentais serão descritos de forma clara para uma melhor compreensão das técnicas analíticas empregadas. Alguns testes experimentais de especiação de Cr(III) e da cinética de adsorção para os íons Cr(III) e Cr(VI) serão apresentados, além de experimentos de adsorção propriamente dito, usando carvão ativado e resina catiônica. Os detalhes da preparação de amostras e da realização das medidas espectrométricas serão apresentadas na sequência.

4.1 Materiais e Reagentes químicos

Para o estudo da redução do cromo (VI) à (III) durante o processo de adsorção, dois tipos de materiais foram testados: o carvão ativado granulado comercial (CAG) e a resina catiônica Amberlite® IR 120 na forma de íons cátions Na^+ , produzida pela companhia Rohm e Hass. Para os experimentos de adsorção foram utilizadas soluções de íons de Cromo trivalente e hexavalente. Foram utilizados padrões de referência de cromo para a análise espectrométrica de raios X.

4.1.1 Soluções sintéticas de íons Cr(III) e Cr(VI)

As soluções de Cr(III) e Cr(VI) foram preparadas a partir de $(\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ (1,0670 gramas) e CrO_3 (0,1332 gramas) (MERCK *pro analysis*) respectivamente, com o intuito de obter $8,0 \text{ mequiv L}^{-1}$ de Cr(III) (140 mg L^{-1}) ou de Cr(VI) (70 mg L^{-1}).

As medidas foram colocadas em balões volumétricos individuais e dissolvidas com a adição de um (1) litro de água deionizada. Para evitar possíveis precipitações, o pH das soluções foi ajustado em 3,5, adicionando pequenas alíquotas de hidróxido de sódio (NaOH) 1 M e ácido clorídrico (HCl) 1 M.

A partir de uma solução padrão de Cromo (MERCK) de 1000 mg L^{-1} de cromo, foram feitas diluições em concentrações diferentes, variando de $0,1$ a 15 mg L^{-1} , que

posteriormente foram utilizadas na construção da curva de calibração do espectrômetro de Absorção Atômica por chama (AAS).

4.1.2 Padrões de referência de Cr(III), Cr(IV) e Cr(VI)

Para a espectroscopia de emissão de raios X de alta resolução, uma folha de cromo metálico puro, padrões de cromo trivalente (Cr_2O_3 , MERCK) e hexavalente (CrO_3 , MERCK), foram utilizados como material de referência. O composto de cromo tetravalente (CrO_4) foi gentilmente fornecido pelos nossos colaboradores da Universidad Nacional de Córdoba, Argentina.

4.2 Dados operacionais

4.2.1 Medidas da concentração de cromo total

A concentração de cromo total em solução medidas por AAS foram realizadas em um espectrômetro com chama de ar/acetileno oxidante e lâmpada de cátodo oco, recoberta com cromo (Analítica, modelo AA932-GBC). As leituras de absorvância foram feitas no comprimento de onda de 357,9 nm em todas as amostras aquosas que continham cromo. Uma subtração prévia à leitura foi feita, usando uma solução em branco (água deionizada) utilizada na preparação dos padrões e amostras.

4.2.2 Medidas de Cr(III)

Para obter a concentração de Cr(III) nas soluções que continham inicialmente Cr(VI), foi feita a absorvância do Cr(III) nestas soluções, utilizando o espectrômetro UV-Vis (Shimadzu, modelo UV – 1601 PC), no comprimento de onda de 540 nm. Para se ter uma relação entre a absorvância e a concentração de Cr(III) na solução, foi construída uma curva de calibração com soluções de concentração conhecida do elemento em análise, Cr(III), que variou de 100 a 1000 mg L^{-1} .

4.2.3 Obtenção dos espectros $K\beta$

Para se obter espectros de emissão $K\beta$ se fez necessário utilizar: a) feixes de raios X monocromáticos, com energia perto da borda de absorção do cromo para potencializar o

processo de ejeção de elétrons da camada K; b) uma análise da radiação Cr-K β emitida pela amostra, em intervalos de varredura menores que a separação energética das linhas espectrais de interesse; c) uma focalização de toda a radiação no detector. A seguir são apresentados os detalhes experimentais pertinentes às medidas da radiação Cr-K β emitida pela amostra.

4.2.3.1 Feixe de Raios X Monocromáticos

Os experimentos de espectroscopia de raios X espalhados inelasticamente por um processo fluorescente na amostra foram realizados na câmara à vácuo (XRD1). A fonte de raios X foi extraída do ímã D12 de 1,67 T do anel de confinamento de 1,37 GeV do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (Campinas, BR).

O feixe de raios X da luz síncrotron foi monocromatizado por meio de um monocromador de cristal duplo de Si (111), em montagem não dispersiva, com energia selecionada em 6000 eV, acima da borda de absorção da camada K do cromo (5989 eV). O primeiro cristal é planar e foi montado sobre um bloco de cobre resfriado com água com o intuito de remover a carga térmica. O segundo cristal foi cilíndricamente curvado com o intuito de focalizar o feixe monocromático sobre a amostra. O tamanho horizontal do feixe focalizado na amostra era de aproximadamente 2,5 mm.

4.2.3.2 Geometria do Espectrômetro de emissão de raios X

A análise em energia dos fótons de raios X espalhados pela amostra foi realizada por meio de um espectrômetro que consiste de um cristal analisador operando em quase retro difração, num arranjo do tipo Johann.

Um arranjo côncavo de uma rede de difração, denominado círculo de Rowland, foi utilizado na realização de experimento de espectroscopia de difração. No processo de selecionar um determinado comprimento de onda através da lei de Bragg, fez-se necessário minimizar os efeitos de perda de resolução e de intensidade do feixe monocromático.

A geometria de Rowland serviu como um meio de capturar uma enorme porção do ângulo sólido sem perda de resolução em energia. Este círculo identificou as corretas posições da fonte do feixe espalhado (amostra) e do detector da radiação difratada.

4.2.3.3 Sistema analisador esfericamente curvado (SBA)

Para se obter a melhor focalização de uma radiação, foi utilizado um arranjo esférico composto de um grande número de cristais monocromadores plano, cuja distância focal era igual ao dobro do raio do círculo de Rowland.

O analisador consistia de um arranjo de pequenos monos cristais de Si (111), colocados sobre uma superfície esférica com raio de curvatura de 421 mm. O diâmetro do círculo de Rowland correspondia ao raio de curvatura do analisador. A grande área efetiva do analisador (8,5 cm de diâmetro) permitiu coletar radiação espalhada num ângulo sólido de até 32 msr. O analisador operou na reflexão dos planos (333) do silício e estava posicionado no ângulo de Bragg de 89,2°. Dessa forma, analisou-se a radiação de 5932,6 eV (TIRAO *et. al.*, 2004).

4.3 Testes Experimentais

4.3.1 Especificação do Cromo (III)

Para estimar a quantidade de Cr(III) existente nas soluções que inicialmente continham somente Cr(VI), foi utilizado o método colorimétrico usando EDTA para complexar Cr(III).

O íon Cr(VI), que tem caráter aniônico em solução, pode sofrer redução para Cr(III), que tem caráter catiônico, devido ao efeito do pH ácido. A especificação do Cr(III) foi realizada, dentro da sensibilidade do método colorimétrico, para averiguar o quanto havia de Cr(III) complexado com EDTA.

Para a formação do complexo Cr(III)-EDTA, que tem coloração violeta, foram pesados 5,0001 g de EDTA e adicionado a 50 mL de uma solução de Cr(III), preparada a partir da solução padrão (8,0 mequiv L⁻¹). Essa mistura foi levada à fervura durante 5 minutos, para a formação do complexo.

Em seguida, foram pipetadas alíquotas de soluções contendo íons de Cr(III) para o preparo de soluções com concentrações de 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7 e 0,8 g L⁻¹, tratadas com EDTA. Com esses dados, construiu-se a curva de calibração para a determinação da concentração de cromo na solução usando o espectrômetro UV-VIS e posteriormente determinou-se a concentração do Cr(III) complexado com EDTA na

solução. Para as soluções contendo Cr(VI), o procedimento foi repetido nas mesmas condições para a determinação da possível concentração residual existente de Cr(III), originado pela redução do Cr(VI).

4.3.2 Testes Cinéticos

Testes cinéticos foram utilizados para investigar a velocidade do processo de adsorção dos íons do Cr(III) e Cr(VI) em solução pelo carvão ativado e resina de troca catiônica e, para isso, foram realizados experimentos de adsorção em batelada, utilizando 0,25 g de material adsorvente (carvão ativado ou resina catiônica) e adicionados à 50 mL da solução armazenada dos íons de Cr(III) ou Cr(VI), em erlenmeyer de 125 mL, sob agitação a 90 rpm em um shaker (agitador orbital, modelo CE – 400; CIENLAB), temperatura constante de 30 °C, durante tempos pré determinados de 5, 20 e 45 minutos e, 2, 6, 12, e 24 horas, sem correção de pH. O teste foi feito em duplicata.

Após cada experimento, a fase sólida (adsorvente) foi separada da solução utilizando um sistema de filtração a vácuo (bomba a vácuo, modelo Q. 355B1; QUIMIS), com membrana porosa (0,45 µm).

As fases líquidas e sólidas após os experimentos em batelada foram armazenadas para posteriores análises espectrométricas.

4.3.3 Experimentos de Adsorção no Equilíbrio

Depois de obter o tempo de equilíbrio, as massas dos adsorventes (carvão ativado ou resina catiônica) foram aferidos com o auxílio de uma balança analítica, variando a quantidade dos adsorventes em 0,07; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30; 0,35; 0,40; 0,45; 0,50; 0,60; 0,70; 0,80 a 0,90 gramas e colocados em Erlenmeyer de 125 mL, adicionado-se posteriormente 50 mL da solução de Cr(III) ou Cr(VI). Em seguida foram levados para agitação a temperatura de 30 °C e rotação orbital constante de 90 rpm em um shaker (modelo CE – 400; CIENLAB). Depois de decorrido o tempo de 24 horas para o carvão ativado e 2 horas para a resina catiônica, as soluções foram filtradas em uma bomba a vácuo (modelo Q. 355B1; QUIMIS), com membrana porosa (0,45 µm) para posterior medida da concentração de cromo na fase líquida por AAS.

4.4 Preparações de amostras para a espectroscopia de emissão $K\beta$

Para as amostras analisadas pela técnica de Espectroscopia de Raios X de Alta Resolução (HR-XRF), foram feitas 10 réplicas.

Cada réplica continha 0,25g dos adsorventes (carvão ativado ou resina catiônica) adicionados à 50 mL da solução contendo o íon metálico (adsorvato) de Cr(III) ou Cr(VI), em pH 3,5, em erlenmeyers de 125 mL. Em seguida, os erlenmeyers foram colocados em um shaker e mantidos sob agitação por 24 horas, a temperatura constante de 30°C. As amostras foram filtradas usando um sistema de filtração à vácuo.

A fase sólida das 10 réplicas foi seca a temperatura controlada de 30 °C em estufa, por 24 horas, após este intervalo de tempo foram misturadas e empastilhadas em triplicatas para posterior análise no LNLS na linha de luz D12A (FIGURA 4.1) e a concentração da fase líquida determinada por AAS.

As pastilhas foram confeccionadas usando uma prensa (modelo TE – 098; TECNAL), onde aproximadamente 100 mg do carvão e resina catiônica foram utilizados e empastilhados em formato cilíndrico, com 5 mm de diâmetro, aproximadamente 2 mm de altura e 2 toneladas de pressão.

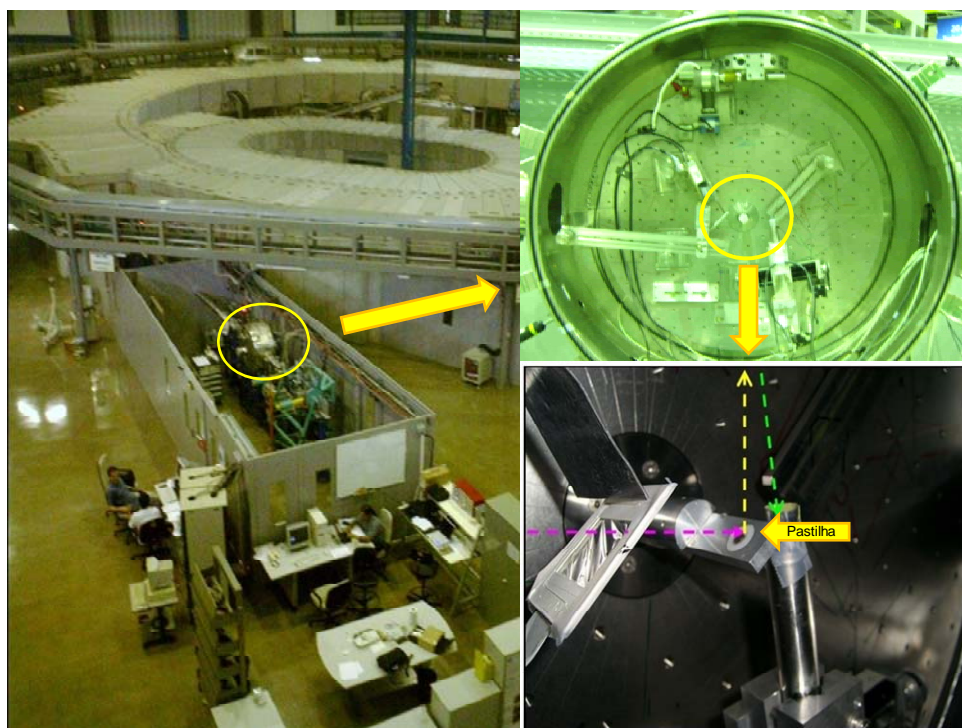


FIGURA 4. 1- Pastilha do carvão ativado no porta amostra localizado no centro da câmara do espectrômetro de espalhamento inelástico de raios X, na linha de luz D12A, no LNLS.

4.5 Medidas Espectrométricas

4.5.1 Medidas de AAS

Após testes cinéticos e adsorção de equilíbrio, as fases sólidas e líquidas foram separadas por filtração e a fase líquida armazenada sob refrigeração para a leitura no espectrômetro de absorção atômica (AAS).

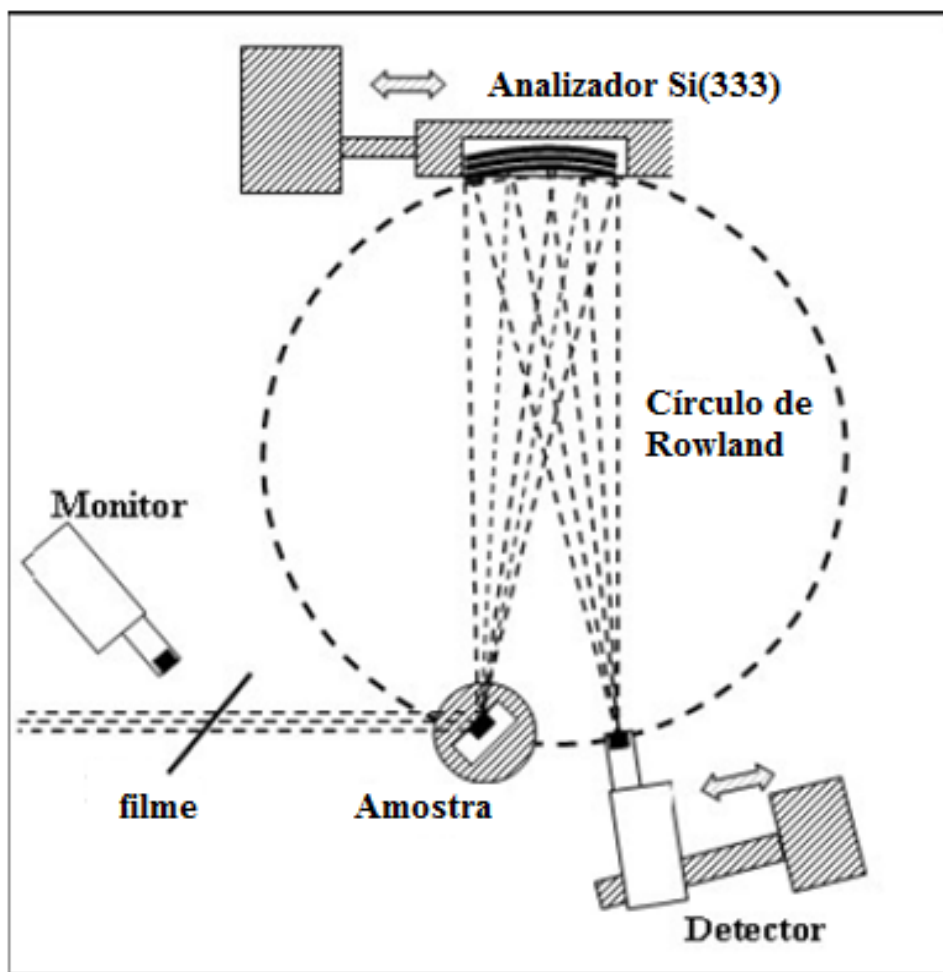
Foi necessário fazer a calibração do instrumento, obtendo a curva de calibração com pontos em 1, 2, 4 e 8 mg L⁻¹.

4.5.2 Obtenção dos espectros de raios X de emissão K β

A fase sólida previamente seca e depois empastilhada, foi irradiada na linha de luz D12A, no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, conforme demonstrado no item 4.4 (FIGURA 4.1), para a obtenção dos espectros de raios X de emissão K β (ANEXO I). O tempo de 100 segundos em cada posição da configuração amostra-analisador-detector foi selecionado para construir o espectro da região da linha espectral K $\beta_{2,5}$, enquanto que, para a região do K $\beta_{1,3}$, o tempo foi de 5 segundos.

Para os padrões Cr⁰ (Cr metálico), Cr₂O₃ (Cr (III)), CrO₂ (Cr (IV)) e CrO₃ (Cr (VI)), a irradiação dessas amostras ocorreram em um intervalo de tempo relativamente menor se comparado aquele das amostras do carvão ativado, devido a concentração no cromo metálico e de cromo nos óxidos serem superiores a concentração nas amostras do carvão ativado. Devido a isso, para se obter os espectros de emissão do cromo no carvão ativado, o tempo de irradiação foi muito maior, da ordem de algumas horas. Para as linhas espectrais K $\beta_{2,5}$, foi necessário aumentar o tempo de irradiação devido à intensidade de sua linha espectral ser bem menor que a do espectro K $\beta_{1,3}$, que será apresentado no capítulo a seguir.

O *scan* é a varredura do espectro feito pelas diversas posições assumidas pelo motor a passos do SBA (*Spherical Bent Analyzer*). O SBA (motor 1) indica a posição e os intervalos do analisador e, a translação (motor 2), o intervalo das posições do detector durante a irradiação das amostras. O tempo em cada posição é dado em segundos. A amostra, o analisador e o detector estão alocados na geometria do círculo de Rowland (FIGURA 4.2).



FONTE: ESPINOZA QUIÑONES, 2007

FIGURA 4. 2 - Geometria do espectrômetro de fluorescência de raios X de alta resolução e Círculo de Rowland.

Os dados brutos são armazenados em cada *scan* ou varredura de um espectro completo de raios X $K\beta$ que estão se encontram no Anexo II.

A partir da definição do número total de posições do analisador que pode assumir dentro do círculo de Rowland, as contagens de raios X no detector foram registradas para cada posição do analisador e do detector com o objetivo de conformar um espectro de emissão de raios X em torno das linhas espectrais $K\beta$ do cromo.

Contudo, não toda a informação armazenada foi necessária para a construção e análise dos espectros de emissão, sendo somente úteis aqueles que forneceram informação sobre o posicionamento do analisador, detector e o tempo de medida de cada posição no analisador.

A partir dos arquivos gerados (ANEXO II) foi feita a seleção dos dados correspondentes aos parâmetros mais importantes tais como monitor, detector e analisador

(SBA), utilizando o programa *SpecReader*, que é um software específico para a seleção do scan gravado, visualização do espectro de emissão e a exportação desses dados. Os dados foram exportados no formato data do *Origin*, o qual permite manipular as informações do analisador (SBA), do monitor e do detector.

Os dados das contagens registradas pelo detector, correspondentes a cada posição assumida pelo SBA foram corrigidos, além da posição do SBA, dados na forma de passos contabilizados pelo motor a passos acoplado ao SBA que permite girar o SBA em sincronia com a posição do detector (item 5.3).

As amostras e os dados obtidos, o intervalo das posições do analisador e detector dentro do círculo de *Rowland*, o tempo de irradiação em cada posição e o número total de posições do sistema analisador-detector para conformar cada espectro de emissão em torno das linhas espectrais $K\beta_{1,3}$ e $K\beta_{2,5}$ são apresentados na página a seguir, na Tabela 4.1.

Devido às concentrações de cromo na folha de cromo metálico e nos óxidos de cromo ser superiores às concentrações de cromo nas amostras do carvão ativado, foram estabelecidos tempos de irradiação menores, da ordem de poucos minutos, se comparado aquele das amostras do carvão ativado. Para se obter os espectros de emissão do cromo no carvão ativado, o tempo de irradiação foi muito maior, na ordem de algumas horas.

Para destacar com estatística suficiente as linhas espectrais $K\beta_{2,5}$ das amostras de carvão ativado e resina catiônica ambas tratadas com Cr(III), foi necessário aumentar em oito (8) vezes o tempo de irradiação da região de alta energia em relação ao espectro de baixa energia, onde pode-se encontrar a linha espectral $K\beta_{1,3}$.

Entretanto, para se observarem muito bem as linhas espectrais $K\beta_{2,5}$ das amostras de carvão ativado e resina catiônica tratadas com Cr (VI), o tempo de irradiação da região de alta energia foi de aproximadamente vinte (20) vezes maior em relação àquela da região de baixa energia.

TABELA 4.1 - Resumo das condições experimentais para os tempos de irradiação em cada posição do sistema, as posições iniciais e finais do SBA e a translação do motor-a-passo do detector.

Amostra	Scan	SBA	Translação do detector	Tempo (s)	Observação
Cr metálico	4	0 – 1184	7022 - 638	2	Linha espectral K $\beta_{1,3}$
	5	1647 - 2507	470 -56	3	Linha espectral K $\beta_{2,5}$
Cr (III) Cr ₂ O ₃	41	0 – 991	2894 - 604	2	Linha espectral K $\beta_{1,3}$
	42	1025 – 2581	2520 - 500	10	Linha espectral K $\beta_{2,5}$
Cr (VI) CrO ₄	43	0 - 991	6606 - 1584	2	Linha espectral K $\beta_{1,3}$
	44	1025 – 2581	7354 - 348	10	Linha espectral K $\beta_{2,5}$
Cr (IV) CrO ₃	45	0 – 991	5990 - 1266	2	Linha espectral K $\beta_{1,3}$
	46	1025 - 2581	5880 - 354	10	Linha espectral K $\beta_{2,5}$
100 mg Carvão + Cr(VI)	15	0 -991	278-102	5	Linha espectral K $\beta_{1,3}$
	16	1025 - 3630	2528 - 2054	110	Linha espectral K $\beta_{2,5}$
100 mg Resina + Cr (VI)	17	0 - 991	204 - 226	5	Linha espectral K $\beta_{1,3}$
	18	1025 - 3630	4046 - 4996	80	Linha espectral K $\beta_{2,5}$
100 mg Carvão + Cr (III)	23	0 – 991	204 - 226	10	Linha espectral K $\beta_{1,3}$
	24	1025 – 3331	3737 - 1444	80	Linha espectral K $\beta_{2,5}$
100 mg Resina + Cr (III)	25	0 – 991	1290 -380	5	Linha espectral K $\beta_{1,3}$
	26	1025 – 3061	2692 - 1476	38	Linha espectral K $\beta_{2,5}$

CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Especificação química do Cr (III)

A partir das soluções obtidas de cromo, na faixa de concentração de 0,1 a 15,0 mg L⁻¹, foi obtida a curva de calibração do espectrômetro de absorção atômica por chama (AAS) que permitiu fazer as medidas da quantidade de cromo total em soluções de Cr(III) ou Cr(VI) empregadas nos testes da especificação química, como também em experimentos da cinética e equilíbrio de sorção de íons de cromo.

Além disso, tendo os valores de concentração de cromo, na faixa de 1 a 8 mg L⁻¹, resultante da diluição do padrão de cromo, também foi construída a curva de calibração do espectrômetro UV-VIS, que auxiliou na determinação da quantidade de Cr(III) residual, vindo da redução do Cr(VI), em soluções de Cr(VI) empregadas nos experimentos de adsorção usando o adsorvente carvão ativado, além de também utilizá-la em experimentos de remoção de íons de cromo pela resina catiônica.

Tanto a quantidade de Cr(III), complexado com EDTA, presente nas soluções de Cr(VI), onde possivelmente ocorreu a redução do estado de oxidação do metal, como a quantidade de cromo total, determinado em soluções de Cr(VI) por meio da AAS, são mostrados na Tabela 5.1.

TABELA 5.1- Concentrações de Cr total e Cr(III) obtidos por espectrometria AAS e por método colorimétrico, respectivamente. As concentrações de Cr(VI) foram obtidas por subtração.

Cr total (mg L ⁻¹)	Cr(III) (mg L ⁻¹)	Cr(VI)(mg L ⁻¹)
21	<10	< 19
57,6	<10	< 47,6
68,5	<10	< 58,5
86,5	<10	< 76,5
144	<20	< 124
153	<20	< 133
175	<30	< 145
225	<40	< 185
288	<60	< 228

Fazendo a subtração entre a quantidade de cromo total e a de Cr(III), foi inferido a quantidade de Cr(VI). Contudo o método de especiação empregado não é muito confiável, pois é muito difícil determinar a quantidade de Cr(III) complexado abaixo de 10 mg L^{-1} devido ao limite de detecção do método. No entanto, para soluções de Cr(VI) em concentrações acima de 100 mg L^{-1} , observa-se limites superiores de concentrações de Cr(III) variáveis, que não permitem elucidar completamente a ausência de Cr(III) em soluções de Cr(VI) quando o pH está em 3,5. Este impasse pode ser contornado com uma complementação ao método de especiação empregado, valendo-se da resina catiônica como indicador da presença de Cr(III) quando ela é empregada na remoção de íons de Cr(III) em soluções de Cr(VI), em pH ácidos (3,5).

5.2 Testes cinéticos na remoção de íons de Cromo

Nos testes cinéticos, tempos de equilíbrio de 24 horas foram observados para o tratamento de Cr (III) e Cr (VI) pelo carvão ativado, reportando-se taxas de remoção de 99 e 46 % para os cátions Cr (III) e ânions Cr (VI), respectivamente. Para a resina catiônica o tempo observado foi de 6 horas para ambas soluções, com taxas de remoção de aproximadamente 100% para Cr (III) e 40% Cr (VI) (ANEXO III).

Cabe destacar que o pH final da solução de Cr (VI), usando o carvão ativado como adsorvente (ANEXO III), aumentou para valores de pH neutro, devido ao consumo de íons H^+ para reduzir Cr (VI) para Cr (III). Este fenômeno não ocorre na solução de cátions Cr (III) (ANEXO III), onde possivelmente houve a troca de cátions, tanto no carvão ativado como na resina catiônica. Os dados cinéticos do carvão ativado sugerem também que houve dois mecanismos principais na remoção de íons Cr (III) e Cr (VI): processos de adsorção física ou química e troca iônica.

Nos dados observados no caso da remoção dos ânions Cr (VI) pela resina catiônica (ANEXO III), notou-se que a resina catiônica não consegue reter o Cr (VI) como ânion, podendo ocorrer a complexação e/ou precipitação do Cr (VI) dentro do material. Todas estas hipóteses serão posteriormente elucidadas quando forem analisados os padrões espectrais de Cr (III) e Cr (VI) tanto no carvão ativado como na resina.

Por outro lado, os dados cinéticos de adsorção de Cr(III) e Cr(VI) usando tanto o carvão ativado como a resina catiônica foram normalizados à concentração inicial de cada íon metálico, como ilustrados nas Figuras 5.1, 5.2, 5.3, e 5.4.

Analisando as Figuras 5.1 e 5.2, verificou-se uma elevada taxa de remoção (aproximadamente de 100%) para o carvão ativado tratado com cátions Cr(III) e, para o carvão ativado tratado com ânions Cr(VI), uma taxa inferior (cerca de 40%) após 24 horas de contato, a uma temperatura constante de 30^o C.

Para a resina catiônica tratada com Cr(III), nas mesmas condições experimentais, a taxa de remoção foi de 99,0% após 2 horas e, para o Cr(VI), foi observado uma remoção de cerca 40% da concentração inicial neste mesmo intervalo de tempo (Figuras 5.3 e 5.4).

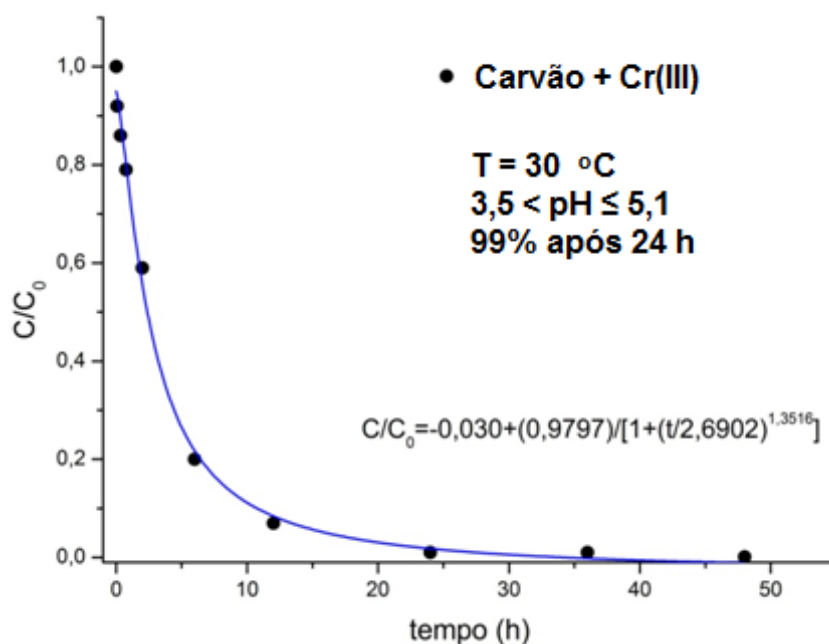


FIGURA 5. 1- Cinética de adsorção de Cr(III) pelo carvão ativado, utilizando como adsorvato uma solução de Cr (III).

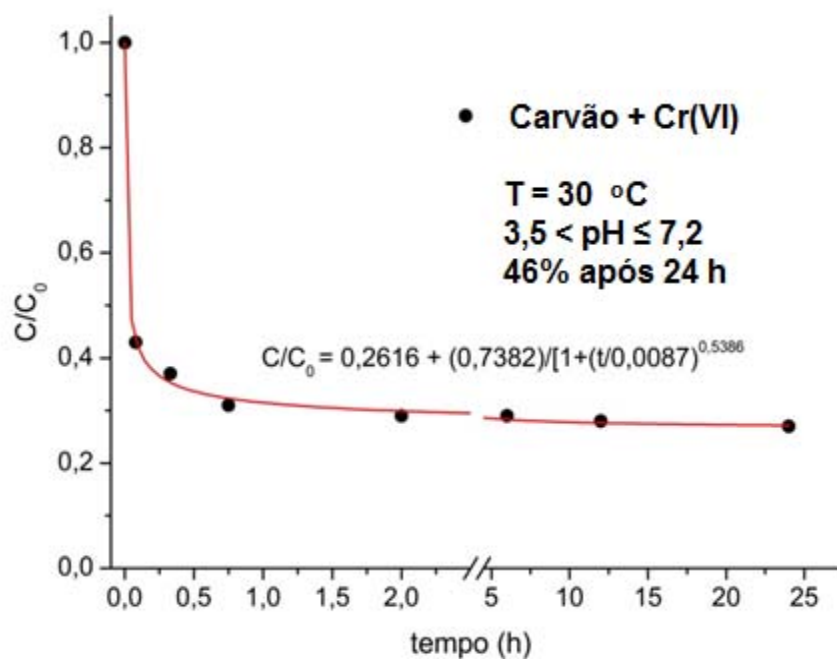


FIGURA 5.2 - Cinética de adsorção de Cr(VI) pelo carvão ativado, utilizando como adsorvato uma solução de Cr (VI).

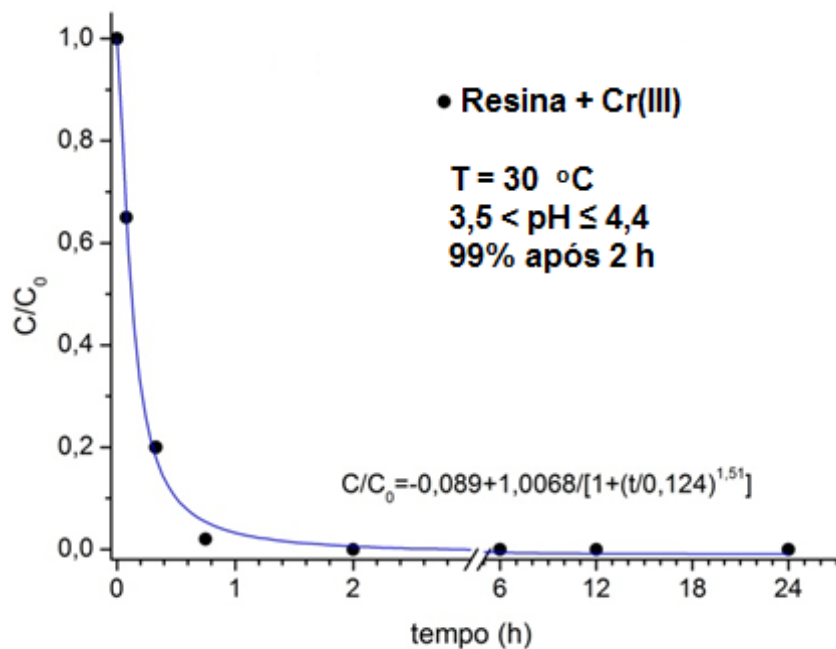


FIGURA 5.3 - Cinética da troca iônica do Cr(III) pela resina catiônica, utilizando como adsorvato uma solução de Cr(III).

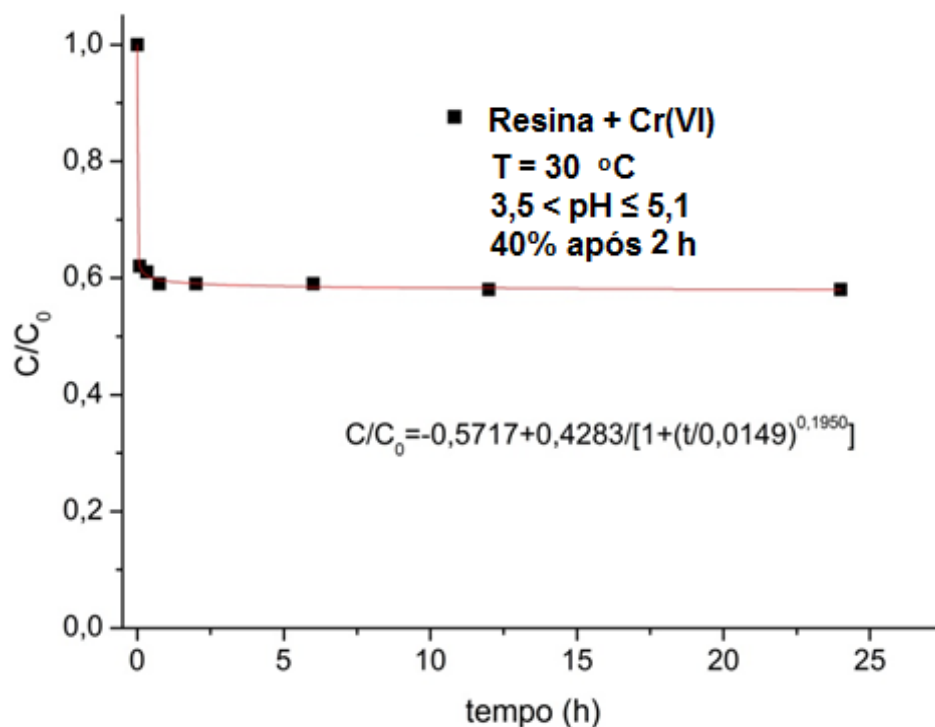


FIGURA 5.4 - Cinética da “troca iônica” do Cr(VI) pela resina catiônica, utilizando como adsorvato uma solução de Cr VI).

Os ânions Cr (VI) são muito solúveis em água e móveis na natureza, se encontrando principalmente nas formas de cromato (CrO_4^{2-}), dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) e ácido crômico (HCrO_4^-) e dependem da concentração e pH do ambiente natural (KOTAS & STASICKA, 2000; STASINAKIS *et al*, 2003;. GODE & PEHLIVAN, 2005). Os ânions Cr(VI) são favorecidos em meio ácido e, devido ao fato de que são apenas fracamente adsorvidos sobre superfícies inorgânicas devido à deficiência de radicais orgânicos responsáveis pelos mecanismos de adsorção, a redução dos íons Cr (VI) à forma trivalente é promovida na matéria orgânica na presença de grupos carboxílicos (R-COO^-) (KOTAS & STASICKA, 2000; STASINAKIS *et al*, 2003;. GODE & PEHLIVAN, 2005).

De acordo com Demiral *et al.* (2008), o Cr (VI) pode ser reduzido para Cr (III) na presença de carvão ativado e em condições altamente ácidas ($\text{pH} < 2$). No entanto, os cátions Cr (III) são facilmente precipitados como hidróxido a baixos valores de concentração e com pH elevado ou, a baixos pH, é adsorvido em uma variedade de substratos orgânicos e inorgânicos, não ocorrendo a precipitação (KOTAS & STASICKA, 2000; STASINAKIS *et al*, 2003;. GODE & PEHLIVAN, 2005).

5.3 Análises dos resultados espectrais de emissão Cr-K β

5.3.1 Normalização da intensidade de emissão

A intensidade do feixe monocromático incidente durante a irradiação das amostras não se manteve constante no tempo, pois a máquina (o anel de confinamento de elétrons) fornecia uma corrente de elétrons que decaía por efeito da perda energia na emissão da radiação síncrotron. Isto acarretava que, para cada posição do sistema amostra-analisador-detector, havia um registro de contagens que era dependente do tempo. Logo cada scan (varredura do espectro) foi levantado em condições de fluxo incidente cuja intensidade se ia degradando com o tempo, como mostrado pelo detector monitor (Figura 5.5).

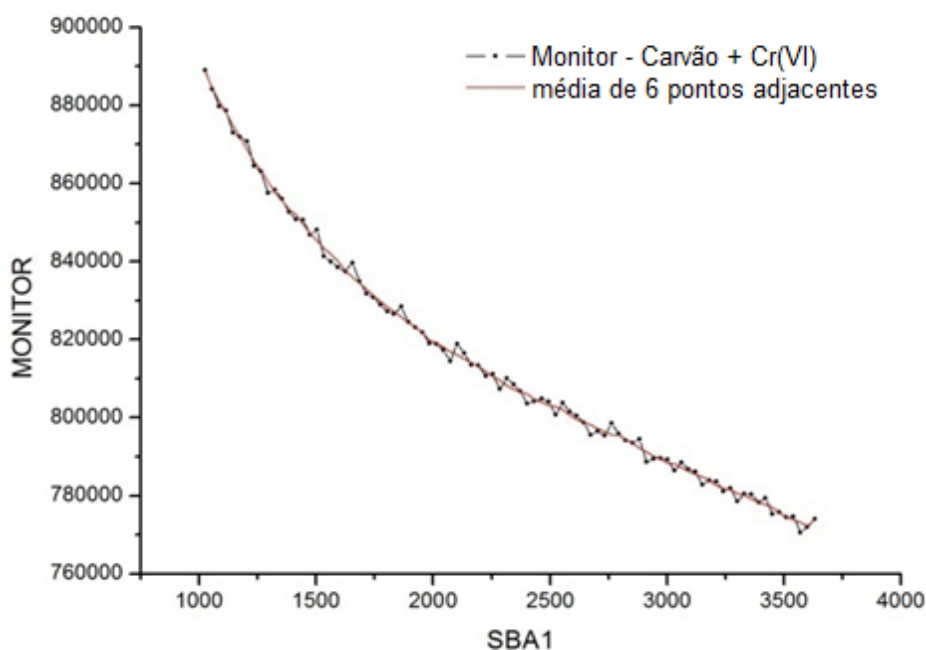


FIGURA 5.5 - Comportamento temporal da intensidade do feixe monocromático incidente na amostra como registrado pelo detector-monitor durante cada “scan” ou varredura de um espectro K β completo.

Com o intuito de contornar esse problema experimental, foi preciso normalizar as contagens (Figura 5.6) registradas pelo detector principal (espectro de emissão) pelas contagens suavizadas respectivas do detector monitor (monitoramento do comportamento temporal do feixe incidente). Este mesmo procedimento foi feito para cada espectro dos padrões (SCAN) de cromo (Cr⁰, Cr₂O₃, CrO₄ e CrO₃), do carvão ativado e resina catiônica tratados com Cr (III) e (VI).

A linha espectral $K\beta_{1,3}$ (Figura 5.6) tem um pico com maior intensidade, ao contrário da linha espectral $K\beta_{2,5}$, que tem um pico mais fraco e que está sobre um fundo, devido ao espalhamento inelástico da radiação incidente na matriz do adsorvente. Verifica-se também que a linha de base da linha espectral $K\beta_{2,5}$ é inclinada o qual sugere que há outro efeito físico presente durante aquisição do espectro de emissão, chamado de borda de absorção que cria um escalão em torno da energia de 6000 eV. Este artefatos presentes em todos os espectros serão posteriormente subtraído de forma adequada no item 5.3.3.

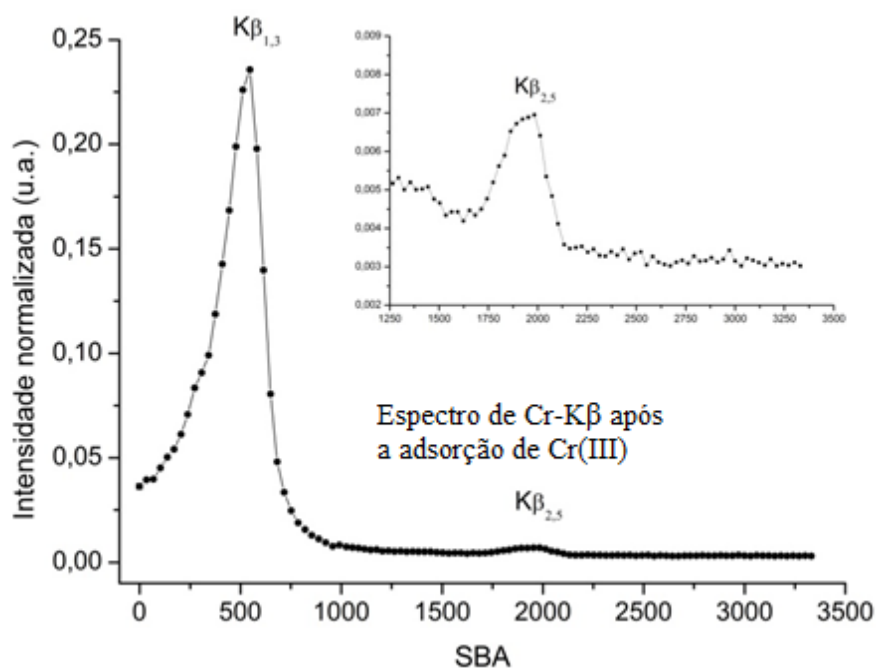


FIGURA 5.6 - Intensidade normalizada (u.a.) e posição do motor-a-passos (SBA) das linhas espectrais $K\beta_{1,3}$ e linha satélite $K\beta_{2,5}$ (inserção) do carvão ativado tratado com Cr(III).

5.3.2 Conversão da posição do SBA em energia

O *scan* (ou varredura do espectro) foi feito usando um motor-a-passo que girava o SBA (*Spherical Bent Analyzer*) em sincronia com o detector que, também era governado por um motor-a-passo ao longo do círculo de *Rowland*. Cada passo dado pelo motor do SBA corresponde a uma rotação de 8,85 segundos de arco do analisador curvado. Cada espectro de emissão foi obtido em termos da posição do SBA (número de passos dados pelo motor) e que devia ser convertidos em energia. Para tanto foi necessário usar as informações da relação entre a energia da radiação (E) e seu equivalentemente na sua posição angular do SBA (Lei de Bragg) (ANEXO IV). A relação final entre a energia

associada à posição angular do SBA e sua respectiva energia na posição da linha padrão principal do cromo metálico (5956,7 eV), como mostrada pela Equação 5.1.

$$E(\theta) = E_0 \frac{\text{sen}(\theta_0)}{\text{sen}(\theta(x))} = 5956,7 \text{ eV} \frac{\text{sen}(\theta_0)}{\text{sen}\left(\theta_0 + \frac{8,85}{3600} [x_0 - x]\right)} \quad (5.1)$$

A Equação 5.1 nos permitiu, portanto, converter a posição em passos do motor do SBA (dado em unidades de x) em energia selecionada pela Lei de Bragg (dado em unidades de eV), obtendo-se um espectro típico de emissão com o eixo da contagens já normalizado ao monitor e com o eixo X em energia (Figuras 5.7 e 5.8). Este procedimento foi seguido na redução de todos os dados dos espectros de emissão (padrões de Cr, amostras de carvão ativado e resina).

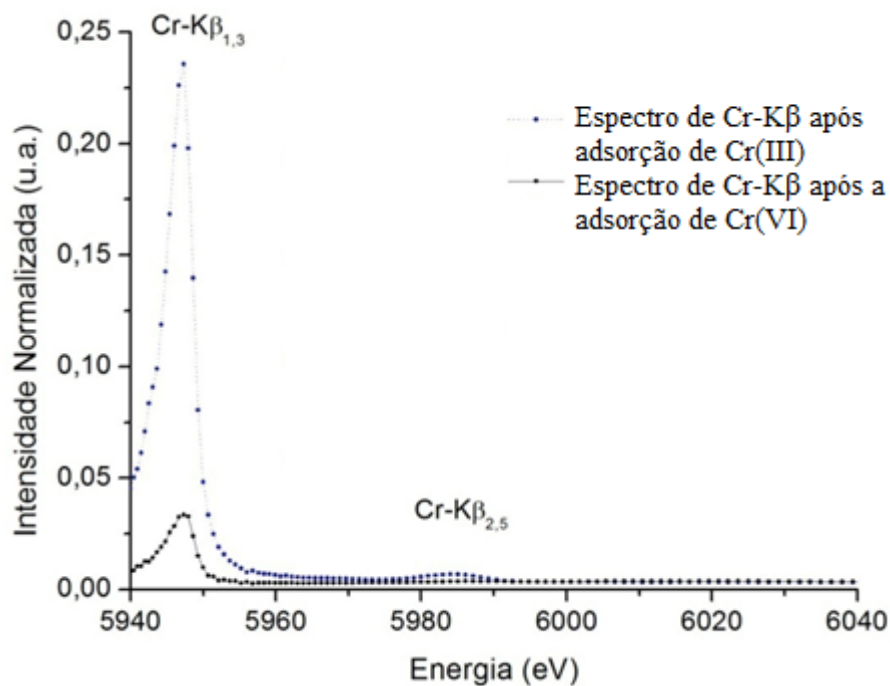


FIGURA 5.7 - Espectros típicos de emissão K β após o processo de remoção de íons de Cr(III) (linha pontilhada azul) e de íons Cr(VI) (pontos e traços pretos) pelo carvão ativado.

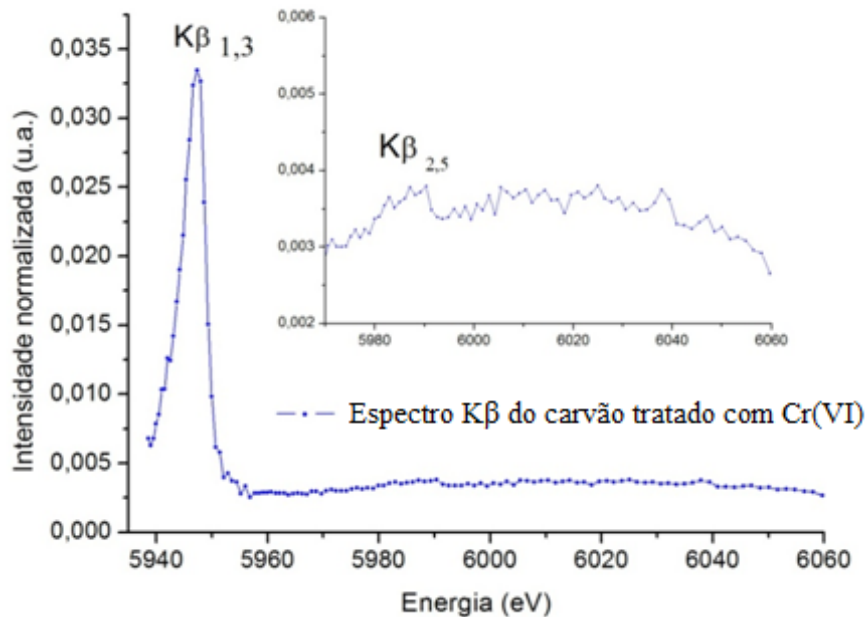


FIGURA 5.8 - Espectro típico de emissão, para a resina catiônica tratada com Cr(VI), com a intensidade registrada pelo detector já normalizada e com a posição do *SBA* convertido em energia (eV).

5.3.3 Subtração do efeito matriz

Ao irradiar com raios-X as amostras de carvão ativado e resina catiônica tratados com os íons de cromo, além do sinal do cromo adsorvido na amostra, ocorre também o espalhamento elástico/inelástico da radiação incidente. Esse espalhamento aparece nos espectros como um fundo indesejável, tornando-se necessário fazer sua subtração.

O efeito matriz nos espectros dos adsorventes (carvão ativado e resina) é visível quando comparados aos espectros dos compostos de cromo (Cr_2O_3 , CrO_4 e CrO_3) ou cromo metálico. Este efeito matriz cria uma contribuição indesejável do material do adsorvente, principalmente, abaixo da linha espectral Cr- $\text{K}\beta_{2,5}$.

Para reduzir este efeito da matriz orgânica, isto é, deixar o espectro de emissão mais “limpo”, foi feito um procedimento de subtração da contribuição desta matriz que permite isolar a contribuição somente do metal adsorvido do resto do material do carvão ativado.

Foi observado que este efeito segue um comportamento simétrico, do tipo gaussiano. Através de um ajuste por uma função gaussiana, a região dessa linha espectral foi isolada e sua forma assim suavizada. Depois desse ajuste, foi subtraído de cada espectro

o efeito da matriz, como ilustrado na Figura 5.9, permitindo isolar o espectro de emissão do cromo.

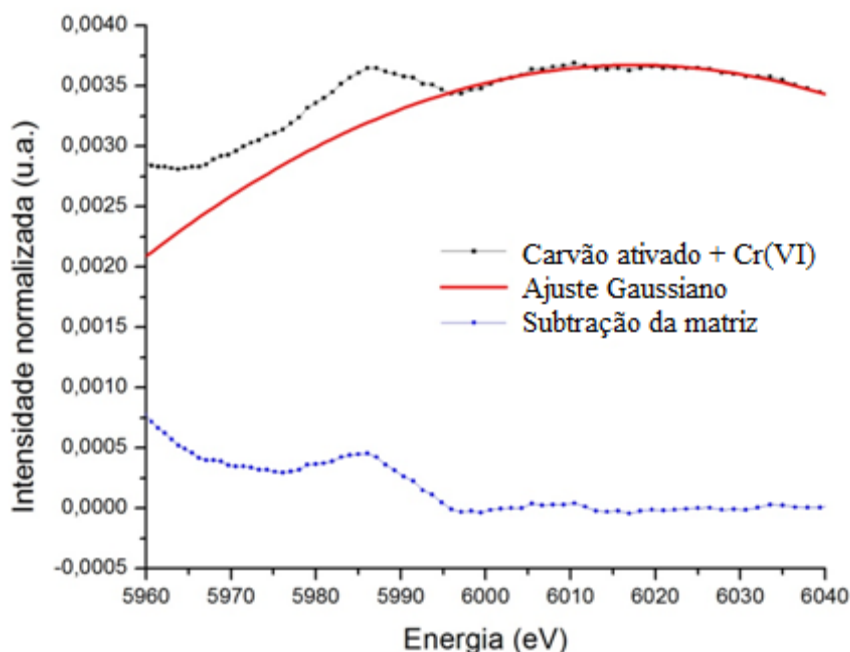


FIGURA 5.9 - Espectro de emissão $K\beta$ que inclui uma contribuição do espalhamento da radiação na matriz do carvão (linha vermelha). Após a subtração do efeito matriz, o padrão de linhas espectrais $K\beta$ fica em destaque (linha azul).

Após a subtração, há ainda uma contribuição intrínseca ao cromo, devido ao fato que, no momento que o feixe monocromático incidente (6100 eV) na amostra, ocorre a ejeção de elétrons da camada K dos átomos de cromo, cuja seção de choque foto-elétrica possui uma discontinuidade (borda de absorção) em torno dessa energia, como foi apresentada na Figura 3.3 (seção 3.1.1, página 26). Esta discontinuidade é também transferida ao espectro de emissão de raios X $K\beta$, de forma que aparentemente surgem duas linhas de base do espectro, onde o degrau ou a mudança de linha base ocorre em torno de 6000 eV.

5.3.4 Subtração do efeito da borda de absorção do cromo

O corte abrupto na seção de choque de absorção (radiação incidente com energia em torno de 6000 eV) mostra a presença de dois tipos de ejeção de elétrons bem diferenciadas: acima de 6000 eV se favorece a ejeção de elétrons da camada K, mas abaixo de 6000 eV se favorece a ejeção de elétrons da camada L. Este efeito (corte abrupto na absorção do fóton incidente) acontece antes do processo de emissão, portanto, sempre vai

estar presente. Isto aparece com um escalonamento do espectro de emissão em torno de 6000 eV (ANEXO V), onde há a ausência do efeito da matriz..

5.3.5 Linhas espectrais $K\beta$ em compostos de cromo

Os espectros de emissão do Cr- $K\beta$ das amostras de referência foram medidas em duas regiões de energia (Figura 5.10). A primeira região (5940-5960 eV) inclui o pico $K\beta_{1,3}$ e a segunda região (5960-6020 eV) as linhas satélites $K\beta_{2,5}$ e $K\beta''$, que fornecem informações acerca do estado de oxidação e do tipo de ligante, respectivamente.

Na região de energia de 5940-5960 eV, as linhas espectrais principais dos três estados de oxidação do cromo (Cr^{3+} , Cr^{4+} e Cr^{6+}) se encontra a linha espectral $K\beta_{1,3}$, as quais foram ajustadas por uma função gaussiana e determinado a posição de seu centróide em unidades de eV.

Na Figura 5.10, mostra-se os espectros de emissão $K\beta$ para os vários compostos de cromo empregados com referenciais, incluindo o cromo metálico.

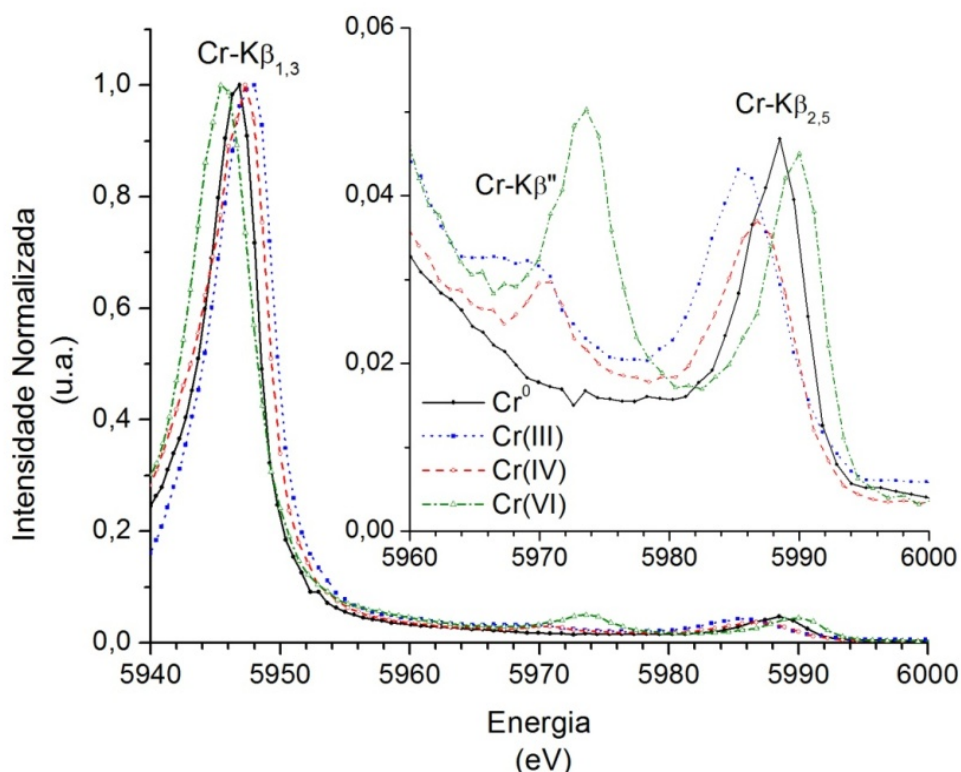


FIGURA 5.10 - Espectros do Cr- $K\beta$ para o Cr metálico e compostos de cromo (Cr_2O_3 , CrO_4 e CrO_3).

Entretanto, na Figura 5.11, mostra-se o espectro de emissão $K\beta$, isento da borda de absorção ou de outros artefactos:

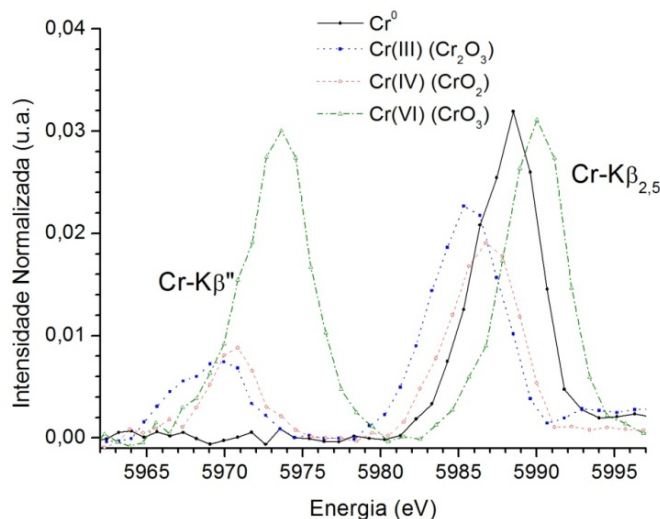


FIGURA 5.11 - Espectros Cr-K β das linhas satélites do Cr metálico e seus compostos.

A partir dos espectros de emissão K β , foram feitos ajustes gaussianos no intuito de obter a energia e intensidade das linhas espectrais Cr-K $\beta_{1,3}$, Cr-K $\beta_{2,5}$ e Cr-K β'' para os padrões de cromo referência, cujos resultados apresentam-se na Tabela 5.2.

TABELA 5.2 - Parâmetros das linhas espectrais K β para o cromo metálico e seus compostos.

Material de referência	Estado de oxidação	K $\beta_{1,3}$ energia ^b (eV)	K $\beta_{2,5}$ energia ^b (eV)	K β'' energia ^b (eV)
Cr	0	5946,71 ± 0,04 ^a	5988,19 ± 0,09	
Cr ₂ O ₃	III	5947,81 ± 0,05	5985,43 ± 0,05	5969,73 ± 0,23
CrO ₄	IV	5947,39 ± 0,06	5986,64 ± 0,06	5970,66 ± 0,15
CrO ₃	VI	5945,67 ± 0,03	5989,90 ± 0,08	5973,37 ± 0,08

^a Cr- K $\beta_{1,3}$ de acordo com valores tabelados por Bearden (1967).

^b Centroide do pico Gaussiano.

As linhas espectrais principais Cr-K $\beta_{1,3}$ são pouco deslocadas em relação às linhas espectrais relativas do metálico (Cr⁰), deslocamento esse devido ao estado de oxidação do metal. No entanto, há um maior deslocamento nas energias das linhas espectrais satélites Cr-K $\beta_{2,5}$ demonstradas na Figura 5.11, o qual mostram a assinatura do estado de oxidação do metal.

Para a linha espectral $K\beta_{1,3}$, observou-se que a energia dessa linha espectral tem o seguinte comportamento: $E(\text{Cr}^{3+}) > E(\text{Cr}^0) > E(\text{Cr}^{6+})$. Para a energia da linha espectral $K\beta_{2,5}$, o comportamento observado da linha espectral é o seguinte: $E(\text{Cr}^{6+}) > E(\text{Cr}^0) > E(\text{Cr}^{3+})$, como ilustrado na Tabela 5.2.

Segundo Tiraio *et al.* (2006), é mais conveniente usar a variação em energia da linha espectral $K\beta_{2,5}$ para a caracterização do estado de oxidação de compostos desconhecidos, pois esta é mais sensível que a linha espectral $K\beta_{1,3}$ (Figura 5.10).

A linha $K\beta''$ é originada pelas transições múltiplas dos elétrons a partir do nível 2s do ligante, geralmente oxigênio, para o nível 1s do cromo, que também pode ser usada como uma impressão digital para a presença de ligações químicas na amostra (FIGURA 5.11).

Na região de maior energia, encontram-se as linhas espectrais $K\beta_{2,5}$ e $K\beta''$ do cromo. A linha $K\beta_{2,5}$ corresponde às transições nos orbitais moleculares (elétrons do nível 3d para o nível 1s) do cromo, sendo as energias de transição fortemente dependentes do estado de oxidação do metal (BERGMANN *et al.*, 1999; GLATZEL & BERGMANN, 2005; DELUIGI *et al.*, 2006).

As linhas espectrais Cr- $K\beta$ nos trazem informações sobre o estado de oxidação que o cromo se encontra, como visto pelo deslocamento em energia da linha Cr- $K\beta_{2,5}$ relativo ao cromo metálico e em energia da linha Cr- $K\beta''$ relativo ao seu ambiente químico, como reportado por DELUIGI *et al.*, (2006).

Fica evidente que as energias das linhas espectrais $K\beta_{2,5}$ e $K\beta''$ aumentam quando o estado de oxidação do cromo também aumenta. Além da variação de energia de acordo com o estado de oxidação do cromo, a intensidade das linhas de Cr- $K\beta_{2,5}$ e $K\beta''$ é maior para o cromo no estado de oxidação hexavalente do que para os outros compostos.

5.3.6 Linhas espectrais $K\beta$ no carvão ativado

Similarmente aos espectros do padrões de referência, as energias e intensidades das linhas espectrais do Cr- $K\beta$ no carvão ativado foram determinadas.

A posição em energia para as linhas espectrais (Cr- $K\beta_{2,5}$) observadas no carvão ativado tratado com soluções iônicas de Cr(III) e Cr(VI) são coincidentes e quase idênticos

aos correspondentes ao material de referência de Cr(III), conforme reportados nas Tabelas 5.2 (item 5.3.5) e 5.3.

TABELA 5.3 - Energia das linhas $K\beta$ após o processo de adsorção do Cr trivalente e hexavalente em solução por carvão ativado.

Íon Cr em solução	Energia $K\beta_{1,3}$ ^a (eV)	Energia $K\beta_{2,5}$ ^a (eV)	Energia $K\beta''$ ^a (eV)
III	5947,08 ± 0,04	5984,08 ± 0,06	5967,68 ± 0,31
VI	5947,46 ± 0,12	5984,78 ± 0,06	5969,63 ± 0,77

^a Centróide do pico da Gaussiano

A intensidade da linha espectral do Cr- $K\beta''$ é visivelmente inferior à intensidade do pico $K\beta_{2,5}$, como pode ser visualizado na FIGURA 5.12:

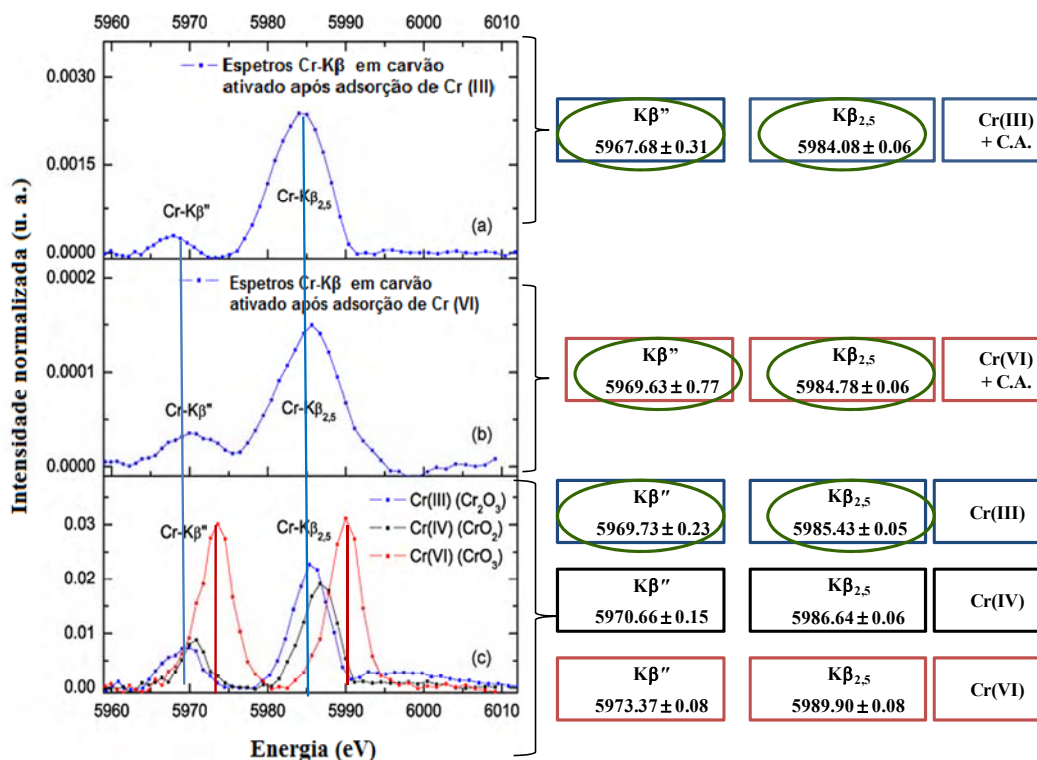


FIGURA 5.12 - Comparação entre os valores em energia e espectro parcial $K\beta$ na região de energia do Cr – $K\beta_{2,5}$ de Cr(III) no material de referência (c) e Cr adsorvido na amostra de carvão após o processo de adsorção de soluções de Cr trivalente (a) e hexavalente (b) pelo carvão ativado.

Através dessas comparações entre as energias das linhas espectrais, notou-se que não há evidência das linhas satélites do cromo hexavalente na amostra de carvão, sugerindo que a forma hexavalente do cromo foi reduzida a uma forma trivalente por um processo de adsorção.

5.3.7 Linhas espectrais $K\beta$ na resina catiônica

O intuito de usar a resina catiônica na remoção de $Cr(VI)$ foi basicamente para inferir a possível redução de $Cr(VI)$ em $Cr(III)$ por efeito do pH da solução e o espectro obtido pode ser visualizado na Figura 5.13.

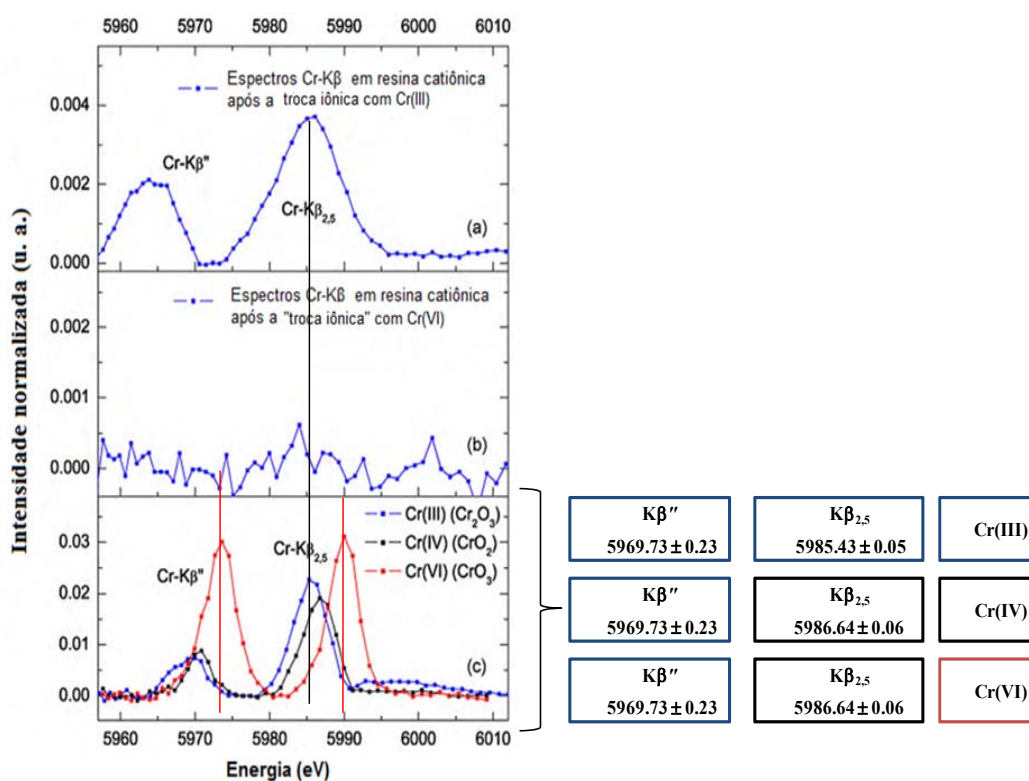


FIGURA 5.13 - Comparação do espectro parcial $K\beta$ na região de energia do Cr – $K\beta_{2,5}$ de Cr(III) no material de referência (c) e Cr trocado na amostra de resina catiônica após o processo de troca iônica das soluções de Cr(III) (a) e Cr(VI) (b) por resina catiônica

Conforme o espectro de emissão mostrado na Figura 5.13, a linha espectral $Cr-K\beta_{2,5}$, observada na amostra de resina tratada com a solução sintética de Cr(III), possui uma boa intensidade sinônimo de ter sido removida uma boa quantidade de Cr(III) na resina (FIGURA 5.13a). Diferentemente, a resina tratada com a solução de Cr(VI) (FIGURA 5.13b), não apresenta o pico $K\beta_{2,5}$, indicativo do estado de oxidação, devido

talvez à baixa quantidade de cromo na resina, sugerindo também que o anion Cr(VI) não é removido pela estrutura da resina. Há um fraco sinal de cromo na resina, evidenciado pela presença de um pico muito fraco da linha principal Cr-K $\beta_{1,3}$, mostrada na Figura 5.14.

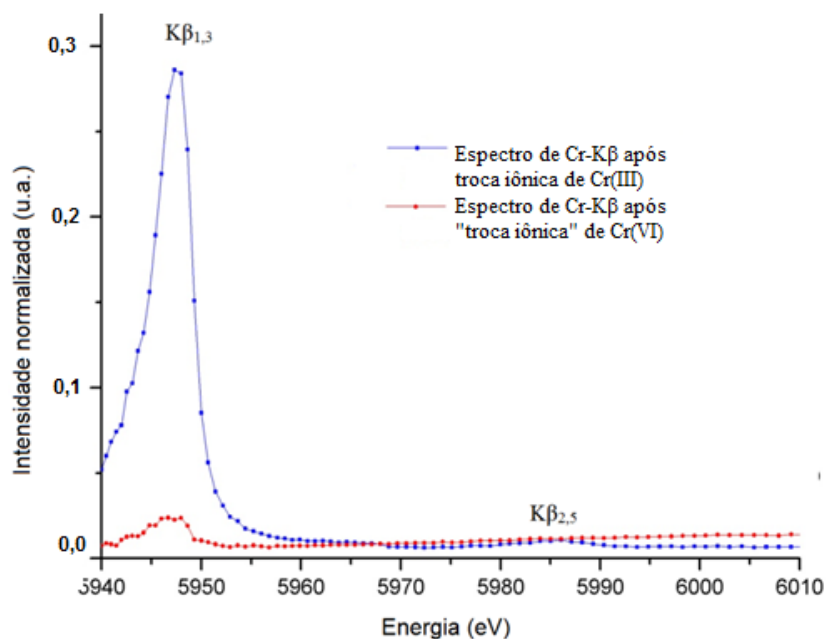


FIGURA 5.14 - Espectro do Cr-K β após o processo de troca iônica de soluções de Cr(III) (linha azul) e Cr(VI) (linha vermelha) pela resina catiônica.

Ao analisar visualmente a coloração das soluções (FIGURA 5.15) que continham resina catiônica tratada com Cr(III) ou Cr(VI), notou-se que, para a solução que continha íons Cr(III) a cor mudou tanto na solução (azul para incolor) como na resina (de amarela mudou para a cor azul).



FIGURA 5.15 - Imagem frontal da resina catiônica após tratamento com soluções de Cr(III) e Cr(VI), respectivamente.

Ambas as figuras (Figura 5.14 e 5.15) sugerem que há Cromo trivalente dentro da resina: a energia da linha principal Cr-K $\beta_{1,3}$ coincide com aquela do cromo metálico (FIGURA 5.14 e 5.10) e a solução (Figura 5.15) demonstra que o Cr (III) ficou retido totalmente na resina. Diferentemente, o espectro da resina tratada com Cr (VI), que não apresenta esta linha principal Cr-K $\beta_{1,3}$ e, na solução que continha íons Cr (VI), a coloração da solução não se alterou, indicando assim a mesma situação do espectro: de que não há Cr (VI) dentro da resina.

Desta forma, os resultados confirmam que o Cr(VI) sofre a redução para Cr(III) apenas nos experimentos de adsorção de cromo utilizando carvão ativado. No entanto, este tipo de comportamento não foi observado em resina de troca catiônica, nas mesmas condições experimentais, confirmando a hipótese inicial de que o Cr(VI) é reduzido a Cr(III) principalmente por um processo de adsorção.

6.1 Conclusões

Neste trabalho foi aplicada a técnica de espectroscopia de emissão de raios X, visando analisar os possíveis estados de oxidação do Cromo quando adsorvido em carvão ativado ou trocado na resina catiônica, após a remoção de íons de Cr (III) e Cr (VI) de soluções aquosas. Devido ao elevado poder de resolução (poucos eV) das linhas espectrais satélites do Cromo (metálico, (III), (IV) e (VI)) pode-se avaliar a redução de Cr (VI) para Cr (III) no adsorvente carvão ativado e aferir a presença ou não de íons Cr (III) em soluções de Cr (VI) pela resina utilizada como indicadora da presença de cátions (Cr – III) na solução.

Para os testes cinéticos realizados para obter o tempo de equilíbrio na adsorção para ambas as soluções de íons Cr(III) e Cr(VI) pelo carvão ativado, obteve-se o equilíbrio para o Cr(III) após 24 horas, com elevada taxa de remoção (aproximadamente 100%) e, para o Cr(VI), uma taxa de remoção inferior (cerca de 40%), devido ao efeito do pH na solução, que variou de 3,5 a 7,0, dificultando assim a adsorção do íon Cr(VI) no carvão ativado. Para os tratamentos com resina catiônica, obteve-se o tempo de equilíbrio a partir de 2 horas para a solução de íons Cr(III), com elevada taxa de remoção (99%). Para a solução contendo íons Cr(VI), a taxa de redução foi de apenas 30%, mantendo-se constante após 2 horas.

Com o tempo de equilíbrio determinado em 24 horas, as amostras dos sorvatos foram analisadas através da técnica XRF, onde a área do pico de cada linha espectral do Cr-K β é proporcional à quantidade de Cr existente na amostra.

A eficiência do carvão ativado e da resina catiônica para remover íons Cr(III) ou (VI) foi comprovada através da análise pela técnica de espectroscopia de emissão de raios X de alta resolução das linhas espectrais satélites do Cr-K β , que forneceram informações sobre a redução do estado de oxidação do cromo.

Para as soluções de Cr(III) as linhas espectrais são bem evidentes, demonstrando a eficiência do carvão ativado em adsorver, que se deve ao fato de este adsorvente ter grupos carboxílicos em que ocorre a troca dos cátions H⁺ da hidroxila (OH⁻) presentes na superfície do carvão ativado pelos cátions Cr³⁺ em solução. As comparações entre a região de energia das linhas espectrais satélites obtidas para o Cr(VI) após experimentos de

adsorção por carvão ativado demonstrou que não há evidências do estado de oxidação hexavalente em todas as amostras.

As linhas espectrais satélites obtidas nos tratamentos da resina catiônica com as soluções iônicas de Cr (III) tem mostrado que esta resina possui um alto desempenho para remover íons de Cr (III) em solução aquosa, diferentemente do tratamento da resina tratada com íons de Cr (VI), que revelaram que este não foi removido, permanecendo estes íons em solução, devido ao comportamento aniônico destes íons. Finalmente, os resultados espectrométricos confirmam que o Cr (VI) sofre a redução para Cr (III) durante o processo de adsorção em solução ácida pelo carvão ativado.

6.2 Sugestão

Como sugestão de um trabalho futuro, analisar a estrutura da superfície do carvão ativado antes e após tratamento com Cr (III) e Cr (VI) para observar possíveis mecanismos que promovam a adsorção e/ou troca iônica através da técnica de FTIR.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT. **Água - Determinação de cromo total - Método colorimétrico da S-difenilcarbazida.** NBR 13740, 1996.
- AKSU, Z.; AÇIKEL, U.; KUTSAL, T. **Investigation of Simultaneous Biosorption of Copper (II) and Chromium (VI) on Dried *Chlorella vulgaris* from Binary metal Mixtures: Application of Multicomponent Adsorption Isotherms.** *Separation Science and Technology*, v. 34, p. 501-524, 1999.
- ALIMONTI, A.; PETRUCCI, F.; KRACHLER, M.; *et al.* **Reference values for chromium, nickel and vanadium in urine of youngsters from the urban area of Rome.** *Journal Environmental Monitoring*. v. 2(4), p. 351-354, 2000.
- ALLOWAY, B. J. **Heavy Metals in Soil.** London: John Wiley and Sons, p.339, 1990.
- ANAND, V.; KANDARAPU, R.; GARG, S. **Ion Exchange Resins: Carrying Drug Delivery Forward.** *Research Focus*, v. 6 (17), p. 905-914, 2001.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). **Standard methods for the examination of water and wastewater.** Ed. 18, 1992.
- ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological Profile for Chromium.** Department of Health and Human Services. Public Health Service. Atlanta, US, 2008.
- AZARGOHAR, R.; DALAI, A.K. **Production of activated carbon from Luscar char: Experimental and modeling studies.** *Microporous and Mesoporous Materials*. v.85, p. 219–225, August, 2005.
- BARCELOUX, D. G. **Chromium.** *Clinical Toxicologic*. v. 37(2), p.173-194, 1999.
- BARROS, A. R. B., MOREIRA, R. F. P. M., JOSÉ, H. J. **Remoção de Metais em Água Utilizando Diversos Adsorventes.** *Revista Tecnológica*, Ed. Especial, p. 65 -72, 2000.
- BEARDEN, J. A.; BURR, A. F. **Reevaluation of X-ray atomic energy levels.** *Reviews of Modern Physics*. v. 39, n. 1, January, 1967.

- BEINROHR, E.; MANOVÁ, A.; DZUROV, J. “**Preconcentration of Cr(III) and total Cr in waters for flame AAS in a flow-through electrochemical/sorption cell, Fresenius Z.**”. *Analytical Chemistry*, v. 355, p. 528-531, 1996.
- BECEIRO-GONZÁLEZ, E.; BERMEJO-BARRERA, P.; BARCIELA-GARCIA, J.; ALONSO-BARCIELA, C. “**Speciation of chromium by determination of total chromium and chromium(III) by electrothermal atomic absorption spectrometry**”. *Journal Analytical Atomic Spectrometry*, v. 8, p. 649-653, 1993.
- BERGMANN, H.; HARDT, K. “**Analysis of dissolved Cr³⁺ and Cr⁶⁺ in water by APDC-MIBK extraction and atomic absorption spectrometry**”. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, v. 297, p. 381-383, 1979.
- BERGMANN, U.; HORNE, C. R.; COLLINS, T. J.; WORKMAN, J. M.; CRAMER, S. P. **Chemical dependence of interatomic X-ray transition energies and intensities – a study of Mn K β ” and K $\beta_{2,5}$ spectra**. *Chemical Physics Letters*, v. 302, p.119-124, 1999.
- BERNDT, H.; SCHALDACH, G. *Journal Analytical. Atomic Spectrometry*. v. 3, p. 709-712, 1989.
- BORBA, C. E. **Estudo do Processo de Troca Iônica do Sistema Multicomponente Cobre-Zinco-Sódio utilizando a Resina Amberlite IR120**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP. 167 p. 2009. Tese (Doutorado).
- BOUSSEMART, M.; VANDENBER, C. M. G.; GHADDAF, M. “**The determination of the chromium speciation in sea-water using catalytic cathodic stripping voltammetry**” *Analytical Chemistry Acta*, v. 262, n.1, p. 103-115, 1992.
- BRUHN, C.; AMBIADO, F. E.; CID, H.; WOERNER, R.; TAPIA, J.; GARCIA R. “**Analytical evaluation of a tungsten coil atomizer for cadmium, lead, chromium, manganese, nickel and cobalt. Determination by ETAAS.**” *Analytica Chimica Acta*, v. 306, p. 188-192, 1995.
- BUNLUESIN, S.; KRUATRACHUE, M.; POKETHITIYOOK, P.; UPATHAM, S.; LANZA, G. R. **Batch and continuous packed column studies of cadmium biosorption by *Hydrilla verticillata* biomass**. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, v. 103, n. 6, p. 509-513, 2007.
- CARRARA, S. M. C. M. **Estudos de Viabilidade do Reuso de Efluentes Líquidos Gerados em Processos de Galvanoplastia por Tratamento Físico-Químico**.

- Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, Brasil, p. 119, 1997.
- CASTILLA, M. C. **“Eliminación de Contaminantes Orgánicos de las aguas mediante adsorción em materiales de carbon”**. Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidade de Granada, España, 2004.
- CHANG, K. L. B.; TASSI, G.; LEE, J.; FU, W-R. **Heterogeneous N- deacylation of chitin in alkaline solution**. *Carbohydr. Res.*, v. 303, p. 327-332, 1997.
- CLAUDINO, A. **“Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes.”** Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2003. Dissertação (Mestrado).
- CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. E.; EATON, A. D. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. Ed. 20, USA, p. 3 - 66, 1998.
- COSTA, C. A. **Sorção de Íons Cobre, Níquel e Zinco com o Rejeito do Beneficiamento de Carvões e Outros Materiais Alternativos**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS, Brasil, p. 64, 1998.
- COSTA, A. C. S.; ASSIS, J.C.R.; TORRES, A.L.C.; FERREIRA, S.L.C.; KORN, M.das G.A.; GOMES, L.S. **Spectrophotometric determination of chromium with EDTA using microwave oven**. *Química Nova*, n. 22, p. 194-196, 1999.
- COSSICH, E. S. **Biossorção de Cromo (III) pela Biomassa da Alga Marinha *Sargassum sp.*** UNICAMP, Campinas – SP, Brasil, p. 64, Tese (Doutorado), 2000.
- COULTATE, T.P. **Alimentos: a Química de seus componentes**. Tradução de Jeverson Frazzon [et. al.] 3. Ed. Porto Alegre: Artmed, 2004.
- DE GREGORI, I.; DELGADO, D.; PINOCHET, H.; GRAS, N.; THIECK, M.; MUÑOZ L.; BRUHN C.; NAVARRETE, G. **“Toxic trace elements in chilean seafoods development of analytical quality control procedures”**. *The Science of the Total Environment*, III, p. 201-208, 1992.
- DELUIGI, M. T.; TIRAO, G.; STUTZ, G.; CUSATIS, C.; RIVEROS, J.A. **Dependence with the oxidation state of x-ray transition energies, intensities and natural line widths of Cr-K β spectra**. *Chemical Physics*, v. 325, p. 477-484, 2006.
- DEMIRAL, H.; DEMIRAL, I.; TÜRMEK, F.; KARABACAKOĞLU, B. **Adsorption of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbon derived from olive**

bagasse and applicability of different adsorption models. *Chemical Engineering Journal*, v.144, p. 188–196, 2008.

DEMIRATA, B.; FILIK, I. TOR; AFSAR, H. “**Separation of Cr(III) and Cr(VI) using melmine-formaldehyde resin and determination of both species in water by FAAS**”. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, v. 356, p. 375-377, 1996.

DEN BOEF, G.; DE JONG, W.J.; KRIJN, G.C.; POPPE, H. **Spectrophotometric determination of chromium(III) with EDTA.** *Analyses Chimical Acta*, n. 23, p. 557-564, 1960.

EECKHOUT, S. G.; SAFONOVA, O. V.; SMOLENTSEV, G.; BIASIOLI, M.; SAFONOV, V. A.; VYKHODTSEVA, L. N.; SIKORA, M.; GLATZEL, P. **Cr local environment by valence-to-core X-ray emissin spectroscopy.** *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v.24, p. 215-223, 2008.

EPA. 1984. **Health assessment document for chromium.** Research Triangle Park, NC: Environmental Assessment and Criteria Office, U.S. *Environmental Protection Agency*. EPA600883014F.

ESPINOZA-QUIÑONES, F. R. **Estudo da Bioacumulação de Cromo pelas Macrófitas Aquáticas *Salvinia auriculata*, *Pistia stratiotes* e *Eichhornia crassipes*, Usando Técnicas Espectrométricas de Raio-X.** *Projeto de Pesquisa para promoção a Professor Associado*, Unioeste, 2007.

ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MARTIN, N.; STUTZ, G.; TIRAO, G.; PALÁCIO, S. M.; RIZZUTTO, M. A.; MÓDENES, N. A.; SILVA JR., F. G.; SZYMANSKI, N.; KROUMOV, A. **Root uptake and reduction of hexavalent chromium by aquatic macrophytes as assessed by high-resolution X-ray emission.** *Water Research*, v. 43, p. 4159-4166, 2009a.

ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; RIZZUTTO, M. A.; ADDED, N.; TABACNIKS, M. H.; MÓDENES, N. A.; PALÁCIO, S. M.; SILVA, E. A.; ROSSI, F. L.; MARTIN, N.; SZYMANSKI, N. **PIXE analysis of chromium phytoaccumulation by the aquatic macrophytes *Eichhornia crassipes*.** *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B.*, n. 267, p. 1153-1157, 2009b.

ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MÓDENES, N. A.; CAMERA, A. S.; STUTZ, G.; TIRAO, G.; PALÁCIO, S. M.; KROUMOV, A. D.; OLIVEIRA, A. P.; ALFLEN, V. L. **Application of high resolution X-ray emission spectroscopy on the study of Cr ion adsorption by activated carbon.** *Applied Radiation and Isotopes*, v. 68, n. 12, p. 2208-2213, 2010.

- FAQUIN, V. **Fertilizantes e o Meio Ambiente**. Lavras: FAEPE, 2007.
- FENDOR, S. E. **Surface reactions of chromium in soils and waters**. *Geoderma Elsevier*, v. 67, p. 55-71, 1995.
- FERNANDEZ, R. **Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2005. Dissertação (Mestrado).
- FERNANDEZ-TURIEL, J. L. **Assessment of a Smelter Impact Area Using Surface Soils and Plants**. *Environmental Geochemistry Health*, v. 23, p. 65-78, 2001.
- FOGLER, H. S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**. ed. 3, *Prentice– Hall PTR*, 1998.
- FOUREST, E.; VOLESKY, B. “**Contribution of sulfonate groups and alginate to heavy metal biosorption by dry biomass of Sargassum fluitans**” *Environ. Sci. Technol.*, v. 30, n.1, p. 277-282, 1996.
- GHARAIBEH, S. H.; ABU-EL-SHA’R, W. Y.; AL-KOFAHI, M. M. “**Removal of selected heavy metals from aqueous solutions using processed solid residue of olive mill products**”. *Water Res.*, p. 498-502, 1998.
- GAMMELGAARD, B.; LIAO-YP, J. “**Improvement on simultaneous determination of chromium species in aqueous-solution by ion chromatography and chemiluminescence detection**”, *Analytical Chemistry Acta*, v. 354, n.1-3, p. 107-113, 1997.
- GLATZEL, P.; BERGMANN, U. **High resolution 1s core hole X-ray spectroscopy in 3d transition metal complexes-electronic and structural information**. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 249, p. 65-95, 2005.
- GODE, F.; PEHLIVAN, E. **Removal of Cr (VI) from aqueous solution by two Lewatitanion exchange resins**. *Journal Hazardous Materials*. v. 119, n. 1-3, p. 175-182, 2005.
- GÓMEZ, V.; LARRECHI, M. S.; CALLAO, M. P. **Chromium speciation using sequential injection analysis and multivariate curve resolution**. *Analytica Chimica Acta*, v.571, p. 129-135, 2006.
- GRZEBISZ, W.Z. **Copper geochemistry and availability in cultivated soils contaminated by a copper smelter**. *Journal Geochemistry Explorer*, v. 58, p. 301–307, 1997.

GUILHERME, L. R. G.; LIMA, J. M. de. **Poluição do Solo: caracterização e remediação de impactos.** Lavras: FAEPE, 2003.

GÜRSES, A.; DOCGAR, C.; KARACA, S.; AÇIKYILDIZ, M.; BAYRAK, R. **Production of granular activated carbon from waste *Rosa canina* sp. seeds and its adsorption characteristics for dye.** *Journal of Hazardous Materials B*, v. 131, p.254–259, Novembro, 2005.

HARADA, Y.; OURA, M.; WATANABE, M.; TOKUSHIMA, T. **Soft X-ray emission spectroscopy at the L-edge of transition metals in metalloproteins.** *Focused on Intermolecular Interactions in Molecular Assemblies and Biological Systems*. n. 46, p. 45-47, June. 2002.

HARRIS, P. O.; RAMELOW, G. J. **Binding of metal ions by particulate biomass derived from *Chlorella vulgaris* and *Scenedesmus quadricauda*.** *Environment Science and Technology*. v. 24, p. 220-228, 1990.

HELFFERICH, F. **Ion Exchange.** *McGraw-Hill*, New York, 1962.

HINES, A. L.; MADDOX, R. N. **Mass transfer: Fundamentals and applications.** *New Jersey: Prentice-Hall PTR*, p. 542, 1985.

HURLBUT, C. S. **Dana's manual of mineralogy.** 18th ed. New York, NY: *John Wiley and Sons, Inc.*, 346-347, 1971.

IUPAC. **Compendium of Chemical Terminology.** 2 ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Disponível em: <<http://goldbook.iupac.org.htm>>. Acesso em 25 outubro 2010.

JIMENÉZ, M. S.; MARTÍN, I.; MIR, J. M.; CASTILLO, J. R. **“Automatic chromium(III)/(VI) preconcentration and speciation by flow injection-flame AAS”**, *Atomic Spectroscopy*, v. 17, n.5, p. 201-207, 1996.

JOHNSON, C. A. **“Rapid ion-exchange technique for the separation and preconcentration of chromium (VI) and chromium(III) in fresh waters”**, *Analytical Chemistry Acta*, v. 238, p. 273-278, 1990.

- JOHNSON, J.; SCHEWEL, L.; GRAEDEL, TE. **The contemporary anthropogenic chromium cycle.** *Environmental Scienci Technologic.* v. 40, p.7060-7069, 2006.
- JONNARD, P.; JARRIGE, I.; BONNELLE, C. **Satellite lines induced by electrons of near-threshold energy in the X-ray emission band spectra of 3d, 4d, and 5d transiotion metals.** *Laboratoire de Chimie Physique.* July. 2004.
- JUNG, W.M.; AHN, H. K.; LEE, Y.; KIM, P. K.; RHEE, S. J.; PARK, T.J.; PAENG, J. K. **Adsorption characteristics of phenol and chlorophenols on granular activated carbons (GAC),** *Microchemical Journal,* v.70, p. 123, 2001.
- JUNYAPOON, S.; WEERAPONG, S. **Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by scrap iron filings.** *Kmitl Science Technologic Journal,* v. 6, n. 1,p. 3087-3093, 2006.
- KABASAKALIS, V. **“Fluorometric Cr(VI) and Cr(III) speciation with crystal violet”**, *Analytical Letters,* v. 26, n. 10, p. 2269-2275, 1993.
- KOTAS, L.; STASICKA, Z. **Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation.** *Environmental Polluetion,* v.107, n.3, p. 263-283, 2000.
- KURMAEV, E. Z.; SHIN, S.; WATANABE, M.; EGUCHI, R.; ISHIWATA, Y.; T KEUCHI, T.; MOEWES, A.; EDERER, D. L.; GAO, Y.; IWAMI, M.; YANAGIHARA, M. **Probing oxygen and nitrogen bonding sites in chitosan by X-ray emission.** *Journal of Electron Spectroscopy.* n. 225, p. 133-138, August. 2002.
- KURNIAWAN, T. A.; CHAN, G. Y. S.; LO, W.; BABEL, S. **Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals.** *Chemical Engineering Journal,* v.118, n.1-2 p.83-98, January 2006.
- LEE, C.G. **Heavy Metal Contamination in the Vicinity of the Daduk Au – Ag – Pb - Zn mine in Korea.** *Applied Geochemistry,* v. 16, p. 1377-1386, 2001.
- LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa.** 5^a ed. Editora Edgard Blücher LTDA. Cap. XVIII e XXII: Introdução aos elementos de transição e O grupo do crômio, p. 320-370, 1996.
- LEGROURI, K.; KHOUYA, E.; EZZINE, M.; HANNACHE, H.; DENOYEL, R.; PALLIER, R.; NASLAIN, R. **Production of activated carbon from a new precursor molasses by activation with sulphuric acid.** *Journal of Hazardous Materials B,* v. 118, p.259– 263, Agosto 2005.

- LEUNG, W. C.; WONG, M. F.; CHUA, H.; LO, W.; YU, P. H. F.; LEUNG, C. K. **Removal and recovery *Thiobacillus thiooxidans***. *Chemical Engineering Journal*, v. 97, p. 195-201, 2000.
- LINDSAY, W. L. **Chemical Equilibria in Soils**. Colorado: *John Wiley and Sons*, p. 449, 1979.
- LOYAUX-LAWNICZAK, S.; LECOMTE, P.; EHRHARDT, J. **Behavior of hexavalent chromium in a polluted groundwater: Redox Processes and immobilization in soils**. *Environmental Science Technology*, v. 35, p. 1350-1357, 2001.
- LYNCH, T. P.; KERNOGHAN, N. J.; WILSON, J. N. **“Speciation of metais in solution byflow injection analysis. Part 1. Sequential spectrophotometric and atomic-absorption dtectors”**, *Analyst*, v. 109, p. 839-842, 1984.
- LYTLE, C. M.; LYTLE, F. W.; YANG, N.; QIAN, J-H.; HANSEN, D.; ZAYED, A.; TERRY, N. **Reduction of Cr (VI) to Cr (III) by Wetland Plants: Potential for In Situ Heavy Metal Detoxification**. *Environmental Science Technology*, n. 32, p. 3078-3093, 1998.
- MANZOORI, J. L.; SOROURADDIN, M. H.; SHEMIRANI, F. **“Chromium speciation by a surfactant-coated alumina microcolumn using electrothermal atomic absorption spectrometry”**, *Talanta*, v. 42, p.1151-1155, 1995.
- MANZOORI, J. L.; SOROURADDIN, M. H.; SHEMIRANI, F. **“Preconcentration and spectrophotometric determination of Cr(VI) and total chromium in drinking-water by sorption of chromium diphenylcarbazone with surfactant coated alumina”**, *Analytical Letters*, v. 29, n. 11, p. 2007-2014, 1996.
- MARTIN, Neiva. **Estudo da redução de Cr (VI) usando espécies de macrófitas aquáticas vivas pela técnica de fluorescência de raios X de alta resolução**. Toledo: Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Universidade do Oeste do Paraná, 2008. 115 p. Dissertação (Mestrado).
- MESQUITA, L. M. S. **RT0020/95, CETEM/CNPq**, Rio de Janeiro, p. 38, 1995.
- MILACIC, R.; STUPAR, J.; KOZUH, N.; KOROSIN, J. **“Critical evaluation of three analytical techniques for the determination of chromium(VI) in soil extracts”**, *Analyst*, v. 117, p. 125-130, 1992.
- MÓDENES, N. A.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; PALÁCIO, S. M.; KROUMOV, A. D.; STUTZ, G.; TIRAO, G.; CAMERA, A. S. **Cr (VI) reduction by activated carbon**

- and non-living macrophytes roots as assessed by K β spectroscopy.** *Chemical Engineering Journal*. v. 162, n. 1, p. 266-272, 2010.
- MOHAN, D.; PITTMAN, C. U. **Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri and hexavalent chromium from water.** *Journal Hazardous Materials*, v.137, p. 762-811, 2006.
- MOHAN, D.; SINGH, K. P.; SINGH, V. K. **Removal of hexavalent chromium from aqueous solution using low-cost activated carbons derived from agricultural waste materials and activated carbon fabric cloth.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 44, p. 1027-1042, 2005.
- MOHAN, D.; SINGH, K. P.; SINGH, V. K. **Trivalent chromium removal from wastewater using low-cost activated carbons derived from agricultural waste materials and activated carbon fabric cloth.** *Journal Hazardous Materials*, v. 135, p. 280-295, 2006.
- MOHAN, S.; GANDHIMATHI, R. **Removal of heavy metal ions from municipal solid waste leachate using coal fly ash as an adsorbent.** *Journal of Hazardous Materials*. 2009.
- MULAUDZI, L. V.; van STADEN, J. F.; STEFAN, R.I. **Determinations of chromium (III) and chromium (VI) by use of a spectrophotometric sequential injection system.** *Analytica. Chemica Acta*, v. 467, p. 51-60, 2002.
- OLIVEIRA, F.C., MARQUES, M.O., BELLINGIERI, P. A. **Efeito da aplicação do lodo de esgoto em Latossolo Vermelho Escuro Textura média em sorgo granífero.** In: *CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO (24.: 1993: Goiânia) Anais...* Brasília: SBCS. 1993.
- PACHECO, C. E. M. **Compilação de Técnicas de Prevenção à Poluição para a Indústria de Galvanoplastia: Projeto Piloto de Prevenção à Poluição em Indústrias de Bijuterias no Município de Limeira.** CETESB, 4.ed., São Paulo, Brasil, p. 37, 2002a.
- PACHECO, C. E. M. **Projeto piloto de prevenção à poluição em indústrias de bijuterias no município de Limeira: casos de sucesso.** CETESB, São Paulo, Brasil, p. 32, 2002b.
- PANTELOURIS, A.; MODROW, H., PANTELOURIS, M., HORMES, J.; REINEN, D. **The influence of coordination geometry and valency on the K-edge absorption**

- near edge spectra of selected chromium compounds.** *Chemical Physics*, v. 300, p. 13-22, 2004.
- PANTSAR-KALLIO, M.; MANNIENEN, P. K. G. “**Speciation of chromium by coupled column HPLC-ICP-MS the effects of interferin ions**”, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, v. 355, p. 716-718, 1996.
- PAPP, J. F.; LIPIN, B. R. **Chromium and chromium alloys.** In: **Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology.** John Wiley & Sons, Inc, p. 468-526, 2001.
- PAVEL, J.; KLIMENT, J.; STOERK, S.; SUTER. “**Perservation of traces of chromium(VI) unwater and waste water samples**”, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, v. 321, p. 587-591, 1985.
- PFLAUM, R. T.; HOWICK, L. C. **The chromium diphenylcarbazide reaction.** *Journal of the American Chemical Society*, v. 78, p. 4862-4866, 1956.
- PIERZYNSKI, G. M.; SIMS, J. T.; VANCE, G. F. **Soils and environmental quality.** Lewis Publishers, Boca Raton: Lewis Publishers, p. 313, 1994.
- PIETROBELLI, J. M. T. DE A.; MÓDENES, A. N; FAGUNDES-KLEN, M. R., ESPINOZA-QUIÑONES, F.R. **Cadmium, Copper and Zinc Biosorption Study by Non-Living Egeria densa Biomass.** *Water Air Pollution* , p. 385-392, February 2009.
- POSTA, J.; ALIMONTI, A.; PETRUCCI, F.; CAROLI, S. “**On-line separation and preconcentration of chromium species in seawater**”, *Analytical Chimistry Acta*, v. 325, p.185-193, 1996.
- RAO, M.; PARWATE, A. V.; BHOLE, A. G. **Removal of Cr⁶⁺ and Ni²⁺ from aqueous solution using bagasse and fly ash.** *Waste Manage*, v. 22, p. 821-830, 2002.
- ROZADA, F.; OTERO, M.; MORÁN, A.; GARCÍA, A.I. **Activated carbons from sewage sludge and discarded tyres: Production and optimization.** *Journal of Hazardous Materials B*, v. 124, p.181-191, Junho, 2005.
- RUOTOLO, L. A. M.; GUBULIN, J. C. **Optimization of Cr (VI) electroreduction from synthetic industrial wastewater using reticulated vitreous carbon electrodes modified with conducting polymers.** *Chemical Engineering Journal*, v. 149, p. 334-339, 2009.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes.** *John Wiley & Sons*, New York, p. 432, 1984.

SAFONOV, V. A.; VYKHODTSEVA, L. N.; POLUKAROV, Y. M.; SAFONOVA, O. V.; SMOLENTSEV, G.; SIKORA, M.; EECKHOUT, S. G.; AND GLATZEL, P. **Valence-to-Core X-ray Emission Spectroscopy Identification of Carbide Compounds in Nanocrystalline Cr Coatings Deposited from Cr(III) Electrolytes Containing Organic Substances.** *Journal Physical. Chemical B*, v. 110, n. 46, p.23192 -23196, 2006.

SCHIEWER, S.; VOLESKY, B. **“Modeling of proton-metal ion Exchange in biosorption”.** *Environmental Science & Technology*, v. 29, n. 12, p. 3049-3058, 1995.

SCHNEIDER, I. A. H.; RUBIO, J. **Sorption of heavy metal ions by the non-living biomass of freshwater macrophytes.** *Environmental Science Technologic*, p. 2213-2217, 1999.

SCHNEIDER, I.A.H.; RUBIO, J.; SMITH, R.W. **Biosorption of metals onto plant biomass exchange adsorption or surface precipitation.** *International Journal of Mineral Processing*, v.62, p.111-120, 2001.

SENTHILKUMAAR, S.; BHARATHI, S.; NITHYANANDHI, D.; SUBBURAM, V. **Biosorption of toxic heavy metals from aqueous solution.** *Biorecourse Technol*, p. 163-165, 2000.

SHANKER, A. K.; CERVANTES, C.; LOZA-TAVERA, H. **Chromium toxicity in plants.** *Environment International*, v. 31, p. 739-753, 2005.

SHARMA, Y. C. **Cr (VI) from industrial effluents by adsorption on an indigenous low-cost material, colloids surf.** *Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 215, p. 155-162, 2003.

SHOFSTAHL, J. H.; KEEK, L.; HARDY, J. K. **“Method for the determination of chromium(VI) as chromium (VI)-Dibenzylidithiocarbamate”.** *Mikrochimica Acta*, v. 11, p. 67-76, 1989.

SILVA, E. A. **Estudo da remoção dos ions cromo (III) e cobre (II) em coluna de leito fixo pela alga marinha *Sargassum sp.*** Campinas: Faculdade de Engenharia Química. 165 p. 2001. Tese (Doutorado)

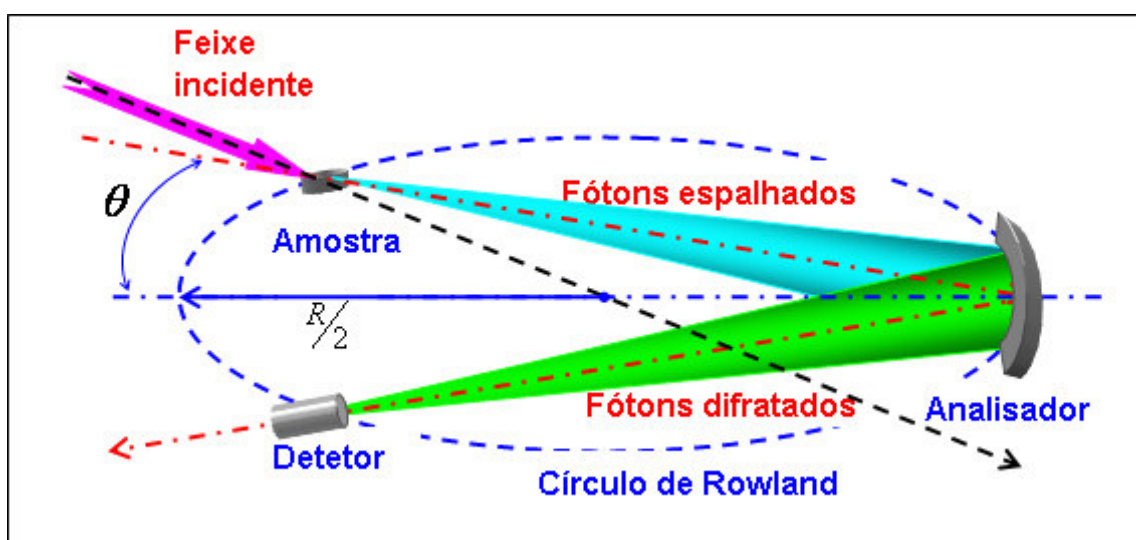
- SPARKS, D. L. **Environmental soil chemistry**. San Diego, Academic Press, p. 267, 1995.
- SPERLING, M.; YIN, X.; WELZ, B. “**Differential determination of chromium (VI) and total chromium in natural waters using flow injection on-line separation and preconcentration electrothermal atomic absorption spectrometry**”. *Analyst*, v. 117, p. 629-635, 1992.
- STASINAKIS, A. S.; THOMAIDIS, N. S.; LEKKAS, T. D. **Speciation of chromium in wastewater and sludge by extraction with liquid anion exchanger Amberlite LA -2 and electrothermal atomic absorption spectrometry**. *Analytica. Chemica Acta*, v. 478, n. 1, p. 119-127, 2003.
- STEWART, I.; HORLICK, G. “**Investigations into chromium speciation by electrospray mass-spectrometry**”, *Journal Analytical Atomic Spectrometry*, v. 1, n. 12, p. 1203-1214, 1996.
- SULE, P. A.; INGLE Jr., J. D. **Determination of the speciation of chromium with an automated two-column ion-exchange** *Analytica. Chemica Acta*, v. 326, p. 85-93, 1996.
- TASCH, P.; DAMIANI, F. **XRF – X-ray Fluorescence Spectroscopy**. 2000.
- THOMPSON, A. *X –Ray Data Booklet*, 2009. Disponível em: <http://xdb.lbl.gov.htm>. Acesso em: 27 outubro 2009.
- TIRAO, G.; DELUIGI, M. T.; STUTZ, G.; CUSATIS, C. **Análisis del espectro de emisión K β del cromo en compuestos con diferentes estados de oxidación**. In: IX SEMINÁRIO LATINO AMERICANO DE ANÁLISES POR TÉCNICAS DE RAIOS-X – Livro de Resumos, 2004a.
- TIRAO, G.; STUTZ, G.; CUSATIS, C. **An inelastic X-ray scattering spectrometer at LNLS**. *Journal of Synchrotron Radiation*, v. 11, p.335–342, 2004b.
- TIRAO, G.; DELUIGI, M. T.; STUTZ, G.; CUSATIS, C.; RIVEROS, J.A. **Dependence with the oxidation state of X-ray transition energies, intensities and natural line widths of CrK β spectra**. *Chemical Physics*, v. 325, p. 477– 484, 2006.
- TIRAO, G.; CEPPI, S.; CAPPELLETTI, A. L.; PANNUNZIO MINER, E. V. **Oxidation state characterization in Cr oxides by means of Cr-K β emission spectroscopy**. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. N. 71, p. 199-205, 2010.

- TOMLINSON, M. J.; CARUSO, J. A. “**Speciation of chromium using thermospray nebulization as sample introduction into inductively-coupled plasma-mass spectrometry**”, *Analytical Chemistry Acta*, v. 322, n. 1-2, p. 1-9, 1996.
- VEIT, M. T. **Estimação dos parâmetros de transferência de massa para bioadsorção de cromo (III) e níquel (II) num sistema de contínuo em coluna de leito fixo pela biomassa de alga marinha sargassum filipendula**. Maringá: Universidade Estadual de Maringá. Tese (Doutorado em Engenharia Química), 2006.
- VIDOTTI, E. C.; ROLLEMBERG, M. C. E. **Algas: da economia dos ambientes aquáticos à biorremediação e à química analítica**. *Química Nova*, v. 27, n. 1, São Paulo, 2004.
- VOLESKY, B., HOLAN, Z. R. **Biosorption of Heavy Metals**. *Biotechnol. Prog.*, v. 11, p. 235-250, 1995.
- WALSH, A.; O’HALLORAN, J., “**Chromium speciation in tannery effluent – I. An assessment of techniques and the role of organic Cr(III) complexes**”, *Water Research*, v. 30, n.10, p. 2393-2400, 1996.
- ZOOROB, G.; TOMLINSON, M.; WANG, J. S.; CARUSO, J. “**Evaluation of the direct-injection nebulizer in the coupling of highperformance liquid-chromatography to inductively-coupled plasma-mass spectrometry**”, *Journal Analytical Atomic Spectrometry*, v. 10, n. 5, p. 353-358, 1995.

ANEXO I

A linha em roxo indica a direção do feixe monocromático, a linha em amarelo a direção dos raios-X difratados pelo analisador.

Um feixe de fótons de raios X bem colimado e monocromático com energia e momento (E_1 e q_1) foram utilizados para bombardear a amostra. Os fótons espalhados também apresentam energia e momento (E_2 e q_2). Estes foram selecionados em comprimento de onda de acordo com a lei de Bragg, num arranjo de cristais analisadores posicionado sobre uma superfície esférica (Círculo de Rowland) que cobre um ângulo sólido $d\Omega$. Os fótons difratados foram monocromáticos e foram focalizados num detector de alta eficiência, onde foram coletados. O esquema de um espectrômetro de espalhamento inelástico de raios-X pode ser visto na Figura A1.3:



FONTE: ESPINOZA QUIÑONES, 2007

FIGURA A1.1 - Esquema de um espectrômetro de espalhamento inelástico de raios-X.

O número de fótons espalhados dentro de uma dada energia forneceu informação sobre as propriedades intrínsecas dos componentes da amostra. Devido à baixa seção de choque de espalhamento inelástico, somente uma pequena porção dos feixes incidentes foi espalhada. Portanto, o experimento baseado no espalhamento inelástico de fótons de raios X necessitou de um feixe incidente intenso e brilhante; um analisador que permitiu selecionar uma dada energia e de focalizar toda a radiação difratada num detector e realizou a análise em energia dos fótons espalhados, variando o ângulo de incidência do feixe espalhado sobre o analisador e a focalização no detector (TIRAO, *et al.*, 2004; ESPINOZA QUIÑONES, 2007).

ANEXO II

Os dados armazenados de cada scan contêm os intervalos das posições do analisador, monitor e detector dentro do círculo de Rowland, o tempo de irradiação em cada posição e o número total de posições do sistema analisador-detector para conformar cada espectro de emissão de raios – X em torno das linhas espectrais $K\beta$ do cromo. A Tabela A2.1 apresenta como esses dados obtidos foram registrados:

TABELA A2.1 - Dados obtidos pelo programa da linha D12A (alinea).

```
#S 4 a2scan sba1 0 1208 t 0 29040 50 2
#D Thu Mar 12 21:22:31 2009
#T 2 (Seconds)
#G0 0 0 0 0 0 1 0 0 0 0 0 0 50 0 0.1 0 68 68 50 -1 1 1 3.13542 3.13542 0 463.6 838.8
#G1 5.4307 5.4307 5.4307 90 90 90 1.156975216 1.156975216 1.156975216 90 90 1 1 0 0 -1 0 30.3232 15.1616
89.99999982 1.7 0 0 10.87447001 14.01203006 0 7.594311362 0 0 1.540572334 1.190725521
#G2 0
#Q 1.08098 -1.08098 3.97105
#P0 105.5513 0 0 0 -1.3361031e-09 -1.8975572e-07 -5e-06 -5e-06
#P1 -3 0.1839917 94 45 2.692944 0.2 33.106 -0.07394
#P2 -1.0553913 0.19302447 0.021905829 1.4201675 60720 2525 0
#N 10
#L sba1 Transl H K L Epoch Seconds Ion.ch. Monitor Detector
0 0 1.08098 -1.08098 3.97105 1838 2 738081 27566 7022
24 581 1.08098 -1.08098 3.97105 1841 2 738067 27376 7224
48 1162 1.08098 -1.08098 3.97105 1844 2 737740 27422 7324
72 1742 1.08098 -1.08098 3.97105 1847 2 738120 26970 7778
97 2323 1.08098 -1.08098 3.97105 1850 2 737946 27440 7854
121 2904 1.08098 -1.08098 3.97105 1853 2 737537 27822 8414
145 3485 1.08098 -1.08098 3.97105 1856 2 737480 27672 8980
169 4066 1.08098 -1.08098 3.97105 1859 2 737352 27352 9304
193 4646 1.08098 -1.08098 3.97105 1862 2 737181 28154 9854
217 5227 1.08098 -1.08098 3.97105 1866 2 737481 27242 10334
242 5808 1.08098 -1.08098 3.97105 1869 2 737420 27800 10750
266 6389 1.08098 -1.08098 3.97105 1872 2 737047 27268 11618
290 6970 1.08098 -1.08098 3.97105 1875 2 737208 27180 12324
314 7550 1.08098 -1.08098 3.97105 1878 2 737350 27422 13354
338 8131 1.08098 -1.08098 3.97105 1881 2 737078 27390 14574
362 8712 1.08098 -1.08098 3.97105 1884 2 737282 27514 16366
387 9293 1.08098 -1.08098 3.97105 1887 2 737319 27102 18350
411 9874 1.08098 -1.08098 3.97105 1890 2 737170 27692 20752
435 10454 1.08098 -1.08098 3.97105 1894 2 737101 27660 23448
459 11035 1.08098 -1.08098 3.97105 1897 2 737363 27148 25788
483 11616 1.08098 -1.08098 3.97105 1900 2 737675 27248 27714
```

ANEXO III

Para determinar o tempo de equilíbrio e a taxa de remoção de íons de cromo, foram feitos testes cinéticos tanto para o adsorvente carvão ativado como para a resina catiônica. Nas tabelas A3.1, A3.2, A3.3 e A3.4 a seguir, são resumidos os resultados dos testes cinéticos de adsorção, realizados a pH inicial de 3,5.

TABELA A3.1 - Cinética de adsorção pelo carvão ativado tratado com Cr (III).

Tempo (h)	Conc. de Cr (III) (meq L⁻¹)	pH final	% de remoção
0	10,57	3,5	0
0,08	9,75	3,6	7,8
0,33	9,10	4,3	13,9
0,75	8,32	4,6	21,3
2,0	6,21	4,7	41,2
6,0	3,35	4,7	68,3
12	0,78	4,9	92,6
24	0,0023	5,1	99

TABELA A3.2 - Cinética de adsorção pelo carvão ativado tratado com Cr (VI).

Tempo (h)	Conc. de Cr (VI) (meq L⁻¹)	pH final	% de remoção
0	10,80	3,5	0
0,08	9,12	5,0	15,5
0,33	7,74	6,0	28,3
0,75	6,56	6,0	39,2
2,0	6,13	6,9	43,2
6,0	6,05	7,0	43,9
12	5,98	7,2	44,6
24	5,80	7,2	46,3

TABELA A3.3 - Cinética de troca iônica pela resina catiônica tratada com Cr (III).

Tempo (h)	Conc. de Cr (III) (meq L⁻¹)	pH final	% de remoção
0	10,57	3,5	0
0,08	6,89	3,5	34,8
0,33	2,11	3,6	80,0
0,75	0,25	3,8	97,6
2,0	0,012	4,3	99,8
6,0	0,003	4,5	99,0
12	0	4,4	100,0
24	0	4,4	100,0

TABELA A3.4 - Cinética de troca iônica pela resina catiônica tratada com Cr (VI).

Tempo (h)	Conc. de Cr (VI) (meq L⁻¹)	pH final	% de remoção
0	10,80	3,5	0
0,08	6,38	3,5	40,9
0,33	6,37	4,3	41,0
0,75	6,70	4,4	37,9
2,0	6,40	4,7	40,7
6,0	6,38	4,7	40,9
12	6,22	4,9	42,4
24	6,53	5,1	39,5

ANEXO IV

Para a conversão da posição do SBA em energia, é necessário usar informações da relação entre a energia da radiação (E) e seu equivalente na sua posição angular do SBA, descrito pela Equação A.4.1 a seguir:

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (\text{A4.1})$$

De acordo com a Lei de Bragg, a relação entre o comprimento de onda e a posição angular do SBA é dada pela Equação (A4.2):

$$n \cdot \lambda = 2d \sin(\theta) \quad (\text{A4.2})$$

Onde d é o espaçamento espacial entre os planos difratores e θ é o ângulo de incidência dos raios X relativo à superfície dos planos difratores.

Juntando essas duas equações: (A4.1) e (A4.2), resulta na relação entre a energia selecionada pelo analisador e o ângulo de incidência da radiação que vem da amostra, demonstrada na Equação (A4.3):

$$E(\theta) = \frac{hc}{2d} \frac{1}{\sin(\theta)} \quad (\text{A4.3})$$

Isto quer dizer que para cada posição do SBA, o analisador seleciona um único comprimento de onda. Porém, como linha espectral de referência utilizada foi a $K\beta_{1,3}$ do cromo metálico não é perturbada pelo estado de oxidação do metal e cuja posição angular é $\theta_0 = 85,824^\circ$ e energia $E_0 = 5946,7eV$, a Equação A4.3 pode-se ser normalizada àquela referente à linha padrão do cromo metálico, obtendo-se a Equação (A4.4).

$$\left. \begin{array}{l} E(\theta) = \frac{hc}{2d} \frac{1}{\sin(\theta)} \\ E_0 = \frac{hc}{2d} \frac{1}{\sin(\theta_0)} \end{array} \right\} \begin{array}{l} E(\theta) = \frac{\sin(\theta_0)}{\sin(\theta)} E_0 \\ \Rightarrow E(\theta) = E_0 \frac{\sin(\theta_0)}{\sin(\theta)} \end{array} \quad (\text{A4.4})$$

O comportamento linear entre os passos (x) dados pelo motor acoplado ao SBA e o ângulo (θ) girado pelo SBA é mostrado pela Equação A4.5:

$$\theta(x) = \theta_0 + \frac{8,85}{3600} [x_0 - x] \quad (\text{A4.5})$$

ANEXO V

Escalonamento do espectro de emissão $K\beta$ do cromo metálico em torno de 6000 eV
(FIGURA A5.1):

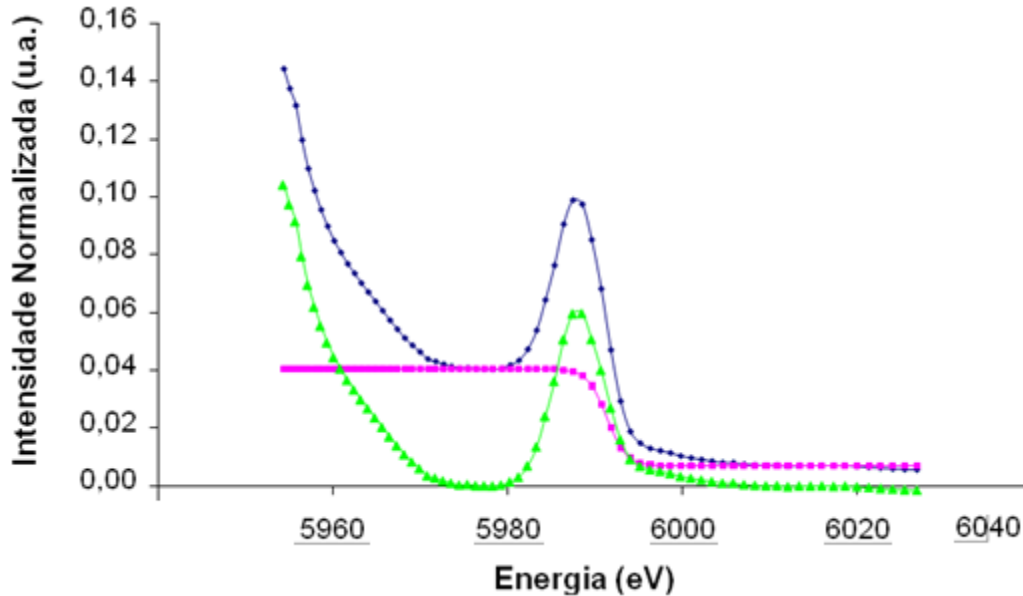


FIGURA A5.1 - Efeito de escalonamento da linha de base do espectro (linha azul). Função escalonamento suave em torno da borda de absorção do cromo (linha roxa). Espectro resultando após a subtração do efeito da borda de absorção (linha verde).

Para corrigir tal escalonamento do espectro, foi proposta uma função suave e contínua que represente esse escalonamento (função escalonamento), na forma da Equação A5.1.

$$f(E) = h_0 - \frac{h}{1 + \exp\left[\frac{E_{abs} - E}{w}\right]} \quad (A5.1)$$

Onde, E_{abs} é a energia da borda de absorção, w é a largura experimental da borda de absorção, h_0 a linha base mais alta e h é a diferença entre a linha base mais alta e a mais baixa do pico $K\beta_{2,5}$. Os parâmetros h_0 e h variam para cada espectro. Os parâmetros E_{abs} e w foram extraídos do espectro de absorção do cromo, mostrada na Figura A5.2, onde a função derivada (linha verde) do espectro de absorção evidencia o ponto de inflexão da borda de absorção (E_{abs}) e a largura da borda (w).

Na Figura A5.2, mostra-se o espectro de absorção para o cromo, onde se pode visualizar a borda de absorção. Para definir a borda de energia, obteve-se a derivada desse

espectro como mostrado na Figura A5.2 (linha verde), na energia de 5.992,3 eV para o Cr(VI) e energia de 5.991,8 eV para o Cr(III), com largura (w) de 1,1 eV.

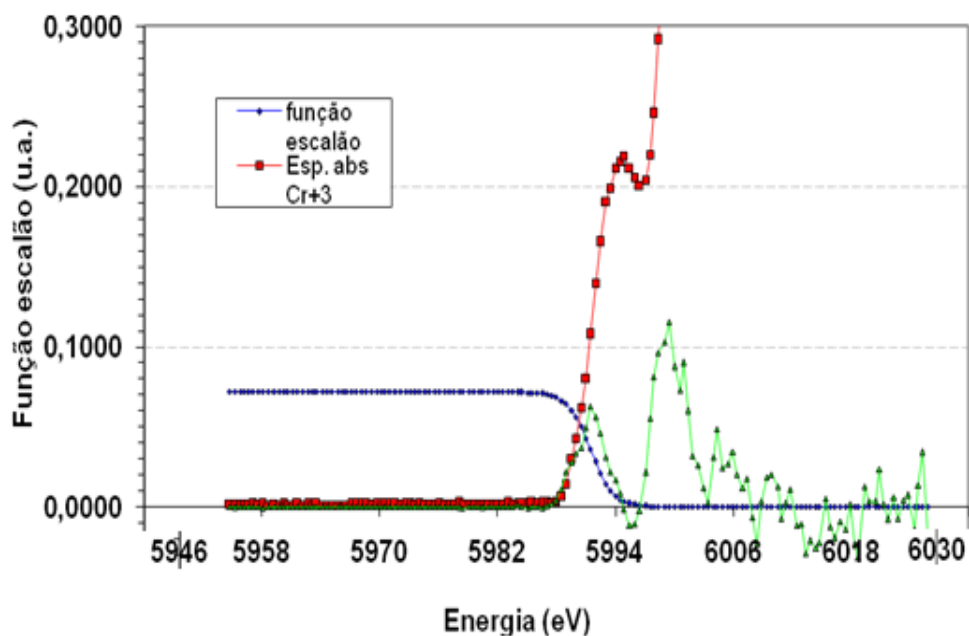


FIGURA A5.2 - Espectro de absorção do cromo (linha vermelha), derivada do espectro de absorção (linha verde) e função escalão de acordo com os parâmetros intrínsecos da borda de absorção do cromo (Eabs e w).

Para determinar as intensidades das áreas de cada linha espectral, a energia do centróide da linha e sua respectiva largura, foi necessário subtrair a contribuição da matriz e borda de absorção de todos os espectros. Feito isso, tanto nas amostras dos padrões (Cr⁰, Cr(III), Cr(IV) e Cr(VI)) como nos adsorventes (carvão ativado e resina catiônica), os espectros se apresentam sem a contribuição da matriz e da borda de absorção, estando na forma adequada para extrair as intensidades das áreas de cada linha espectral, a energia do centróide da linha e sua respectiva energia.

Na região entre 5970-6040 eV, as linhas espectrais $K\beta_{2,5}$ nas amostras de carvão ativado tratadas com íons de Cr(III) estão sobrepostas sobre um fundo (Figura A5.3a). Na Figura A5.3b, mostra-se o ajuste do efeito matriz (linha vermelha), enquanto que na Figura A5.3c a função escalão (linha vermelha) é proposta para subtrair a borda de absorção. Finalmente, na Figura A5.3d o espectro de emissão $K\beta$ é mais bem destacada a linha espectral satélite Cr- $K\beta_{2,5}$.

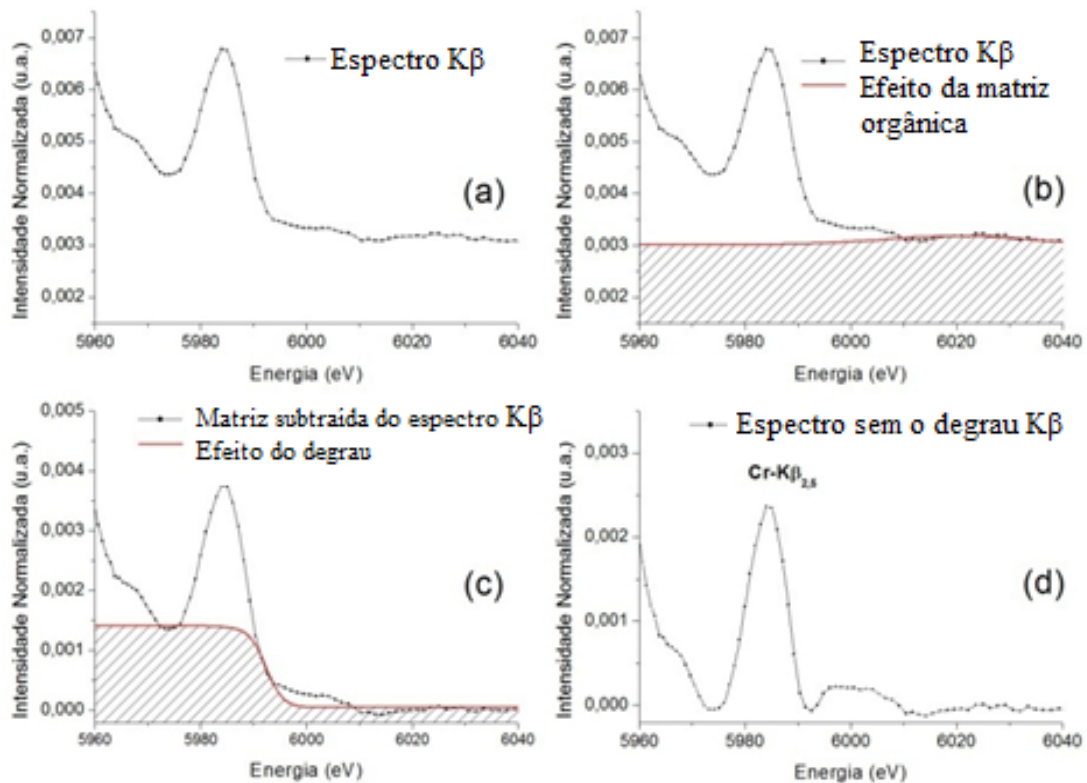


FIGURA A5.3 - Espectro K β parcial na região de energia de Cr-K $\beta_{2,5}$ para amostra de carvão após o processo de adsorção usando a solução de Cr (III). (a) Espectro K β , (b) efeito da matriz orgânica e espectro K β , (c) Matriz subtraída do espectro K β e efeito do degrau, e (d) Espectro K β sem o degrau.

Similarmente, nas Figuras A5.4 a,b,c e d, mostra-se os dois artefatos a serem subtraídos (linhas vermelhas) dos espectros de emissão K β de amostras carvão ativado tratado com soluções contendo Cr(VI).

A baixa estatística encontrada, neste caso, se deve a baixa concentração de cromo adsorvido no carvão ativado, causando uma maior contribuição de fundo (espalhamento de raios X na matriz de carvão) ao invés de uma melhor relação entre a intensidade da linha espectra satélite Cr-K $\beta_{2,5}$ e o fundo. Contudo a estatística foi o suficiente para observar com razoável intensidade a linha de interesse Cr-K $\beta_{2,5}$.

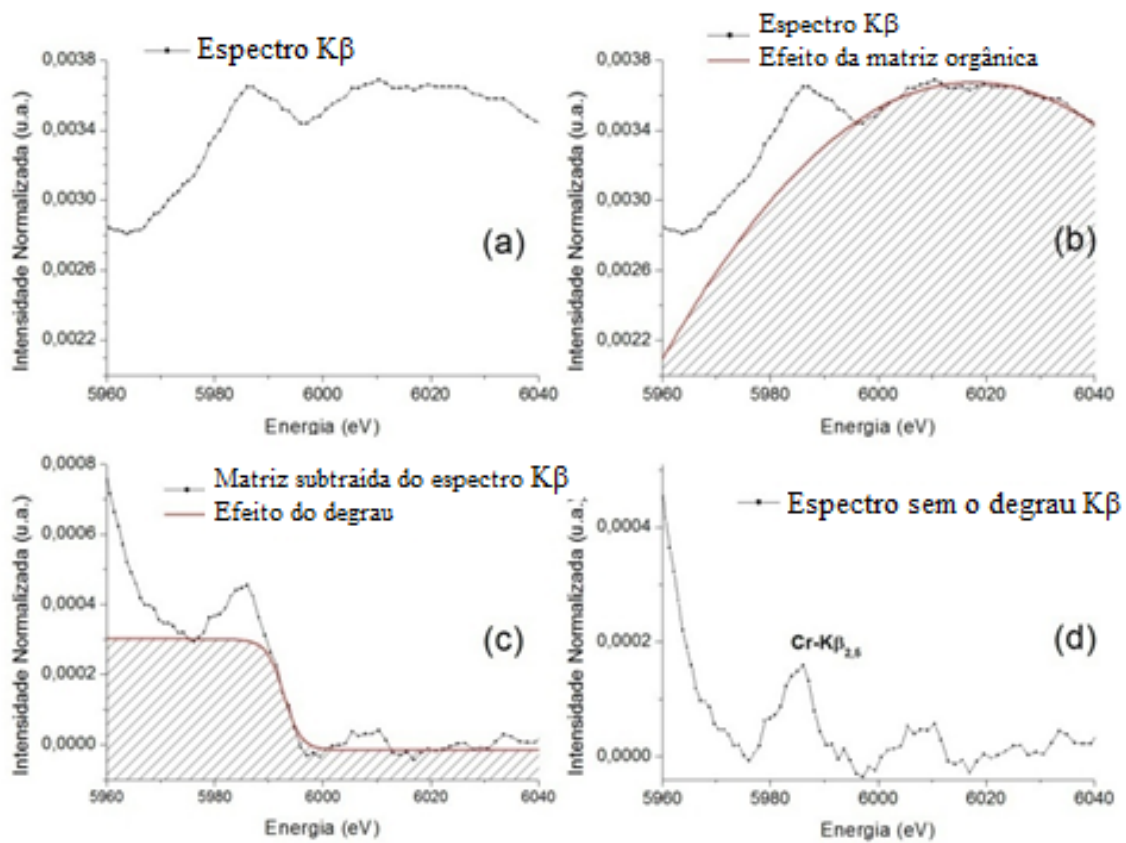


FIGURA A5.4 - Espectro K β parcial na região de energia de Cr-K $\beta_{2,5}$ para amostra de carvão após o processo de adsorção usando a solução de Cr(VI). (a) Espectro K β , (b) efeito da matriz orgânica e espectro K β , (c) Matriz subtraída do espectro K β e efeito do degrau, e (d) Espectro K β sem o degrau.

ANEXO VI



Contents lists available at ScienceDirect

Applied Radiation and Isotopes

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apradiso



Application of high resolution X-ray emission spectroscopy on the study of Cr ion adsorption by activated carbon

Fernando R. Espinoza-Quiñones^{a,*}, Aparecido N. Módenes^a, Adriana S. Câmara^a, Guillermo Stutz^b, German Tirao^{b,c}, Soraya M. Palácio^a, Alexander D. Kroumov^d, Ana P. Oliveira^a, Vanessa L. Alfien^a

^a Postgraduate Program of Chemical Engineering, NBQ, Paraná West State University, Rua da Faculdade 645, 85903-000 Toledo, Paraná, Brazil

^b Facultad de Matemática, Astronomía y Física, Universidad Nacional de Córdoba, Medina Allende y Haya de la Torre, 5000 Córdoba, Argentina

^c Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Rivadavia 1917, C1033AAJ, Ciudad de Buenos Aires, Argentina

^d University of Kentucky, Center of Applied Energy Research and Biosystem Agricultural Engineering, 212 C.E. Barnhart Building, Lexington, KY 40546-0276, USA

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 June 2009

Received in revised form

20 April 2010

Accepted 2 June 2010

Keywords:

Cr(VI) reduction

Adsorption

Activated carbon

High-resolution K β spectroscopy

ABSTRACT

In this work granular activated carbon has been chosen as an adsorbent in order to investigate the Cr(VI) reduced by adsorption experiments. Several batch chromium-sorption experiments were carried out using 0.25 g of granular activated carbon in 50 mL aqueous solution containing approximately 70 and 140 mg L⁻¹ of Cr(VI) and Cr(III), respectively. Cr-K β fluorescence spectra of Cr adsorbed in a carbon matrix and Cr reference materials were measured using a high-resolution Johann-type spectrometer. Based on evidence from the Cr-K β satellite lines, the Cr(VI) reduction process has actually happened during metal adsorption by the activated carbon.

© 2010 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Environmental pollution with metals is a global problem, and the development of new technologies for metal removal from waste waters is therefore of significant interest. Chromium is introduced into ecosystems as a result of different industrial activities such as iron and steel manufacturing, tannery, chromium plating and other anthropogenic sources, and represents a severe environmental hazard. The concentration and toxicity of soluble chromium and its mobility in aquatic ecosystem depends on its oxidation state (Soares et al., 2008). Although chromium as a trivalent form is an essential element for humans at low dose, the hexavalent one is recognized as a carcinogenic and mutagenic agent (Brauer and Wetterhahn, 1991).

Significant efforts have been directed toward the use of methods for the removal of metal ions from industrial effluents, including chemical precipitation, solvent extraction, oxidation, reduction, dialysis/electrodialysis, electrolytic extraction, reverse osmosis, ion-exchange, evaporation, cementation, dilution, adsorption, filtration, flotation, air stripping, steam stripping, flocculation, sedimentation, soil flushing/washing chelation, etc. (Hankins et al., 2006; Hasany and Ahmad, 2006; Pascal et al.,

2007; Polat and Erdogan, 2007; Wang and Wai, 2007; Qiu et al., 2009). Among these, adsorption has evolved as the front line of defense and especially for those metal ions that cannot be removed by other techniques (Mohan and Singh, 2002). The adsorption process is governed by Van der Waals forces that exist between molecules. The highly porous nature of a good adsorbent provides a large surface area for contaminants to collect. Molecules at the surface of a solid attract other molecules, allowing improved separation of components of the flow system. Among the great variety of adsorbents, the active carbon is very effective in removing pollutants (Sarin and Pant, 2006; Acharya et al., 2009).

Nowadays, valence-to-core X-ray emission spectroscopy has allowed the retrieval of information about the chemical and physical properties of materials without introducing alterations on the results, for example as seen in several studies about the application of chemical techniques on plant-based hexavalent chromium reduction (Lytle et al., 1998).

When a synchrotron radiation-based X-ray emission spectroscopy is used to speciate 3d-transition metal, the metal K β spectra could be enhanced in order to measure the K β transition energies that are often dominated by the oxidation state and chemical environment. In an experimental setup that employs a solid state detector to record the K fluorescence emission (e.g. for Ge the resolving power is $E/\Delta E \sim 40$), the K α and K β groups can be separated from each other but no fine structure can be resolved. In addition, in order to be able to separate spectral features within

* Corresponding author. Tel.: +55 45 3379 7092; fax: +55 45 3379 7002.

E-mail addresses: fespiñoza@terra.com.br, espiñoza@unioeste.br (F.R. Espinoza-Quiñones).