



MAÍRA DOS SANTOS PIRES

**FIRST-PRINCIPLES CALCULATIONS OF STRUCTURAL
AND ELECTRONIC PROPERTIES OF Cu (II) DOPED
MAGNETITE FOR CrO_4^{2-} ADSORPTION**

**LAVRAS - MG
2020**

MAÍRA DOS SANTOS PIRES

**FIRST-PRINCIPLES CALCULATIONS OF STRUCTURAL AND ELECTRONIC
PROPERTIES OF Cu (II) DOPED MAGNETITE FOR CrO₄²⁻ ADSORPTION**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em Química/Bioquímica, para a obtenção do título de doutora.

Prof. Dr. Teodorico de Castro Ramalho
Orientador

**LAVRAS - MG
2020**

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

Pires, Maíra dos Santos.

First-principles calculations of structural and electronic
properties of Cu (II) doped magnetite for CrO_4^{2-} adsorption / Maíra
dos Santos Pires. - 2020.

92 p. : il.

Orientador: Teodorico de Castro Ramalho.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Lavras, 2020.

Bibliografia.

1. Magnetita. 2. Adsorção. 3. Dopagem. I. Ramalho, Teodorico
de Castro. II. Título.

MAÍRA DOS SANTOS PIRES

FIRST-PRINCIPLES CALCULATIONS OF STRUCTURAL AND ELECTRONIC PROPERTIES OF Cu (II) DOPED MAGNETITE FOR CrO₄²⁻ ADSORPTION

CÁLCULOS DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DA MAGNETITA DOPADA COM Cu (II) PARA ADSORÇÃO DE CrO₄²⁻

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em Química/Bioquímica, para a obtenção do título de doutora.

APROVADA em 18 de junho de 2020.

Prof. Dra. Daiana Mancini Teixeira	UFLA
Prof. Dr. Francisco Guilherme Esteves Nogueira	UFSCar
Prof. Dr. Igor Saulo Santos de Oliveira	UFLA
Prof. Dr. Jonas Leal Neto	UFLA

Prof. Dr. Teodorico de Castro Ramalho
Orientador

**LAVRAS - MG
2020**

Com gratidão, aos meus amados pais, José Roberto e Maria Regina, meus maiores exemplos de sabedoria e humildade.

Ao meu querido irmão, Leonardo, pela amizade sincera e apoio incondicional.

Ao meu marido, Telles, por todo amor e companheirismo.

Dedico

AGRADECIMENTOS

A Deus e a Nossa Senhora Aparecida por terem iluminado e guiado meu caminho para a realização deste sonho.

Aos meus pais e ao meu irmão, minha fonte inesgotável de amor e carinho. Eu vivo por vocês!

Ao Telles, meu marido e colega de profissão, agradeço por enfrentar comigo todos os desafios, evidenciando amor e carinho em todos os momentos.

Aos meus avós pelas orações que, com toda certeza, foram imprescindíveis para que eu pudesse chegar até aqui. Em especial, ao meu querido e eterno “vô” Odilon, que deixou de ser meu anjo na terra para ser meu anjo no céu.

Aos meus tios Flávio e Luciana pelo apoio e presença constante em todas as etapas de minha vida.

A minha grande amiga Maisa que, apesar da distância, sempre se faz presente.

Ao meu orientador, professor Teodorico, exemplo de competência e humildade. Gratidão por todos os ensinamentos transmitidos de forma leve e agradável.

Aos colegas do Grupo de Química Computacional, pelos momentos de alegria e descontração na nossa querida “Era do gelo”, especialmente, Giovanna, Letícia Assis, Mari, Dai, Ander, Ingrid e Stephen que se tornaram amigos de uma vida inteira. À Lívia, pelo companheirismo e amizade desde a graduação.

À Universidade Federal de Lavras, ao Departamento de Química e a todas as pessoas que contribuíram, direta ou indiretamente, para a vitória deste dia.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG).

“A única revolução que pode transformar as estruturas do mundo é a que realizamos no estreito e delicado território da alma.”

Pe. Fábio de Melo

RESUMO GERAL

Efluentes industriais, contendo as mais diversas espécies químicas, são grandes responsáveis pela contaminação de águas. Diante dos malefícios que podem acarretar aos seres humanos e ao meio ambiente, tecnologias para remediação é foco de pesquisas em diversas áreas. Neste trabalho, a atividade da magnetita (Fe_3O_4) para adsorção de Cr (VI) foi otimizada mediante dopagem com Cu (II). As estruturas dos materiais foram construídas e estudadas por meio de cálculos computacionais, os quais permitiram uma análise minuciosa de suas propriedades eletrônicas. Os efeitos da dopagem foram investigados para os bulks e as superfícies dos catalisadores. Estudos teóricos evidenciaram que o bulk da magnetita é mais estável quando o Cu (II) é inserido em sítios octaédricos, posição que causa menos efeito em sua organização. Os perfis de Densidade dos Estados (DOS) apresentaram diferenças eletrônicas e apontaram um aumento na magnetização dos átomos de ferro após a modificação. A DOS forneceu um band gap de 0,2 eV para o óxido em sua forma original, valor condizente com o encontrado na literatura. Os planos de clivagem (111) e (311) foram investigados quanto à estabilidade termodinâmica a partir da determinação de suas energias de superfícies (E_{sup}). A slab (111) apresentou menor valor de E_{sup} antes e depois da dopagem, por isso, foi definida para os processos de adsorção de cromato (CrO_4^{2-}), uma das formas em que o Cr (VI) é encontrado nos efluentes. O catalisador $\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4$ (111) apresentou o valor de -1,21 eV para a energia de adsorção (E_{ads}), enquanto o valor de E_{ads} para Fe_3O_4 (111) foi de -0,97 eV. Sabendo-se que o mecanismo depende de atrações eletrostáticas molécula-superfície, podemos inferir que o melhor desempenho da magnetita dopada está relacionado ao surgimento de regiões de menor densidade eletrônica em sua estrutura, o que favorece sua interação com os ânions de Cr. Todas as simulações foram realizadas usando o pseudopotencial PAW (Projector-Augmented-Wave) implementado no programa VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package). Utilizou-se o conjunto de pontos k 's ($5 \times 5 \times 5$) e o método empregado foi o DFT (Teoria do Funcional da Densidade) com adição do parâmetro de Hubbard (DFT+U) e da Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA-PBE).

Palavras-chave: Magnetita. Adsorção. Dopagem. Cromo. Cálculos Teóricos.

GENERAL ABSTRACT

Industrial effluents, containing the most diverse chemical species, are largely responsible for water contamination. In view of the harms that can be caused to human beings and the environment, technologies for remediation are the focus of research in several areas. In this work, the activity of magnetite (Fe_3O_4) for adsorption of Cr (VI) was optimized by doping with Cu (II). The structures of the materials were built and studied by means of computational calculations, which allowed for a detailed analysis of their electronic properties. The effects of doping were investigated for bulks and catalyst surfaces. Theoretical studies have shown that the bulk of magnetite is more stable when Cu (II) is inserted into octahedral sites, a position that causes less effect on its organization. The Density of States (DOS) profiles showed electronic differences and pointed to an increase in the magnetization of the iron atoms after the modification. The DOS provided a band gap of 0.2 eV for the oxide in its original form, a value consistent with that found in the literature. The cleavage planes (111) and (311) were investigated regarding the thermodynamic stability from the determination of their surface energies (E_{surf}). The slab (111) presented a lower E_{surf} value before and after doping, so it was defined for the chromate adsorption processes (CrO_4^{2-}), one of the forms in which Cr (VI) is found in effluents. The $\text{Cu}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (111) catalyst showed a value of -1.21 eV for the adsorption energy (E_{ads}), while the value of E_{ads} for Fe_3O_4 (111) was -0.97 eV. Knowing that the mechanism depends on electrostatic molecule-surface attractions, we can infer that the better performance of the doped magnetite is related to the appearance of regions of lower electron density in its structure, which favors its interaction with the Cr anions. All simulations were performed by using the pseudopotential PAW (Projector-Augmented-Wave) implemented in the VASP program (Vienna Ab-initio Simulation Package). The set of k-points (5 x 5 x 5) was used and the method employed was DFT (Density Functional Theory) with the addition of the Hubbard parameter (DFT+U) and the Generalized Gradient Approximation (GGA-PBE).

Keywords: Magnetite. Adsorption. Doping. Chrome. Theoretical calculations.

LISTA DE FIGURAS

PRIMEIRA PARTE

Figura 1 - Ilustração de fontes pontuais e difusas.	20
Figura 2 - Exemplo de tintura da lã com o corante pré-metalizado (VII) cromo/corante 1:1 por meio do grupo amino como ligante e o centro metálico do corante.	26
Figura 3 - Diagrama de especiação do Cr(VI).....	28
Figura 4 - Representação dos campos de aplicação dos óxidos de ferro.....	31
Figura 5 - Representação esquemática da célula unitária da magnetita de fase cúbica. a) traços e bolas (representando ligações e átomos, respectivamente) (b) poliedros. Sendo, Fe^{Td} = ferro tetraédrico e Fe^{Oc} = ferro octaédrico.	34
Figura 6 - Proposta de mecanismo de adsorção de CrO_4^{2-} na superfície da magnetita em meio aquoso.	35
Figura 7 - Ilustração de uma célula unitária cúbica simples	40
Figura 8 - Zona de Brillouin para a rede cúbica de face centrada. Os traços em vermelhos destacam alguns pontos de alta simetria.	42

SEGUNDA PARTE – ARTIGO

Figure 1: Density of States (DOS), divided into spin up and spin down bands, for Fe_3O_4 calculated by method (a) DFT (b) DFT+U ($U = 3.8$ eV for Fe 3d); (c) partial DOS, with DFT+U, for the 3d states of Fe atoms and 2p of O. Fermi level in energy equal to zero (indicated by the dashed line) Schematic representation of the unit cell of the cubic phase magnetite (a) with the addition of Cu at the octahedral site and (b) at the tetrahedral site	73
Figure 2: Schematic representation of the unit cell of the cubic phase magnetite (a) with the addition of Cu at the octahedral site and (b) at the tetrahedral site	74
Figure 3: (a) Density of States (DOS), divided into <i>spin up</i> and <i>spin down</i> bands, for Cu/Fe_3O_4 calculated by the DFT+U method ($U = 3.8$ eV for Fe 3d and 5.0 eV for Cu 3d); (b) partial DOS for the 3d states of Fe and Cu atoms and 2p of O. Fermi level in energy equal to zero (indicated by the dashed line).	77
Figure 4: Fe_3O_4 surfaces relaxed in their corresponding cleavage planes. The dashes represent the coordinates of the Fe and O atoms.	79

- Figure 5: Fe_3O_4 and $\text{Cu}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ surfaces in the cleavage plane (a) (111) and (b) 311. The dashes indicate the analyzed M-O binding lengths81
- Figure 6: Illustration of the interaction between chromate and the catalyst surface (a) Fe_3O_4 (111) and (b) $\text{Cu}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (111). The atom of Cr is represented in green83
- Figure 7: Charge density map for surfaces (a) Fe_3O_4 (111) and b) $\text{Cu}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (111). Red and blue indicate, in this order, regions of high and low electron density.84

LISTA DE TABELAS

SEGUNDA PARTE – ARTIGO

Table 1: Crystallographic data used in the construction of the Fe_3O_4 structure	69
Table 2: Doping energies for the systems $\text{Cu}^{\text{Td}}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ and $\text{Cu}^{\text{Oc}}/\text{Fe}_3\text{O}_4$	75
Table 3: Binding lengths, in Å, for M-O (wherein M = Fe or Cu) at the doping site	75
Table 4: Surface energies (E_{surf}) for the slabs (111) and (311).....	78
Table 5: Surface energy values (E_{surf}) for doped and non-doped systems.....	80
Table 6: Adsorption energies (in eV) and interatomic distances (in Å) for the complexes formed by CrO_4^{2-} in Fe_3O_4 and $\text{Cu}/\text{Fe}_3\text{O}_4$	82

LISTA DE SIGLAS

CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CNP	Conselho Nacional de Pesquisa
Cr (III)	Cromo Trivalente
Cr (VI)	Cromo Hexavalente
Cr(OH) ₃	Hidróxido de Cromo
Cr ₂ O ₇ ²⁻	Dicromato
CrO ₄ ²⁻	Cromato
Cu (II)	Cobre Divalente
Cu/Fe ₃ O ₄	Magnetita Dopada com Cobre
Cu ^{Oc} /Fe ₃ O ₄	Magnetita Dopada com Cobre em Sítio Octaédrico
Cu ^{Td} /Fe ₃ O ₄	Magnetita Dopada com Cobre em Sítio Tetraédrico
DFT	Teoria do Funcional da Densidade
DFT + U	Teoria do Funcional da Densidade com correção de Hubbard
DOS	Densidade dos Estados
E _{xc}	Funcional de correlação e troca
Fe (II)	Ferro Divalente
Fe (III)	Ferro Trivalente
Fe ₃ O ₄	Magnetita
GGA	Generalized Gradient Approximation
HF	Hartree Fock
ICT	International Council of Tanner
<i>K</i>	Vetor de onda
LDA	Local Density Approximation
PAW	Projector Augmented Wave
PBE	Perdew, Burke e Ernzerhof
Rn	Vetor de Translação
U	Termo de Hubbard
VASP	Vienna Ab-initio Simulation Package
α -Fe ₂ O ₃	Hematita
α -FeOOH	Goethita
γ -Fe ₂ O ₃	Maghemita
δ -FeOOH	Ferroxita

LISTA DE SÍMBOLOS

$\rho(\vec{r})$	Densidade eletrônica
ζ	Expoente orbital zeta
$\Psi_{n,k}(r)$	Função de onda eletrônica
$\nabla^2\rho$	Laplaciano da densidade eletrônica
σ	Orbital molecular ligante
σ^*	Orbital molecular antiligante

SUMÁRIO

	PRIMEIRA PARTE	17
1	INTRODUÇÃO	17
2	OBJETIVOS	19
3	REFERENCIAL TEÓRICO	20
3.1	Contaminação ambiental: Aspectos gerais	20
3.2	Indústria do Couro	21
3.3	Indústria Galvânica	23
3.4	Indústria Têxtil	24
3.5	Cromo e toxicidade	26
3.6	Remediação de efluentes contaminados com cromo	29
3.7	Redução do Cr (VI) para Cr (III)	30
3.8	Óxidos de ferro	30
3.8.1	Óxidos de ferro aplicados à remediação ambiental: remoção de íons metálicos ..	32
3.8.2	Magnetita (Fe₃O₄)	33
3.8.2.1	Magnetita na remoção de Cr (VI) por adsorção combinada à redução	34
3.8.2.2	Magnetita dopada com Cu (II)	35
3.9	Química computacional	37
3.9.1	Cálculos computacionais aplicados ao estado sólido	38
3.9.1.1	Condições periódicas e Teorema de Bloch	40
3.9.1.2	Superfície e Modelo de Laje (slab)	42
3.9.2	Teoria do Funcional de Densidade (DFT)	43
3.9.2.1	Correção de Hubbard – DFT + U	46
3.10	Métodos dos Pseudopotenciais	47
3.10.1	PAW (Projector Augmented Wave)	48
3.11	VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package)	48
4	CONSIDERAÇÕES FINAIS	49
	REFERÊNCIAS	51
	SEGUNDA PARTE - ARTIGO	64
	ARTIGO 1 – Doping effect of Cu (II) in the adsorption of CrO₄²⁻ by the Fe₃O₄ (111) surface: a theoretical study	64

PRIMEIRA PARTE

1 INTRODUÇÃO

A contaminação da água pelos mais diversos resíduos químicos tem despertado grande preocupação para a sociedade, visto que a escassez deste recurso natural compromete a existência de vida nos ecossistemas (LU; ASTRUC, 2020). O setor industrial destaca-se como um dos principais responsáveis pela poluição hídrica devido, em grande parte, a negligência no tratamento de seus rejeitos (BOLISETTY; PEYDAYESH; MEZZENGA, 2019). Entre os contaminantes que podem ser encontrados nos efluentes estão os íons metálicos que, na maioria das vezes, são tóxicos ao ambiente e aos seres vivos em geral. Estas espécies, comumente lançadas no meio aquático a partir de atividades antropogênicas, não são biodegradáveis e apresentam rápida mobilidade, necessitando de tratamento imediato (ZHAO et al., 2020).

Diante deste cenário, pesquisas estão voltadas para o desenvolvimento de tecnologias que sejam capazes de atuar na remediação de águas contendo os mais diversos tipos de metais (PAKADE; TAVENGWA; MADIKIZELA, 2019). Dentre eles, destaca-se o cromo (Cr), que está presente em efluentes de vários processos industriais, tais como galvanoplastia, curtimento de couro, coloração de tecidos, proteção de madeira, fabricação de equipamentos eletrônicos, entre outros (ANIRUDHAN et al., 2013; WANG et al., 2020).

A toxicidade e solubilidade do cromo depende do estado de oxidação em que é lançado no efluente (YANG et al., 2019). O Cr (VI), mesmo em baixos teores, é considerado tóxico, sendo capaz de atravessar as membranas biológicas e modificar suas estruturas, podendo causar efeito cancerígeno e mutagênico (WANG; CUI, 2019). Por outro lado, o Cr (III), em pequenas quantidades, é recomendável para o funcionamento adequado do organismo, pois está associado com o metabolismo da glicose, colesterol e ácidos graxos (PAKADE; TAVENGWA; MADIKIZELA, 2019). Embora nos despejos industriais predominem os compostos de cromo trivalente, reações de oxidação de Cr (III) à Cr (VI) podem ocorrer, logo, as duas formas trazem periculosidade e devem ser eliminadas (ALEMU; LEMMA; GABBIYE, 2019). Os compostos de Cr (III) são removidos mais facilmente, uma vez que podem formar precipitados pouco solúveis, como o hidróxido de cromo (III), $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (XIA et al., 2019; YAO et al., 2020). Já os ânions de Cr (VI) apresentam elevada mobilidade e são adsorventes fracos, oferecendo sérios riscos de atingirem o lençol freático (CHATTERJEE et al., 2020). Com isto, as atenções estão

voltadas para o desenvolvimento de catalisadores ativos na remediação de águas contendo esse metal, especialmente, sob a forma de Cr (VI). O ideal é que o material empregado seja capaz de combinar a adsorção destas espécies com a redução em sua forma menos tóxica, Cr (III).

Na década de 1980, foram publicados os primeiros trabalhos com propostas de mecanismos envolvendo a redução do Cr (VI) (EARY; RAY 1988). Dos vários agentes redutores analisados, os sais de Fe (II) eram os mais comuns e promissores, devido a capacidade de oxidar-se a Fe (III) liberando elétrons para Cr (VI) (ABDUL et al., 2020). De fato, atualmente, os óxidos de ferro estão entre os materiais mais ativos para esta aplicação, especialmente, os que contêm Fe (II) em suas estruturas, como a magnetita (Fe_3O_4) (RAJPUT; PITTMAN; MOHAN, 2016; YEW et al., 2020). Este óxido, além de Fe (II), possui características que são interessantes para aplicação em quaisquer processos catalíticos, como baixo custo, elevada área superficial e caráter fortemente magnético (ZHAO et al., 2020).

Nos processos de remoção de Cr (VI), em geral, o primeiro passo está relacionado a adsorção das espécies que, na maioria das vezes, estão sob a forma de cromato (CrO_4^{2-}) ou dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) (KUMARI; PITTMAN; MOHAN, 2015). Tendo em vista a natureza aniônica destes compostos, uma melhor interação adsorvente/adsorvato é alcançada a partir de condições que favoreçam o aparecimento de regiões positivas na superfície do catalisador. Logo, condições ácidas de pH são requeridas neste tipo de procedimento (ABDUL et al., 2020).

Alguns trabalhos relatam que a capacidade de adsorção de óxidos de ferro pode ser otimizada mediante a dopagem com outros metais, uma vez que efeitos sinérgicos positivos, como aumento da área superficial, são obtidos na maioria dos casos (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013; WANG et al., 2015). Estudos verificaram redutibilidade de Fe (III) a Fe (II), aumento de área superficial e aparecimento de regiões positivas em óxidos de ferro na presença de cobre como dopante (KHAN; SMIRNIOTIS, 2008; PIRES et al., 2016). A partir destes efeitos, acredita-se a adição de Cu (II) na estrutura do óxido seja capaz de potencializar sua atividade de adsorção para a remoção de cromo.

Sabendo-se da correlação entre a superfície de um sólido e sua atividade, a descrição detalhada de suas propriedades estruturais e eletrônicas é imprescindível antes de qualquer aplicação. Por isto, este trabalho concentrou-se no desenvolvimento de cálculos computacionais que permitiram uma investigação minuciosa a respeito das características da magnetita antes e após dopagem ($\text{Cu}/\text{Fe}_3\text{O}_4$). A partir das análises realizadas foi possível prever qual dos dois

materiais é mais promissor em processos de adsorção de cromato, uma das formas em que o Cr (VI) é encontrado no meio aquático.

2 OBJETIVOS

Este estudo tem como foco elucidar as modificações estruturais e eletrônicas provocadas pela adição de Cu (II) na matriz da magnetita. Para isto, foram empregadas simulações teóricas utilizando-se o método da teoria do funcional da densidade com adição do termo de Hubbard (DFT+U) no pacote computacional VASP. A finalidade da dopagem do óxido é otimizar a adsorção de íons Cr (VI).

O presente trabalho está dividido em duas partes: a primeira está centralizada em uma abordagem geral do assunto; a segunda, que consiste na apresentação do artigo, refere-se à descrição da metodologia empregada e aos resultados obtidos.

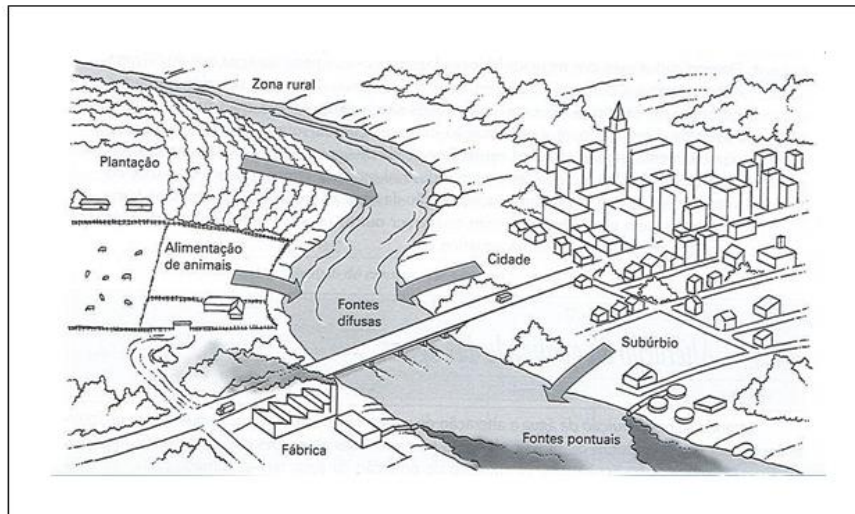
3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Contaminação ambiental: Aspectos gerais

A água é fundamental para a manutenção da vida, funcionamento dos ecossistemas e desenvolvimento de diversas atividades econômicas (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS – ANA, 2019). No entanto, esse precioso recurso torna-se cada vez mais ameaçado à medida que as populações humanas crescem, as atividades agrícolas e industriais se expandem e as mudanças climáticas alteram o ciclo hidrológico global (CETESB, 2018; LU; ASTRUC, 2020).

A poluição hídrica é um dos principais desafios ambientais enfrentados atualmente, sendo responsável por aproximadamente 14000 mortes por dia (SONI, 2019; BOLISETTY; PEYDAYESH; MEZZENGA, 2019). As ações humanas introduzem substâncias e materiais prejudiciais aos sistemas aquáticos a partir de fontes pontuais e difusas (Figura 1) que são definidas com base em sua origem (ANJINHO, 2019).

Figura 1 – Ilustração de fontes pontuais e difusas.



Fonte: BRAGA et al., 2005

A poluição gerada por fontes pontuais refere-se às descargas de poluentes domésticos e industriais lançadas por meio de canos e dutos em locais específicos de um curso hídrico receptor (ANJINHO, 2019). As fontes difusas estão relacionadas às entradas de poluentes

gerados a partir da lixiviação, erosão do solo que geralmente contém quantidades abundantes de agroquímicos e, também, pelas drenagens de áreas urbanas impermeáveis que apresentam diversos tipos de resíduos industriais e domésticos (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS – ANA, 2019). Esse tipo de poluição é resultante de ações dispersas na bacia hidrográfica e não podem ser identificadas em um único local de descarga (SONI, 2019).

As emissões por essas fontes são as principais responsáveis pela geração de elevados volumes de águas residuais contendo contaminantes orgânicos e inorgânicos que, devido às suas toxicidades e bioacumulação, se tornaram um problema sério no ambiente aquático (CETESB, 2018; CHAKRABORTY et al., 2020). Entre os contaminantes orgânicos, os compostos organoclorados e alguns solventes clorados como, por exemplo, o tetracloreto de carbono, destacam-se como substâncias que podem causar sérios efeitos adversos em seres humanos (SALGADO; MARONA, 2004).

Poluentes inorgânicos são geralmente substâncias de origem mineral. Incluem sais de ânions e cátions dissolvidos, fertilizantes contendo nitratos e fosfatos, além de metais sob as mais variadas propriedades e formas químicas. (CHAKRABORTY et al., 2020). Uma das grandes preocupações sobre a contaminação com metais é a possibilidade de atingirem o lençol freático. Por serem absolutamente não biodegradáveis, são capazes de acumular-se no ambiente, onde manifestam seus malefícios (LU; ASTRUC, 2020).

Entre os contaminantes inorgânicos destaca-se o cromo, utilizado em larga escala em vários tipos de indústria, como de curtimento, galvanica, têxtil e outras (WANG et al., 2020; CHATTERJEE et al., 2020). Devido à alta toxicidade que podem apresentar, efluentes contendo este metal devem ser tratados antes da estocagem ou descarte em corpos hídricos (YANG et al., 2019; YAO et al., 2020).

Das fontes identificadas como contribuintes para a ampla dissipação de Cr (VI), a indústria de couro é responsável por descarregar no sistema de esgoto cerca de 20-40% do cromo aplicado na etapa de curtimento, causando um sério impacto ambiental e riscos à saúde humana (ORUKU et al., 2020).

3.2 Indústria do Couro

O couro é resultado da transformação da pele de animais que envolve uma ampla série de processos físicos e químicos, nos quais são utilizados grandes volumes de água e reagentes

químicos gerando, assim, uma enorme quantidade de resíduos (PACHECO, 2005; LI et al., 2019).

Anualmente, são produzidas mais de oito milhões de toneladas de couro no mundo, com um valor comercial global estimado de aproximadamente US\$ 100 bilhões por ano (ORUKU et al., 2020). O Brasil destaca-se como um dos maiores produtores e exportadores com, aproximadamente, 4000 empresas divididas entre curtumes e acabadoras. Os estados de São Paulo, Rio Grande do Sul, Minas Gerais, Mato Grosso do Sul e Goiás são os responsáveis pela produção em grande escala (CURTUME SÃO MARCOS, 2017).

Apesar dos benefícios econômicos esperados da indústria do couro, a natureza e a magnitude dos resíduos descartados na fabricação e processamento trazem grandes preocupações em todo o mundo (GUTTERRES; MELLA, 2014; LI et al., 2019).

As três etapas principais para a obtenção do couro são: ribeira, curtimento e acabamento que resultam na geração de produtos com propriedades desejáveis para diferentes aplicações (ORUKU et al., 2020). A ribeira refere-se à limpeza e eliminação de partes da pele (pelos e carnes) que não constituirão o produto final, além da preparação da matriz de fibras colagênicas para reagir adequadamente com os produtos químicos das etapas seguintes. O curtimento é a principal etapa operacional na fabricação, que consiste no emprego de produtos químicos para impedir a putrefação das peles pré-tratadas na ribeira, transformando-as em materiais estáveis com características físicas e mecânicas específicas tais como resistência, textura, impermeabilidade, maciez e elasticidade. Ou seja, é nesta etapa que se obtém o produto (PACHECO, 2005; AQUIM et al., 2006;). O acabamento é a etapa final do processo, em que o couro recebe ajustes de espessura, cor e toque (macio ou duro), de acordo com a aplicação desejada. Depois deste estágio, a matéria-prima está preparada para a confecção de calçados, roupas, bolsas, entre outros. Dentre os três procedimentos, o processo de curtimento desperta maior preocupação, pois é o grande responsável pela geração de efluentes contaminados (HERMES et al., 2009)

O tratamento das peles dos animais feito com produtos orgânicos, utilizando extratos vegetais, aldeídos, parafinas, dentre outros, apresenta a desvantagem de requerer quantidades consideráveis destes compostos durante o processo. Já o curtimento feito com substâncias inorgânicas, como sais de cromo, necessita de menores quantidades de reagentes e proporciona a obtenção de uma pele com maior resistência mecânica, hidrotérmica e excelente capacidade para o tingimento, em comparação com as peles tratadas por substâncias vegetais

(SUNDARAPANDIYAN et al., 2011). Entretanto, somente uma parcela do sal de cromo utilizado reage com a pele, o restante permanece nos despejos do processo sendo, posteriormente, transformados em lodos (ORUKU et al., 2020).

A seleção do método de curtimento depende, principalmente, das propriedades requeridas do couro e custo final (AQUIM et al., 2006). No entanto, de acordo com a International Council of Tanner (ICT) (2018), os agentes curtentes mais utilizados são: alúmen de cromo ($K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$), sulfato básico de cromo ($Cr_2(OH)_2(SO_4)_2$) e sulfato de cromo comercial ($Cr_2(SO_4)_3$). Estudos apontam que, aproximadamente, 60% desses sais reagem com a pele e 40% vão para os despejos do curtume (SUNDAR; RAGHAVARAO; MURALIDHARAN, 2002; ORUKU et al., 2020).

A presença de ligantes orgânicos e inorgânicos, bem como o valor do pH nos efluentes, determina a forma do cromo, influenciando na sua solubilidade, sorção e reações redox. Assim, embora em águas residuais da indústria de curtume o Cr (III) seja a forma mais esperada, reações redox podem ocorrer aumentando a concentração da forma hexavalente (ZANONI; YAMANAKA, 2016). A partir daí a mobilidade do Cr (VI), mesmo na presença de barreiras impermeabilizantes, faz com que seus íons atinjam camadas de solo natural, contaminando águas subterrâneas em curto prazo (GUTTERRES; MELLA, 2014).

Outro setor considerado como um dos principais contribuintes em termos de geração de resíduos com potencial poluidor pela norma ABNT NBR 10.004 (2004) é a Galvanoplastia (CHATTERJEE et al., 2020).

3.3 Indústria Galvânica

A galvanoplastia refere-se ao processo industrial que resulta na proteção superficial de peças metálicas, poliméricas ou cerâmicas por meio de processos químicos. O emprego da deposição metálica tem como objetivo evitar a corrosão, aumentar a durabilidade, assim como melhorar as propriedades superficiais quanto a resistência, espessura, condutividade e, muitas vezes, conferir maior embelezamento à peça (SUHENDIL; KHOLIL; SULISTYADI, 2019).

O tratamento é feito por meio da imersão do objeto a ser revestido em “banhos” de soluções concentradas por um determinado tempo. Durante o processo, ocorre a passagem de uma corrente elétrica contínua através da solução que, mais comumente, contém íons dos metais

cobre, cromo, estanho, níquel, zinco, prata ou platina (CHIN, 2007; SUHENDI1; KHOLIL; SULISTYADI, 2019).

Entre os elementos químicos, o cromo é um dos poucos metais que pode ser depositado com alta dureza, eletroquimicamente, a partir de eletrólitos aquosos (RAJ et al., 2013). O tratamento a partir da reação química entre a superfície do metal (a ser revestido), ativadores, catalisadores e os íons de Cr (III e VI) resulta na formação de uma película gelatinosa, contendo um complexo de cromo. Esta película, denominada cromato (CrO_4^{2-}), adere à superfície metálica conferindo excelentes propriedades mecânicas e uma barreira autoprotetora contra a corrosão (KHANI; BRENNECKE, 2019).

Em comparação com as demais, a indústria da galvanoplastia tem a vantagem de utilizar uma menor quantidade de água em seus processos. Contudo, essa característica pode resultar na geração de rejeitos altamente tóxicos, devido à alta concentração de metais. Inevitavelmente, operações de cromação de peças, sejam elas metálicas ou não, produzem efluentes contendo Cr (VI), estado mais tóxico do metal (SANKARARAMAKRISHNAN et al., 2006; INEA, 2014). Por isto, é imprescindível que as atenções estejam voltadas não só para a otimização da produção mas, também, para os efeitos que seus despejos podem causar ao meio ambiente e aos seres vivos quando não tratados corretamente.

A indústria têxtil, assim como as de couro e galvânica, vem despertando atenção da comunidade científica por também ser considerada uma das grandes responsáveis pela geração de resíduos químicos (DESORE; NARULA, 2018; LELLIS et al., 2019).

3.4 Indústria Têxtil

O setor têxtil é um dos mais significativos consumidores de produtos químicos ao longo de uma cadeia produtiva complexa que engloba desde a produção das fibras até o produto acabado e confeccionado (LELLIS et al., 2019). O processamento é dividido em fiação, tecelagem e acabamento. A última etapa é a maior responsável pela produção de efluentes contaminados, pois é quando acontece a lavagem em banhos correntes para retirada do excesso de corante original ou não fixado à fibra (BASTIAN, 2009). Estima-se que cerca de 15% da produção mundial de corantes é perdida para o meio ambiente durante a síntese, processamento ou aplicação, sendo que a principal fonte de poluição desses compostos se dá na etapa de

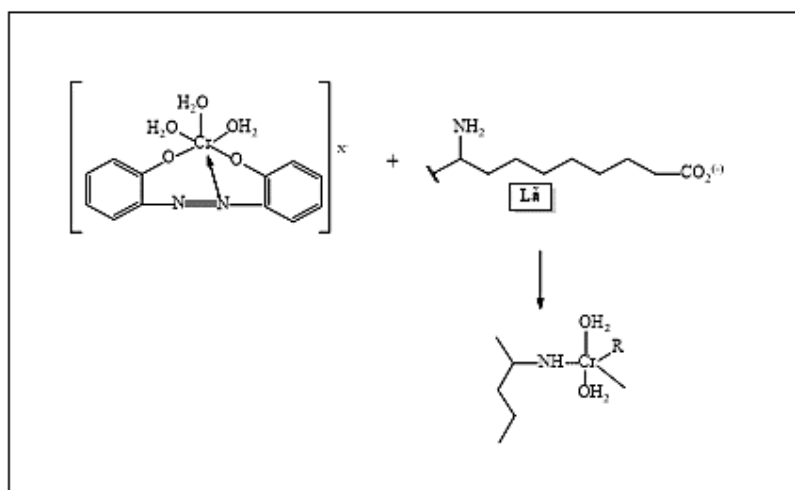
tingimento, uma vez que cerca de 20% não se fixam completamente às fibras (FERREIRA, 2019; LELLIS et al., 2019).

As moléculas dos corantes utilizadas são constituídas por um grupo de átomos conhecidos como cromóforos, que são baseados em diversos grupos funcionais, como azo, antraquinona, metina, nitro, arilmetano, carbonil e estruturas aromáticas que absorvem radiação visível (CHEQUER et al., 2013). Existem aproximadamente 12 classes de grupos em que o mais utilizado corresponde à família dos azocorantes, caracterizados pela presença de um ou mais grupamentos $-N=N-$, chamado "azo", ligados a sistemas aromáticos (KUNZ et al., 2002; CHEQUER et al., 2013).

Estes compostos em água, dependendo da concentração, causam sérios danos ao meio ambiente e aos seres vivos em geral. Diante destes fatores, vários estudos estão destinados ao desenvolvimento de corantes menos tóxicos e que sejam mais eficazes, podendo ser fixados em fibras com maior eficiência (CHEQUER et al., 2013; LELLIS et al., 2019). Entretanto, o uso de complexos de cromo, que também podem apresentar toxicidade considerável, ainda é essencial para o tingimento da cor preta em fibras de lã e poliamida (ZEINER; REZIC; STEFFAN, 2007).

Os complexos de cromo estão no grupo de corantes denominados “Corantes pré-metalizados” e são úteis, principalmente, para tingir fibras proteicas e poliamida (CHRISTIE, 2015). Estes compostos são caracterizados pela presença de um grupo hidroxila ou carboxila na posição *orto* em relação ao cromóforo azo, permitindo a formação de complexos com íons metálicos estáveis (ÇETIN; DONMEZ; DONMEZ, 2008; CHRISTIE, 2015). A coloração ocorre quando há interação entre o metal e agrupamentos funcionais portadores de pares de elétrons livres presentes nas fibras proteicas (Figura 2). A desvantagem da utilização deste tipo de corante sintético está associada ao alto conteúdo de metal tóxico, neste caso, cromo, nas águas de rejeitos (GUARATINI, ZANONI, 2000).

Figura 2 - Exemplo de tintura da lã com o corante pré-metalizado (VII) cromo/corante 1:1 por meio do grupo amino como ligante e o centro metálico do corante.



Fonte: Adaptada de Guaratini; Zanoni, 2000.

3.5 Cromo e toxicidade

O cromo é um metal duro, cinza-aço, de número atômico 24 e massa atômica relativa de 51,996. Altamente resistente à oxidação, mesmo em temperaturas elevadas. É o quinto elemento mais abundante na crosta terrestre e está presente na concentração de 0,1 – 0,3 mg.kg⁻¹, sendo extraído da natureza, principalmente, na forma de cromita (FeCr₂O₄) (CHATTERJEE et al., 2020).

Esse metal vem adquirindo uma grande importância econômica devido sua ampla utilização em setores industriais. O Cr apresenta diferentes estados de oxidação, os quais variam de -2 a +6, porém, quando em solução aquosa, as espécies estáveis estão sob as formas Cr (III) e Cr (VI), as quais são caracterizadas por diferentes propriedades físico-químicas e efeitos fisiológicos contrastantes (CHAKRABORTY et al., 2020).

Em solução aquosa, os derivados de Cr (III) são insolúveis a pH neutro e básico e, por isso, são considerados menos tóxicos que as espécies de Cr (VI). Estas últimas são extremamente solúveis em todas as condições de pH apresentando, assim, uma maior mobilidade no meio aquoso (OLIVEIRA, 2012; CHATTERJEE et al., 2020). Além disso, o cromo, sob a forma Cr (III), é considerado um elemento traço essencial, sendo necessário para

o funcionamento adequado do organismo, pois está associado com o metabolismo da glicose, colesterol e ácidos graxos (DIACONU et al., 2020)

Segundo o Conselho Nacional de Pesquisa (CNP) dos Estados Unidos, a quantidade recomendada de Cr (III) para adultos é de 50 a 200 µg diários (LIANG et al., 2020), sendo que as concentrações de cromo nos fluidos de adultos saudáveis são inferiores a 1ng/L (MILLER-IHLI, 1992). No entanto, em concentrações significantes, sua presença pode causar efeitos adversos uma vez que apresenta alta capacidade de coordenar-se com vários compostos orgânicos resultando na inibição de alguns sistemas metais-enzimas (SILVA; EIRAS, 2006).

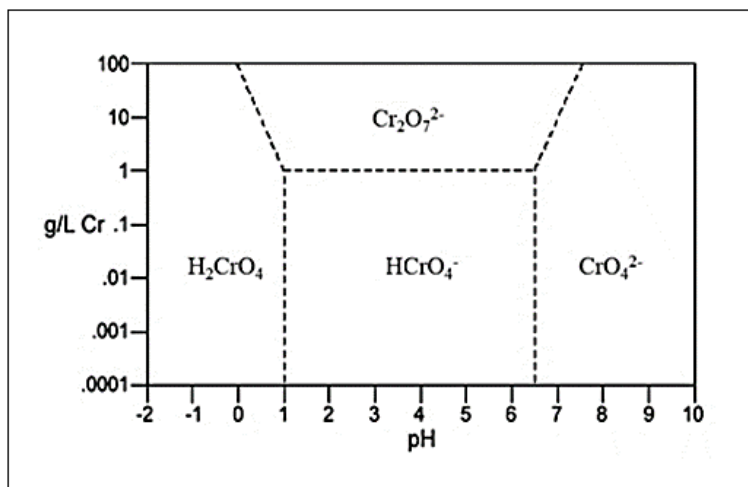
Por outro lado, o Cr (VI), mesmo em baixos teores, é considerado tóxico, pois detém elevado potencial oxidante, facilidade de difusão nas membranas celulares e possibilidade de formação de radicais livres dentro da célula durante sua redução a Cr (III) (CETESB, 2012). Além dessas características, o caráter não biodegradável e a alta solubilidade em ambiente aquoso em qualquer faixa de pH contribuem para a estabilidade duradoura do Cr (VI), o que aumenta a sua toxicidade e a capacidade de contaminação (DIACONO et al., 2020).

A absorção de Cr (VI) pelos seres humanos ocorre por inalação, contato com a pele e ingestão. A exposição excessiva a esta espécie pode acarretar consequências drásticas, como ulceração, perfuração de septo nasal e câncer no aparelho respiratório (HASAN; SHAHRIAR; JIM, 2019). Caso haja ingestão, como se trata de um metal bioacumulável ao longo da cadeia alimentar, é capaz de atingir o organismo e causar danos às proteínas e aos ácidos nucleicos (GU et al., 2015).

De acordo com as diretrizes das normas ambientais do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente e Ministério de Saúde), as concentrações de metais devem estar abaixo do limite estabelecido para que seja lançado ao ambiente, ou ainda, para o consumo humano. A concentração de cromo total quanto ao padrão de potabilidade aceita para consumo, definidos pela Portaria nº 2.914 do Ministério da Saúde (2011) e de acordo com os padrões da OMS, não deve ultrapassar 0,05 mg/L (CHAKRABORTY et al., 2020; WANG.Z, 2020).

Em solução aquosa ou em águas contaminadas, o cromo hexavalente pode estar presente sob as formas neutras e aniônicas de dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), hidrogeno cromato (HCrO_4^-) e cromato (CrO_4^{2-}), dependendo das características do meio, especialmente, pH (JEREMY, 2016; CHATTERJEE et al., 2020), como pode ser observado na Figura 3.

Figura 3 - Diagrama de especiação do Cr (VI)



Fonte: MOHAN; PITTMAN, 2006.

Em função das rápidas mudanças no estado de oxidação sob condições ambientais, não existe, atualmente, diferenciação na medição de Cr (III) e Cr (VI) nos padrões de qualidade de água potável. Embora o cromo trivalente predomine, o estado de valência na natureza está condicionado a alguns parâmetros, como potencial de oxirredução, pH, presença de compostos oxidantes e redutores, concentração de cromo total e formação de complexos insolúveis (ALEMU; LEMMA; GABBIYE, 2019). Logo, para garantir que toda a concentração de cromo seja medida, é necessário utilizar o padrão de cromo total. Entretanto, o valor de referência de qualidade utilizado considera o pior cenário, ou seja, a presença de Cr (VI) em sua totalidade (CETESB, 2012).

Tendo em vista todo este cenário industrial, onde o crescimento da produção é acompanhado da geração de efluentes altamente contaminados, torna-se imprescindível o desenvolvimento de tecnologias que sejam capazes de atuar de maneira prática e econômica na redução dos impactos ambientais. A ideia é propor metodologias que favoreçam ao máximo a transformação, recuperação ou ainda a imobilização dos constituintes tóxicos dos resíduos. Para isto, o conhecimento dos processos físicos, químicos e biológicos que afetam a mobilidade, distribuição e a especiação química do cromo no meio ambiente é essencial para qualquer estratégia eficiente e viável (OWLAD; AROUA; DAUD, 2010; WANG, Z. et al., 2020).

3.6 Remediação de efluentes contaminados com cromo

A remediação ambiental *in situ* ou *ex situ* de solos e águas subterrâneas utilizando métodos físicos, químicos e biológicos tem por objetivo conter a fonte de poluição ou reduzir sua mobilidade, de modo a minimizar os impactos ambientais decorrentes da mesma (WANG, Z. et al., 2020).

Entre as medidas que podem ser adotadas para a minimização de contaminação por cromo tem-se: Recuperação e reuso: após a etapa de curtimento, o extrato líquido de cromo pode ser filtrado e precipitado como hidróxido de cromo para, então, sofrer redissolução com ácido sulfúrico e regenerar o sal sulfato básico de cromo (RAO et al., 2002); Reciclagem como matéria prima: pesquisas mostraram que resíduos de diferentes indústrias podem ser processados e reutilizados como material de partida em diversas produções (SREERAN; RAMASAMI, 2003; KOWALSKI; GOLLINGER-TARAJKO, 2003); Incineração: os resíduos sólidos são queimados, com o objetivo de reduzir o volume ou destruir substâncias indesejáveis. Há trabalhos que relatam a obtenção de cromato e dicromato de sódio a partir da reciclagem de Cr_2O_3 contidos em cinzas. Posteriormente, é gerado sulfato básico de cromo, que constitui o principal reagente usado pela indústria coureira (BASEGIO, 2002). Sedimentação: estudos apontam que com apenas 3 horas é possível ter a sedimentação de grande parte dos sólidos provenientes do processamento de couro, conseguindo reduzir 83% do cromo, evitando, assim, sua descarga no efluente final do processo. Entretanto, grande parte dos sólidos das águas residuais de couro estão dissolvidas ou em suspensão, dificultando o manuseio e tratamento deste resíduo industrial a partir desta técnica (SONG; WILLIAMS; EDYVEAN, 2000). Adsorção é reconhecida como um efetivo e econômico método para o tratamento de íons metálicos em águas residuais. Quando reversíveis, os adsorventes são regenerados por processo de dessorção adequado e reutilizados (PAKADE; TAVENGWA; MADIKIZELA, 2019).

Além dessas possibilidades, a remediação de águas contaminadas a partir da adsorção de Cr (VI), combinada à sua redução ao estado Cr (III), configura-se como uma alternativa eficiente e econômica (CHAKRABORTY et al., 2020). O Cr (III), além de muito menos tóxico que o Cr (VI), forma precipitados insolúveis, como $\text{Cr}(\text{OH})_3$, que podem ser removidos dos efluentes antes que sejam oxidados novamente ao estado hexavalente (XIA et al., 2019).

3.7 Redução do Cr (VI) para Cr (III)

A redução de Cr (VI) para Cr (III), que pode ocorrer sob condições ácidas ou neutras, tem sido amplamente discutida como uma técnica de elevado potencial para a remediação de ambientes contaminados, uma vez que afeta a mobilidade de solutos sensíveis à processos redox (FORSTER; GROSS, 2002; WANG; CUI, 2019).

A especiação química e a mobilidade dos íons Cr no meio aquático dependem, em parte, da adsorção e dos processos redox mediados pela superfície do mineral (WANG et al., 2020). O Cr (VI) produz oxiânions que se movimentam facilmente, já o Cr (III) é relativamente estável e, por isto, seus óxidos e hidróxidos são de forte sorção (XIA et al., 2019; PAKADE; TAVENGWA; MADIKIZELA, 2019).

O estado de valência que prevalece está relacionado ao tipo de ambiente encontrado pelo metal: o Cr (VI) predomina em condições oxidantes elevadas e o Cr (III) em ambientes redutores, sendo que o estado natural do cromo é o trivalente. Assim, a presença de espécies hexavalentes está associada às atividades antropogênicas ligadas a diversos processos industriais (WANG; CUI, 2019), como aqueles citados na seção 3.1.

A disponibilidade de agentes redutores presentes no solo inclui a matéria orgânica, Fe (II), sulfato de hidrogênio, enxofre, sulfeto de ferro, amônio, argilas, zeólitas e nitratos (CHAKRABORTY et al., 2020).

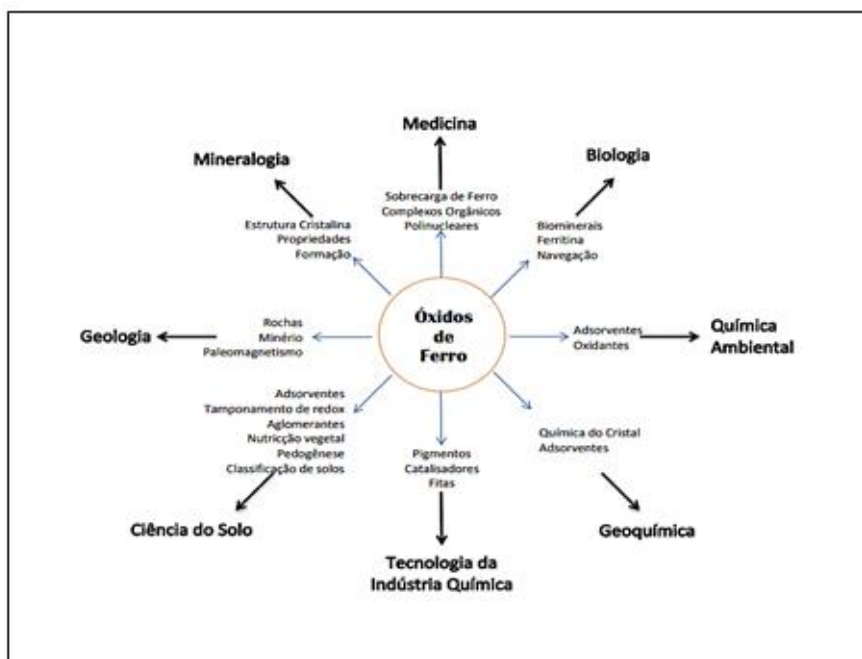
Em geral, estes compostos contam com uma etapa inicial que se refere a adsorção de Cr (VI) para, então, ocorrer a redução. Dentre as substâncias citadas, destaca-se a utilização de compostos à base de Fe (II) que, além de apresentar elevado potencial redutor, são de fácil obtenção e baixo custo (CORNELL; SCHWERTMANN, 2004; YANG et al., 2019;). Os minerais contendo íons Fe (II) são capazes de reduzir os íons Cr (VI) para Cr (III) em soluções aquosas por meio de transferência de elétrons do Fe (II) para o Cr (VI) (ABDUL et al., 2020).

3.8 Óxidos de ferro

O ferro é um metal da primeira série de transição que está em quarto lugar na escala dos elementos mais abundantes na crosta terrestre sendo, também, um dos elementos mais utilizados industrialmente (FAREED et al., 2018). Está amplamente distribuído na esfera global devido à ocorrência natural sob a forma de minérios de ferro. Sua abundância, associada à

facilidade de síntese em laboratório, propriedades magnéticas, elétricas, morfológicas, físicas e químicas, torna-o potencialmente relevante em várias aplicações tecnológicas (Figura 4). (ILANKOON, 2014; DZADE; ROLDAN; LEEUW, 2014).

Figura 4 – Representação dos campos de aplicação dos óxidos de ferro.



Fonte: BADOCH, 2015; DZADE; ROLDAN; LEEUW, 2014.

Dentre os diversos campos de aplicação, destaca-se a catálise. Devido ao comportamento químico redox do elemento ferro e baixa toxicidade, seus óxidos são vistos como alternativa atraente para processos catalíticos heterogêneos (AREDES; KLEIN; PAWLIK, 2012; ZHAO et al., 2020). As diferentes características físico-químicas podem torná-los mais ou menos favoráveis para as reações oxidativas. Propriedades como área específica, tamanho dos poros/volume e estrutura cristalina têm principais efeitos sobre as suas atividades (HUANG et al. 2001; POURAN; RAMAN; DAUD, 2014).

Esses catalisadores sólidos apresentam poderosos potenciais para degradação de poluentes recalcitrantes, como corantes e compostos fenólicos, e também para a remoção de íons metálicos, especialmente, Cr (VI) (BADOCH, 2015). Em um estudo de revisão, realizado por OLIVEIRA e colaboradores, são reportados diversos trabalhos que comprovam a elevada eficiência desses óxidos para a degradação e remoção de contaminantes (OLIVEIRA; FABRIS;

FERREIRA, 2013). Dentre os óxidos e hidróxidos de ferro, os mais conhecidos são magnetita (Fe_3O_4), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) e ferroxita ($\delta\text{-FeOOH}$) (ILANKOON, 2014).

3.8.1 Óxidos de ferro aplicados à remediação ambiental: remoção de íons metálicos

Os diferentes óxidos de ferro têm sido considerados adsorventes com elevado potencial para a remoção de moléculas e íons metálicos (KUMAR, et al., 2014). Além de baixo custo, esses compostos apresentam alta estabilidade, elevada área superficial e podem ser utilizados de diversas formas devido à possibilidade de recobrir suas superfícies com polímeros ou moléculas e modificar suas estruturas pela adição de outros metais. Ademais, a reutilização dos óxidos de ferro é facilitada pela possibilidade de separação desses materiais em função de suas propriedades magnéticas (BORGHI et al., 2011; WANG et al., 2020)

A goethita mostra-se extremamente eficiente na eliminação de Cu (II) em água, com remoção de até 150 mg g^{-1} . Maghemita e magnetita também foram consideradas excelentes escolhas para adsorção de Cr (VI), Cu (II) e Ni (II) (HUA et al., 2012). Já a ferroxita desempenhou importante papel na adsorção de As (III) e As (V) a partir da modificação de sua estrutura pela adição de manganês (TRESINTSI et al., 2013).

No trabalho de DZADE e colaboradores, a adsorção do benzeno com hematita ocorre via interações cátion- π entre os elétrons π dos anéis aromáticos e cátions de superfície, proporcionando uma interação muito mais forte (DZADE; ROLDAN; LEEUW, 2014).

Além de adsorver, os óxidos de ferro são capazes de reduzir os íons metálicos em suas formas menos tóxicas. Nos trabalhos de QIN et al. (2016) e GUAN et al. (2011), catalisadores a base de ferro foram utilizados para a remoção de cromo de soluções. Nesta reação, Cr (VI) é reduzido para Cr (III) enquanto as espécies Fe são oxidadas.

No estudo de SINGH et al. (1993), hematita apresentou uma remoção máxima de 97% de Cr (VI), a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ e pH 2,7. Segundo o autor, a adsorção de Cr (VI) é dependente do pH e aumenta à medida que a solução se torna mais ácida. YUAN et al. (2009) também observaram que redução nos valores de pH tornam a superfície da magnetita mais protonada e facilita a atração de ânions de Cr (VI).

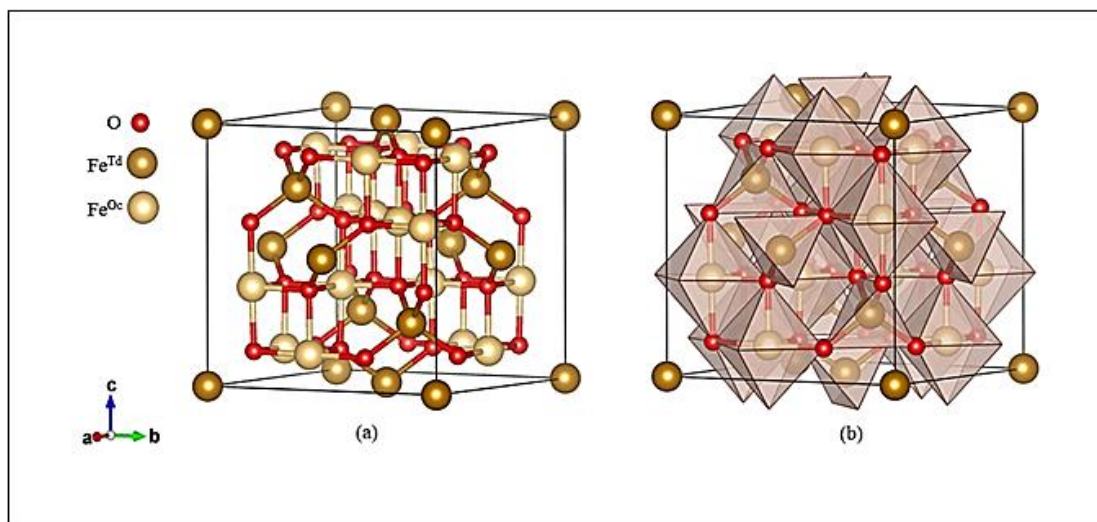
Neste trabalho, daremos detalhes das propriedades e estrutura da magnetita, óxido de ferro que é o centro de nossos estudos.

3.8.2 Magnetita (Fe_3O_4)

A magnetita é um óxido formado pela mistura de FeO e Fe_2O_3 . Apresenta propriedades magnéticas, ópticas e dielétricas que lhe confere aplicação em várias áreas. Ocorre, naturalmente, em rochas ígneas, metamórficas e sedimentares, e é encontrada em grande quantidade nas areias de praias conhecidas como areia mineral, areia ferrosa ou areia preta. Além disso, acredita-se que esse óxido, juntamente com seu produto de intemperismo, a maghemita, possua correlação com a fertilidade natural de solos tropicais (SILVA, 2013; MAGRO; VIANELLO, 2019).

Esse mineral ferromagnético contém ferro em dois estados de oxidação, Fe(II) e Fe(III) e ânions oxigênio, apresentando um sistema de cristalização cúbico com estrutura do tipo espinélio invertido e grupo espacial Fd-3m . Em sua célula unitária, os cátions preenchem dois tipos de sítios: 8 tetraédricos e 16 octaédricos (NOH et al., 2014; YEW et al., 2020). Tal como mostrado na Figura 5, as unidades tetraédricas $\text{Fe}^{\text{tet}}\text{O}_4$ e octaédricas $\text{Fe}^{\text{oct}}\text{O}_6$ estão ligadas por vértices, enquanto as unidades octaédricas $\text{Fe}^{\text{oct}}\text{O}_6$ estão ligadas entre si por bordas. Como os íons Fe(III) são divididos igualmente entre as posições tetraédricas e octaédricas, não existe momento magnético resultante da presença destes íons. Entretanto, todas as espécies Fe(II) residem nos interstícios octaédricos, sendo estas, as responsáveis pela magnetização de saturação ou, ainda, pelo comportamento magnético do material (FABRIS, 1997; ARAUJO, 2019). A magnetita possui elevada afinidade por metais e por isso é bastante utilizada na remediação de ambientes aquáticos contaminados (SILVA-SILVA et al., 2016).

Figura 5 - Representação esquemática da célula unitária da magnetita de fase cúbica. a) traços e bolas (representando ligações e átomos, respectivamente) (b) poliedros. Sendo, Fe^{Td} = ferro tetraédrico e Fe^{Oc} = ferro octaédrico



Fonte: Do autor.

3.8.2.1 Magnetita na remoção de Cr (VI) por adsorção combinada à redução

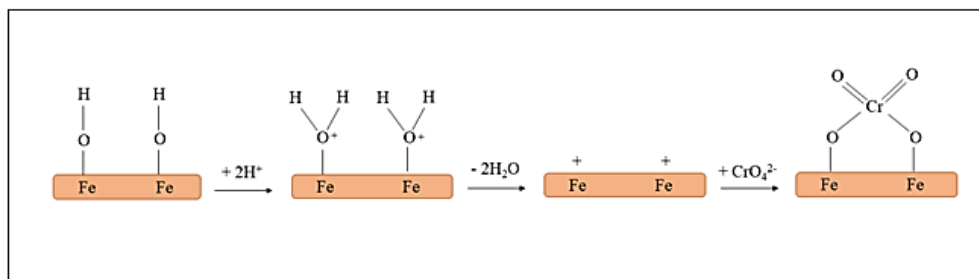
A magnetita tem características interessantes para processos redox devido à presença de Fe (II) e Fe (III) em sua estrutura, por isto, é considerada um forte adsorvente inorgânico de metais. Esta característica juntamente com o caráter fortemente magnético, faz com que o material possa ser aplicado em diversos processos de descontaminação da água (ZHANG et al., 2020).

Vários estudos ressaltam a eficiência desse óxido na remediação de águas contendo íons metálicos tóxicos. ZHAO et al. (2016) mostraram que um composto magnético de óxido de grafeno, dietilenotriamina e Fe₃O₄ apresentou elevado potencial para a adsorção de Cr (VI) com subsequente redução para Cr (III).

Devido à natureza aniônica, a adsorção de Cr (VI) é efetiva em superfícies sólidas carregadas positivamente, ou seja, em condições ácidas de pH (ZHANG et al., 2020). Estudos de KUMARI et al. (2015), RAJPUT et al. (2016) e GUAN et al. (2011) reportaram que a máxima adsorção de Cr (VI) em magnetita é alcançada com valores de pH inferiores a 4. Segundo os autores, óxidos de ferro em solução aquosa têm superfícies ≡FeOH que, com uma mudança de pH, podem adquirir carga positiva ou negativa por protonação ou desprotonação,

respectivamente. A Figura 6 apresenta uma proposta de mecanismo para adsorção de íons cromato, umas das formas mais comuns de Cr (VI), na superfície da magnetita em condições ácidas de pH.

Figura 6 - Proposta de mecanismo de adsorção de CrO_4^{2-} na superfície da magnetita em meio aquoso.



Fonte: Adaptada de KUMARI; PITTMAN; MOHAN, 2015.

Segundo KUMARI e colaboradores (2015), as espécies HCrO_4^- e CrO_4^{2-} estão em equilíbrio em solução e ambos competem para reagir nos sítios da superfície do catalisador. Após esta etapa, o Cr (III) adsorvido na superfície do catalisador pode formar precipitados sob condições básicas de pH (~9 - 10) (MIRETZKY; FERNANDEZ, 2010). Por outro lado, com o aumento do pH, a captação de íons Cr (VI) diminui, comportamento que está relacionado à maior concentração de íons OH^- na mistura de reação. Esses íons OH^- competem com espécies CrO_4^{2-} para os sítios de adsorção (ZHANG et al., 2020).

3.8.2.2 Magnetita dopada com Cu (II)

Embora os óxidos de ferro não modificados sejam largamente aplicados na remoção de contaminantes, algumas alterações em suas estruturas têm sido colocadas em prática com o intuito de otimizar suas atividades catalíticas. Entre as modificações, a dopagem do material, pela substituição de átomos de ferro por outros metais de transição, configura-se como uma excelente alternativa.

A modificação de superfícies, que pode ser obtida pela adição de uma camada superficial inorgânica ou de moléculas orgânicas, além de aprimorar a capacidade adsorvente,

serve, também, para estabilizar as nanopartículas, assim como prevenir a oxidação e prover grupos funcionais específicos que podem ser seletivos para determinados contaminantes.

Pesquisas indicam que a capacidade de adsorção da goethita aumenta com a adição de íons metálicos em sua estrutura devido, principalmente, ao aumento na área específica promovida pela dopagem (OLIVEIRA; FABRIS; FERREIRA, 2013). NETO et al. (2016) também relataram uma melhora significativa na capacidade de adsorção de Cr (VI) a partir da dopagem desse óxido com manganês e lantânio.

Assim como nos demais óxidos de ferro, na magnetita também pode ocorrer substituição do ferro por uma variedade de cátions metálicos (em diferentes estados de oxidação) que são facilmente acomodados devido à flexibilidade da rede de oxigênios. Quando isto ocorre, há mudanças significativas nas propriedades redoxes e catalíticas do material, sendo a escolha do substituinte um passo primordial, uma vez que o ideal é a obtenção de um catalisador ativo e de baixo custo (BOKARE; CHOI, 2014).

Dentre os cátions que podem ser utilizados na dopagem de óxidos de ferro, o Cu (II) desperta bastante interesse devido à similaridade entre seu raio iônico com os das espécies Fe (II) e Fe (III), o que facilita sua incorporação na matriz do material (DRY; PLESSIS; LEURITZ, 1966; ARAUJO; RANGEL, 2000).

Redutibilidade de Fe (III) para Fe (II) foi observada no trabalho de KHAN e SMIRNIOTIS (2008) após adição de cobre à estrutura de óxidos de ferro. De acordo com os autores, a dopagem com Cu (II) aumenta a mobilidade na rede dos átomos de oxigênio e dos grupos hidroxilas facilitando, assim, a sua redução. PIRES et al. (2016) e QI et al. (2016) também verificaram que a dopagem de óxidos de ferro com Cu (II) diminui a temperatura de redução de espécies Fe (III), além de aumentar a área superficial e torná-la mais positiva, facilitando sua interação com moléculas ricas em densidade eletrônica.

Sabendo-se que a atividade da magnetita para adsorção/redução de Cr (VI) está diretamente relacionada com a presença de espécies Fe (II) e com as propriedades superficiais (área, protonação, dentre outras), sua modificação via dopagem com cátions Cu (II) pode resultar na obtenção de um material bastante promissor para aplicação em processos de remediação de águas contendo este contaminante (YANG et al., 2019).

Vimos ao longo desta abordagem que as propriedades e o desempenho dos catalisadores industriais podem ser amplamente alterados pela adição de promotores como, por exemplo, metais de transição. Devido à complexidade desses elementos químicos, o entendimento de

suas propriedades estruturais e eletrônicas não é tarefa simples. Contudo, a química computacional, a partir de cálculos teóricos, surge como uma poderosa ferramenta no que diz respeito a estes estudos, sendo capaz de elucidar grande parte dos fenômenos de superfície conhecidos hoje (BALCELLS; CLOT; EISENSTEIN, 2010).

3.9 Química Computacional

O uso de ferramentas computacionais para modelagem molecular tem mostrado um grande potencial no estudo de diversos sistemas, pois permitem uma melhor compreensão acerca das propriedades eletrônicas e das ligações interatômicas dos compostos, proporcionando uma maior confiabilidade quanto ao desempenho dos mesmos na aplicação desejada. Com o avanço da tecnologia, os softwares passaram a ser considerados um meio bastante eficaz na busca de informações precisas e confiáveis na simulação de uma variedade de parâmetros químicos e correlatos. Os resultados por eles obtidos, além de complementar informações de experimentos podem, em alguns casos, prever condições não observadas inicialmente (JENSEN, 2007).

Cálculos teóricos permitem prever a energia envolvida em processos químicos, calcular com precisão as geometrias, estabelecer a superfície de energia potencial de moléculas, determinar estados de transição e frequências vibracionais de ligações. Auxiliam, também, na determinação da estrutura e das propriedades químicas de diferentes estruturas, além de correlacionar entalpias de reação e temperatura, efeitos isotópicos e energias de dissociação (ADDICOAT et al., 2007). Uma de suas grandes vantagens é o baixo custo, comparativamente a métodos experimentais, já que evitam repetições de análises e reações, além de gastos com reagentes e materiais, visto que simulações podem ser feitas para otimizar e compreender processos e interações intra e intermoleculares.

Existem dois grupos de métodos que podem ser definidos para os diversos tipos de simulação de sistemas químicos: aqueles que utilizam técnicas clássicas (mecânica clássica), em que nenhuma inclusão explícita de funções de onda é feita, como, Dinâmica Molecular (MM) e Monte Carlo (MC); e os métodos quânticos, que buscam resolver a equação de Schrödinger (1926), direta ou indiretamente, como os métodos *ab initio* da Teoria do Funcional de Densidade (DFT) e Hartree-Fock e os métodos semiempíricos, tais como AM1 (Austin Modell), PM3 (Parametric Method 3), PM6 (Parametric Method 6) e RM1 (Recife Model 1),

entre outros (XAVIER, 2009). Neste trabalho utilizou-se o método DFT, que tem como base a resolução da equação de Schrodinger.

Para compreender as propriedades estruturais e energéticas de estados estacionários pode-se restringir a utilização da equação de Schrodinger independentemente do tempo, que descreve a função de onda das partículas quando a sua energia está bem definida. (Equação 1):

$$\hat{H}\psi = (\hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{en}) \psi = E\psi \quad (1)$$

Em que, \hat{T}_e é o operador energia cinética dos elétrons e \hat{T}_n o dos núcleos; \hat{V}_{ee} a energia potencial de interação entre os elétrons; \hat{V}_{nn} a energia potencial de interação entre os núcleos; \hat{V}_{en} a energia de interação entre os elétrons e os núcleos; E a energia do sistema, ψ a função de onda que descreve o estado quântico do sistema e \hat{H} é o hamiltoniano. Todas as grandezas obtidas dentro da Mecânica Quântica são determinadas pelas soluções da equação acima, isto é, pelo conjunto de autofunções ψ (MORGON; COUTINHO, 2007).

Apesar da Equação (1) ser bem estabelecida, sua resolução analítica não é conhecida para sistemas de muitos corpos e, portanto, torna-se necessário fazer aproximações como a estabelecida por Born-Oppenheimer, que se baseia na ideia de que a massa do elétron é muito menor que a massa do núcleo, de forma que mudanças significativas nos estados dos elétrons ocorrem enquanto os núcleos podem ser considerados estáticos. Assim, o termo \hat{T}_n é muito menor que os demais, portanto, pode ser desprezado. Além disto, o termo de energia potencial \hat{V}_{nn} devido a repulsão núcleo-núcleo é uma constante, então, o problema eletrônico torna-se o do movimento dos elétrons no campo “externo” gerado pelos núcleos fixos (GONÇALVES; MOHALLEM, 2000, 2003). Equação (2):

$$\hat{H}\psi = (\hat{H}_{ele} + \hat{V}_{nn}) \psi = E\psi \quad (2)$$

Em que $\hat{H}_{ele} = (\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en})$

3.9.1 Cálculos Computacionais aplicados ao estado sólido

O desenvolvimento da química teórica teve como grande desafio empregar seus princípios para os sólidos. Ao determinar as propriedades destes materiais, a natureza infinita

do sistema deve ser levada em consideração, ou seja, infinitas funções de onda devem ser calculadas. A aplicação de condições periódicas de contorno, comumente impostas nos cálculos de estrutura eletrônica, facilita a resolução de diversos problemas, uma vez que torna mais viável a implementação de algoritmos. A metodologia é ideal para descrever sistemas com algum tipo de periodicidade, tais como cristais (FONTAINI, 1979).

Um sólido cristalino é composto por um arranjo regular de pontos, que representam átomos, conhecidos como rede de Bravais (PARKIN; ELWIN, 2001). Esses pontos se repetem periodicamente nas três dimensões do espaço, cujo conjunto mínimo é denominado de célula (ou cela) unitária (Figura 7). Uma célula unitária é definida por três vetores cristalográficos (primitivos), \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 , linearmente independentes e capazes de “gerar” o sólido por meio do vetor de translação $\vec{R}n$, Equação (3):

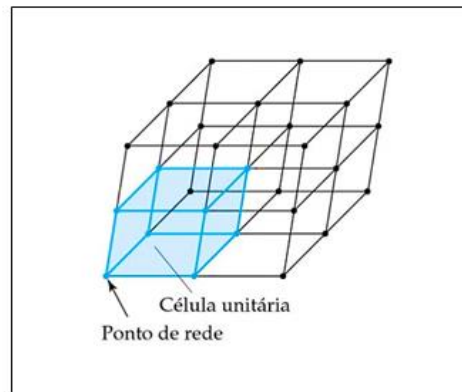
$$\vec{R}n = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \quad (3)$$

Com n_1 , n_2 e n_3 pertencentes ao conjunto dos inteiros.

A Equação (3) mostra que em uma rede de Bravais os pontos são regulares e geometricamente equivalentes e, desta forma, o vetor $\vec{R}n$ tem a capacidade de conduzir um ponto da rede até outro por um processo de translação.

Se considerarmos que um sólido cristalino representa um grupo de átomos que ocupa um retículo espacial que, por sua vez, é um conjunto infinito de pontos discretos formados pela translação de uma célula unitária, temos um sólido periódico. Um ponto é geometricamente equivalente ao outro por uma operação de translação de pontos desta rede. Isto permite a sua classificação em razão dos vetores de base e dos ângulos entre eles, conhecidos como parâmetros de rede (WANG; LI, 2012).

Figura 7 – Ilustração de uma célula unitária cúbica simples



Fonte: <https://pt.slideshare.net/gremio94/liquidos-e-slidos>.

3.9.1.1 Condições periódicas e Teorema de Bloch

Ao trabalhar com condições periódicas de contorno, a dificuldade consiste em lidar com um número infinito de elétrons em um potencial periódico. No entanto, este problema é contornado aplicando o Teorema de Bloch (ASHCROFT; MERMIN, 1976) à função de onda eletrônica. Este teorema define que cada função de onda eletrônica, $\Psi_{n,k}(r)$, pode ser escrita como o produto de uma onda plana e uma função com a periodicidade da rede, conforme Equação (4):

$$\Psi_{n,k}(r) = e^{ik \cdot r} u_{n,k}(r) \quad (4)$$

Em que, k (chamados pontos k 's) é o vetor de onda e está relacionado com a direção do movimento do elétron no cristal, e i é o índice da banda, que são os números de bandas de energia; $u_{n,k}(r)$ é dependente da posição r e do vetor de translação Rn , de acordo com a Equação 5 (TORRES et al., 2003).

$$u_{n,k}(r + Rn) = u_{n,k}(r) \quad (5)$$

A função $u_{n,k}(r)$ pode, então, ser expandida em termos de um conjunto discreto de ondas planas cujos vetores de onda (G) pertencem ao espaço recíproco, tal que (Equação 6):

$$u_{n,k}(r) = e^{iGr} \quad (6)$$

A onda plana, e^{iGr} , terá a periodicidade da rede de Bravais (Equação 7):

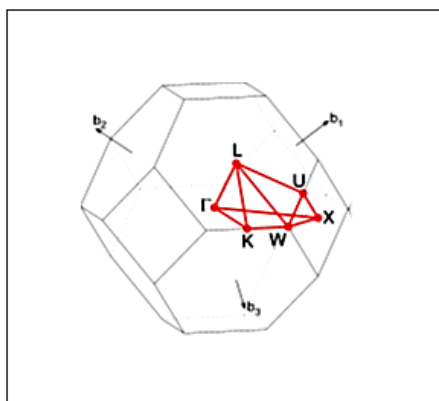
$$e^{iG.r} = e^{iG.(r+R)} \quad (7)$$

Deste modo, pode-se descrever a rede recíproca como um conjunto de vetores de onda, G , para os quais as ondas planas terão a mesma periodicidade de uma rede de Bravais. De modo análogo à rede construída no espaço direto, é possível definir também uma célula unitária no espaço recíproco que guarde todas as suas propriedades de simetria. Esta célula é conhecida como zona de Brillouin (um exemplo é apresentado Figura 8) e é de extrema importância, pois contém o domínio dos vetores de onda que, por sua vez, definem os estados eletrônicos permitidos (quantizados) para o sistema cristalino (SETYAWAN; CURTAROLO, 2010).

A princípio, o teorema de Bloch transforma o problema de calcular um número infinito de funções de onda eletrônica, em calcular um número finito de funções em um conjunto infinito de pontos k 's. Mas, como a função de onda em pontos k 's suficientemente próximos dentro da zona de Brillouin é quase idêntica, é possível representar a função de onda em uma região de pontos k 's pela função de onda de um número finito de pontos k 's (ASHCROFT; MERMIN, 1976).

Existem alguns métodos para selecionar pontos k 's, sendo o mais utilizado, inclusive neste estudo, o proposto por Monkhorst e Pack (MP) (MONKHORST, 1976). Resumidamente, na amostragem de MP o espaço recíproco é geralmente construído a partir da origem k (0,0,0) e, depois, os outros pontos são obtidos espaçando-os igualmente nas três coordenadas espaciais, formando um sistema de pontos do tipo $(k_1, k_2$ e $k_3)$, onde os pontos equivalentes por simetria serão eliminados. Cada sistema possui suas particularidades e, portanto, as amostragens de pontos k 's variam de acordo.

Figura 8 - Zona de Brillouin para a rede cúbica de face centrada. Os traços em vermelhos destacam alguns pontos de alta simetria.



Fonte: Adaptada de SETYAWAN; CURTAROLO, 2010.

É importante ressaltar que o teorema de Bloch garante que a $\Psi_{n,k}(r)$ seja expandida com um conjunto finito de pontos k 's e ondas planas. Contudo, $\Psi_{n,k}(r)$ pode ser expandida com outros tipos de função, como as Gaussianas ou de Slater, por exemplo (MARTIN, 2004). Entretanto, esses dois tipos de função de base não apresentam condições de contorno (são centradas nos átomos) e, portanto, são de difícil convergência em sistemas periódicos (MARTIN, 2004; CRAMER, 2005; JENSEN, 2007).

3.9.1.2 Superfície e Modelo de Laje (slab)

Para estudos de processos de superfícies, um modelo ideal seria um fragmento do material que é infinito em duas dimensões, mas finito ao longo da superfície normal. Contudo, uma superfície é (por convenção) periódica nas direções “x” e “y”, mas não é na direção “z”. Essa quebra na periodicidade faz com que as ondas-planas sejam descontínuas no plano da superfície e contínuas na direção perpendicular, o que impossibilitaria o cálculo, pois seria necessário um número desconhecido de ondas-planas para tratar o sistema. O uso de supercélulas pode contornar esse problema. Nesse sistema, a parte inferior é preenchida inteiramente por átomos nas direções x e y, porém uma região vazia de átomos é deixada na parte superior, abrindo espaço para uma superfície.

Este modelo é denominado de modelo de laje (slab), quando a supercélula é repetida em todas as três dimensões (x, y, z), definindo uma série de lajes/placas empilhadas de material sólido, separadas por espaços vazios. O espaço vazio entre as duas lajes, chamado de vácuo, garante que as mesmas não interajam entre si (SHOLL; STECKEL, 2009). Portanto, uma supercélula é também um sistema periódico que, por ser maior que a célula unitária, é capaz de “incorporar” a quebra de periodicidade da superfície.

3.9.2 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

A descrição das reações químicas que ocorrem na superfície de um catalisador está no centro dos esforços de muitos químicos e físicos teóricos. Com isto, novos métodos e abordagens são continuamente desenvolvidos e aplicados à problemas relacionados à catálise heterogênea em superfícies de óxidos. Atualmente, o formalismo DFT é o mais utilizado quando se trata de processos ocorrendo em superfícies sólidas que, além de prever resultados satisfatórios, opera a um baixo custo computacional (PACCHIONI, 2015).

Já na década de 80, cálculos com base na teoria DFT previram, por exemplo, que a estrutura da magnetita possui propriedades ferromagnéticas (YANASE; SIRATORI, 1984). Anos depois, a evolução da pesquisa teórica sobre estes materiais ajudou a elucidar grande parte dos fenômenos de superfície conhecidos hoje (LIAO; CARTER, 2010; SAITO; ROBERTS; LING, 2015; YIN; MA; ELLIS, 2007).

Diferentemente das aproximações de Hartree-Fock (HF), o objeto fundamental na DFT é a densidade eletrônica e não a função de onda do sistema. Isto reduz, significativamente, o custo computacional, uma vez que a função de onda de um sistema de N elétrons é um objeto de 3N coordenadas, enquanto que a densidade eletrônica é um objeto de apenas 3 variáveis. Deste modo, a DFT torna possível o estudo de sistemas com centenas de átomos, como é o caso dos cristais (BERGNER et al., 2009).

DFT tem suas raízes na teoria estatística dos átomos proposta por Thomas e Fermi, em que a energia cinética e a energia de Coulomb dos elétrons eram expressas somente pela densidade (FERMI, 1927). O método DFT é baseado, então, na função densidade de probabilidade eletrônica ou função densidade eletrônica, comumente chamada simplesmente de densidade eletrônica ou densidade de carga, designada por $\rho(x, y, z)$. Um funcional de densidade é então usado para gerar energia a partir da densidade eletrônica, sendo que a

minimização desse funcional leva à energia do estado fundamental do sistema multieletrônico. Cabe ressaltar que um funcional é uma função de uma função que, neste caso, é a densidade eletrônica.

Os fundamentos da DFT são baseados no teorema de Kohn-Sham (1965), que estabelece que a energia do estado fundamental é um funcional único da densidade eletrônica. Há a comprovação que existe um único funcional tal como descrito pela Equação (8):

$$E[\rho(\vec{r})] = E_{ele} \quad (8)$$

Em que, E_{ele} é a energia eletrônica exata e $\rho(\vec{r})$ a densidade eletrônica.

A fim de resolver a energia pelo método DFT, Kohn e Sham propuseram que o funcional tem a forma, de acordo com a Equação (9):

$$E[\rho(\vec{r})] = [T_e \rho(\vec{r})] + V_{ne}[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (9)$$

Em que o termo da energia potencial de atração núcleo-elétron V_{ne} é descrito por (Equação 10):

$$V_{ne}[\rho(\vec{r})] = \sum_j^{nuclei} \int \frac{Z_j}{|r-r_k|} \rho(\vec{r}) dr \quad (10)$$

V_{ee} , é a energia potencial de repulsão elétron-elétron dada pela Equação (11):

$$V_{ee}[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (11)$$

e E_{xc} , o funcional de correlação e troca, onde é, geralmente, escrito como uma soma de dois componentes, um componente de troca e outro de correlação. Eles são usualmente escritos em termos de uma energia de densidade ϵ , (BACHRACH, 2007; KOCH; HOUTHAUSEN, 2001). Equação (12):

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = E_x[\rho(\vec{r})] + E_c[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\epsilon_x[\rho(\vec{r})]dr + \int \rho(\vec{r})\epsilon_c[\rho(\vec{r})]dr \quad (12)$$

A energia de troca e correlação é definida como um funcional de densidade eletrônica e inclui todos os termos não clássicos. A correlação eletrônica introduz o termo de troca referente à correlação entre elétrons de mesmo spin e a diferença entre a energia cinética exata e a do sistema de elétrons que não interagem. Este funcional é que torna a DFT um diferencial frente a outros métodos ab initio (DUARTE; ROCHA, 2007).

As expressões exatas do termo E_{xc} não são conhecidas e, para descrevê-las, diferentes aproximações são utilizadas. Dentre elas, estão a Aproximação de Densidade Local (LDA) e a Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) (LANGRETH; PERDEW, 1980).

A LDA (CEPERLEY; ALDER, 1980) baseia-se na suposição de que um sistema real não homogêneo pode ser dividido em volumes infinitesimais, tal que a densidade eletrônica em cada volume é considerada constante. A energia de troca e correlação do sistema pode ser escrita de acordo com a Equação (13):

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{lda}(\rho(\vec{r})) dr \quad (13)$$

Em que ε_{xc}^{lda} é a energia exata de troca e correlação por partícula de um gás de elétrons uniforme e interagente com densidade dada por $\rho(\vec{r})$.

Em muitos materiais semicondutores e isolantes a densidade eletrônica varia rapidamente, de forma que tratar a densidade como localmente uniforme em cada ponto no espaço não é uma boa aproximação para estes casos. Esta aproximação pode, em princípio, ser melhorada adicionando a informação sobre o gradiente de densidade, $\nabla\rho(\vec{r})$. Correções deste tipo são introduzidas pela Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996; SOUSA; FERNANDES; RAMOS, 2007). Os funcionais baseados na GGA seguem a forma geral dada pela Equação (14):

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{gga}(\rho, \nabla\rho)\rho(\vec{r}) dr \quad (14)$$

Ou seja, a energia de troca e correlação por partícula, $\varepsilon_{xc}^{gga}(\rho, \nabla\rho)$, depende agora não somente da densidade no ponto r , mas também da densidade em uma vizinhança infinitesimal de r , sendo assim, um funcional semi-local da densidade. Diferentemente da LDA, na qual a energia ε_{xc}^{lda}

é unicamente definida, não existe uma única função ε_{xc}^{gga} que defina a GGA, portanto, vários funcionais foram propostos. Dentre os mais utilizados, inclusive neste trabalho, tem-se o PBE, proposto por Perdew, Burke e Ernzerhof (1996).

O funcional PBE não depende de parâmetros adicionais (experimentais ou provenientes de outros métodos teóricos) na sua formulação matemática e é construído de modo a preservar as características corretas da LDA e as combina com as características mais importantes energeticamente, a da não localidade corrigida pelo gradiente.

Para sistemas onde deve-se levar em conta a polarização de spin, a densidade de carga $\rho(\vec{r})$ é decomposta em duas densidades de *spin*, uma densidade $\rho_{\uparrow}(\vec{r})$ para os elétrons *spin up* e uma densidade $\rho_{\downarrow}(\vec{r})$ para os elétrons com *spin down*, de forma que a densidade total é dada por $\rho_{\uparrow}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}(\vec{r})$ e a densidade de *spin* $\rho_{\uparrow}(\vec{r}) - \rho_{\downarrow}(\vec{r})$ (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996; SOUSA; FERNANDES; RAMOS, 2007).

É importante salientar que nenhum funcional do tipo GGA descreve de forma satisfatória sistemas que apresentam elétrons fortemente correlacionados, como é o caso dos sólidos. Por este motivo, tem-se buscado formas mais eficazes para descrevê-los, das quais a que tem se destacado é aquela que introduz uma correção na interação coulombiana eletrônica. Esta correção é representada por um parâmetro U, denominado termo de Hubbard (ANDERSON, 1961; HUBBARD, 1964).

3.9.2.1 Correção de Hubbard - DFT+U

Cálculos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) são usualmente escolhidos para estudos de estrutura eletrônica em sistemas periódicos grandes. No entanto, para sistemas com elétrons fortemente correlacionados, tais como aqueles ocupando as bandas d, como ocorre na Fe_3O_4 , o erro de autointeração presente nas aproximações padrão LDA e GGA leva a uma descrição pobre de estados localizados provenientes de defeitos pontuais no band gap (PAIER; PENSCHKE; SAUER, 2013; SOUSA; TOSONI; ILLAS, 2013). Este problema pode ser parcialmente remediado pela inclusão de um termo U de Hubbard (1964), que introduz correções nas interações locais de Coulomb elétron-elétron levando à chamada abordagem DFT+U. Apesar do grau de empirismo introduzido pela seleção do valor do parâmetro U ou da fração exata do funcional de troca HF no híbrido, esses métodos geralmente oferecem uma descrição aceitável da estrutura atômica e eletrônica, parâmetros de rede, band

gap e completo confinamento de elétrons e buracos em torno das vacâncias nos óxidos (MOSEY; LIAO; CARTER, 2008).

O valor de U para determinado elemento pode variar em função do sistema ao qual faz parte. As propriedades da magnetita, por exemplo, apresentam boa concordância com dados experimentais quando U igual a 3,5 eV é aplicado para os estados 3d dos átomos de Fe (LIU; VALENTIN, 2017). Os autores chegaram à esta conclusão porque, diante de todos os valores testados, este descreveu melhor as propriedades do óxido, fornecendo dados de parâmetros de rede, distâncias de ligação e band gap muito próximos dos experimentais.

LIU e VALENTIN (2017) e MENG et al. (2016) afirmam que o formalismo DFT+U é melhor frente ao DFT na descrição de superfícies de materiais sólidos, como os óxidos de ferro, uma vez que seus resultados se aproximam mais daqueles já descritos na literatura. Sendo assim, este método foi selecionado para elucidar as propriedades da Fe_3O_4 e Cu/Fe_3O_4 .

3.10 Método dos Pseudopotenciais

O método dos pseudopotenciais (PHILLIPS; KLEINMAN, 1959) baseia-se no fato de que as ondas planas, funções de base mais comuns para determinar a função de onda periódica de um elétron num sólido, não descreve de modo satisfatório as rápidas oscilações que as funções de onda dos elétrons possuem em regiões próximas aos núcleos atômicos. Para contornar este problema e também visando diminuir o custo computacional, os elétrons mais internos (de caroço), altamente localizados, principalmente dos sistemas metálicos, tem suas oscilações descritas mediante a utilização de pseudopotenciais (MARTIN, 2004). Esta medida não compromete a acurácia do cálculo visto que são os elétrons de valência das camadas mais externas, incompletas, que determinam as propriedades químicas e físicas dos materiais.

Os pseudopotencias, de modo geral, baseiam-se em duas considerações (PICKETT, 1989):

1. Os estados de caroço não são fundamentais para a descrição das ligações químicas;
2. Uma boa descrição das funções de onda de valência, dentro da região de caroço, não é crucial. Sendo assim, toda sua informação pode ser obtida a partir de uma pseudo-função de onda suave, diferente da função de onda obtida usando o potencial total de todos os elétrons descrita por Kohn – Sham (Seção 3.9.2).

Uma forma alternativa aos pseudopotenciais é conhecida como *Projector Augmented Wave* (PAW), introduzida por Blöchl (1994).

3.10.1 PAW (Projector Augmented Wave)

O método PAW, desenvolvido por Peter Blöchl (BLÖCHL, 1994), incorpora algumas ideias do método de pseudopotenciais, como o tratamento diferenciado entre os elétrons de caroço e os elétrons de valência. A diferença é que descreve a função de onda corretamente perto do núcleo do átomo, ou seja, a função de onda de todos os elétrons, possibilitando a obtenção dos parâmetros hiperfinos de maneira precisa.

Como discutido, as rápidas oscilações de funções de onda de elétrons próximos ao núcleo não são bem descritas pelas ondas planas, a não ser que sejam utilizadas em grande quantidade (o que não é viável do ponto de vista computacional). Para contornar esta situação, o método PAW define um conjunto de pseudofunções de onda $|\bar{\psi}\rangle$ para os elétrons mais internos que são idênticas às funções de onda exatas $|\psi_{AE}\rangle$. Porém, na região que delimita os elétrons de valência e os de caroço, as pseudofunções, as funções e suas respectivas derivadas devem coincidir. Então, é feita uma transformação linear de acordo com a Equação (15):

$$|\psi_{AE}\rangle = r|\bar{\psi}\rangle \quad (15)$$

Sendo r o raio que delimita as regiões de caroço e valência

Usando esta transformação, pseudofunções de onda $r|\bar{\psi}\rangle$ podem ser expandidas em ondas planas e todas as propriedades físicas do sistema obtidas depois que as funções de onda $|\psi_{AE}\rangle$ do sistema forem reconstruídas (KRESSE; JOUBERT, 1999). Pode-se dizer que o método PAW é, atualmente, um dos modelos mais poderosos na descrição de sistemas, combinando a eficiência do método dos pseudopotenciais com expansão em ondas planas.

3.11 VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package)

O código computacional VASP (KRESSE; FURTHMULLER; 1996) é baseado na DFT e na formulação de Kohn-Sham. Utiliza base de ondas planas e método pseudopotencial com variações PAW, ambos permitem uma redução considerável do número de ondas planas, o que garante a vantagem de uma descrição segura do comportamento dos sistemas com um menor tempo computacional. O conjunto de pontos k 's é selecionado pelo modelo de Monkhorst-Pack

levando em conta as correções de Bloch. O programa precisa de quatro arquivos para iniciar o cálculo, que são: (HAFNER, 2007)

1. INCAR define o que o programa irá executar.
2. POSCAR define o tamanho da célula (caixa), número de átomos, e as coordenadas dos mesmos.
3. POTCAR define os pseudopotenciais usados, esses devem estar na mesma ordem que estão as coordenadas das diferentes espécies atômicas. Por exemplo, se a primeira espécie for as coordenadas dos átomos de Fe no arquivo POSCAR o primeiro potencial no arquivo POTCAR deve ser o do Fe, e assim sucessivamente.
4. KPOINTS define o tamanho da malha que será usada para gerar os pontos k's, responsáveis por calcular a média de funções periódicas no espaço recíproco (espaço k).

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Tendo em vista os resultados obtidos até o momento, podemos dizer que a dopagem com Cu (II) promove modificações significativas nas propriedades estruturais e eletrônicas da magnetita. O novo catalisador gerado, $\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4$, apresenta características mais promissoras para remoção de CrO_4^{2-} que o material original. Cálculos computacionais deram suporte para uma investigação minuciosa a respeito das particularidades do óxido antes e após substituição.

Testes de convergência sugeriram que a estabilização da energia para os sistemas é alcançada com o conjunto de pontos k's (5 x 5 x 5) e, conforme esperado, o valor de band gap para a magnetita só foi determinado corretamente quando o termo de Hubbard foi incrementado ao método DFT. Estudos termodinâmicos apontaram que o bulk da $\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4$ é mais estável quando o Cu (II) é inserido em sítio octaédrico porque, possivelmente, confere menor perturbação estrutural. De fato, as medidas de distâncias de ligação metal-oxigênio para os dois catalisadores mostraram uma menor variação quando o Cu (II) foi adicionado em posição octaédrica. Sabendo-se que o caráter magnético é uma das características que faz dos óxidos de ferro materiais interessantes para aplicação nos mais diversos processos químicos, a determinação desta grandeza é de grande relevância. Maior magnetização dos átomos de Fe^{Oc} e Fe^{Td} foi estabelecida para a magnetita dopada, o que pode facilitar ainda mais sua remoção de soluções aquosas após a adsorção.

As superfícies dos catalisadores estão associadas diretamente aos processos de adsorção, por isto, compreender as modificações ocorridas nesta região é essencial antes de qualquer aplicação. Os planos de clivagem (111) e (311) foram investigados quanto à estabilidade termodinâmica a partir da determinação de suas energias de superfícies (E_{sup}). A slab (111) apresentou menor valor de E_{sup} antes e após dopagem sendo, então, considerada mais estável e estabelecida para os processos de adsorção de cromato. Neste procedimento, o catalisador Cu/Fe₃O₄ (111) apresentou melhor desempenho que Fe₃O₄ (111), confirmando os aspectos previstos pelas análises estruturais e eletrônicas. Como o processo de adsorção de cromato depende de atrações eletrostáticas molécula-superfície, pode-se inferir que o melhor desempenho da magnetita dopada está relacionado ao surgimento de regiões de menor densidade eletrônica em sua estrutura.

Espera-se que esta pesquisa contribua para o desenvolvimento de novos catalisadores heterogêneos cada vez mais eficientes na área de remediação ambiental.

REFERÊNCIAS

ABDUL, N. A.; TALIB, S. A.; AMIR, A. Removal Kinetics of Chromium by Nano-Magnetite in Different Environments of Groundwater. **Journal of Environmental Engineering**, Reston, v. 146, n. 04019111, p. 04019111-1 - 04019111- 7, Feb. 2020.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Resíduos sólidos – Classificação**. ABNT NBR 10.004, Rio de Janeiro, 2004. Disponível em: http://www.suape.pe.gov.br/images/publicacoes/normas/ABNT_NBR_n_10004_2004.pdf. Acessado em 06/12/2017.

AGENCIA NACIONAL DE ÁGUAS (Brasil). **Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil 2019: informe anual/ Agência Nacional de Águas**. Brasília: ANA, 2019.

ADDICOAT, M. A. et al. BFW: a density functional for transition metal clusters. **Journal of Physical Chemistry A**, Washington, v. 111, n. 13, p. 2625- 2628, Apr. 2007.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological Profile for Chromium**. Atlanta: Georgia, 2012. p. 592

ALEMU, A.; LEMMA, B.; GABBIYE, N. **Adsorption of chromium (III) from aqueous solution using vesicular basalt rock**. Cogent Environmental Science, v. 5, n. 1, Aug. 2019

ANDERSON, P. W. Localized magnetic states in metals. **Physical Review**, College, v. 124, n. 1, p. 41-&, Oct. 1961.

ANIRUDHAN, T. S.; NIMA, J.; DIVYA, P. L. Adsorption of chromium(VI) from aqueous solutions by glycidylmethacrylate-grafted-densified cellulose with quaternary ammonium groups. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 279, p. 441-449, Aug. 2013.

ANJINHO, P. S. **Modelagem distribuída da poluição pontual e difusa dos sistemas hídricos da bacia hidrográfica do ribeirão do Lobo, Itirapina – SP**. Dissertação (Mestre em Ciências da Engenharia Ambiental). Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

AQUIM, P. M. et al. **A demanda de água e o impacto ambiental em curtumes**. In: V Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental: Gestão integrada do Ambiente, 2006.

ARAÚJO, G. C.; RANGEL, M. C. An environmental friendly dopant for the high- temperature shift catalysts. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 62, n. 2-3, p. 201-207, Nov. 2000.

ARAÚJO, J. M. **Estudo da rota de síntese na obtenção de Fe₃O₄ nanoestruturada para uso em biossensores**. TCC (Graduação em Engenharia dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2019.

AREDES, S.; KLEIN, B.; PAWLIK, M. The removal of arsenic from water using natural iron oxide minerals. **Journal of Cleaner Production**, Oxford, v. 29/30, p. 208-213, Jul. 2012.

- ASHCROFT, N. W.; MERMIM, D. **Física do estado sólido**. Cengage do Brasil, 1976. 870p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE DESENVOLVIMENTO INDUSTRIAL. **Relatório de Acompanhamento Setorial: Indústria de Couro**. Brasília, 2011. 44p.
- BACHRACH, S. M. **Computational organic chemistry**. New Jersey: J. Wiley, 2007. 677 p.
- BADOCH, M. T. G. **Projeto de Reator, Síntese de (nano)catalisador óxido de ferro e decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio**. Dissertação (Mestre em Ciências Ambientais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.
- BASEGIO, T. et al. Environmental and technical of the utilisation of tannery sludge as a raw material for clay products. **Journal of the European Ceramic Society**, Oxford, v. 22, n. 13, p. 2251-2259, Dec. 2002.
- BASTIAN, E. Y. O. **Guia técnico ambiental da indústria têxtil**. CETESB: São Paulo, 2009. 35 p.
- BERGNER, C. et al. VNb₉O₂₅-delta-Synthesis, electrical conducting behaviour and density functional theory (DFT) calculation. **Journal of Solid State Chemistry**, San Diego, v. 182, n. 8, p. 2053-2060, Aug. 2009.
- BLOCHL, P. E. Projector augmented-wave method. **Physical Review B**, College, v. 50, n. 24, p. 17953-17979, Dec. 1994.
- BOKARE, A. D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes, **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 275, p. 121-135, Jun. 2014.
- BOLISSETTY, S; PEYDAYESH, M; MEZZENGA, R. Sustainable technologies for water purification from heavy metals: review and analysis. **Chemical Society Reviews**, Cambs, v. 48, n. 2, p. 463-487, Jan. 2019.
- BORGHI, C. C. et al. Magnetic removal of surfactants from wastewater using micrometric iron oxide powders. **Separation and Purification Technology**, Amsterdam, v. 83, p. 180-188, Nov. 2011.
- BRAGA, B. et al. **Introdução à engenharia ambiental**. 2. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.
- CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground of the electron gas by a stochastic method. **Physical Review Letters**, College, v. 45, n. 7, p. 566-569, 1980.
- CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Ficha de Informação Toxicológica: Crômio e Seus Compostos**. Divisão de Toxicologia, Genotoxicidade e Microbiologia Ambiental. jan. 2012.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Fundamentos do Controle de poluição das águas**. nov. 2018.

CETIN, D.; DONMEZ, S.; DONMEZ, G. The treatment of textile wastewater including chromium (VI) and reactive dye by sulfate-reducing bacterial enrichment. **Journal of Environmental Management**, London, v. 88, n.1, p. 76-82, Jul. 2008.

CHAKRABORTY, R. et al. Adsorption of heavy metal ions by various low-cost adsorbents: a review. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, Oxon, Acesso antecipado: FEB 2020.

CHATTERJEE, S. et al. Biofabrication of iron oxide nanoparticles using manglicolous fungus *Aspergillus niger* BSC-1 and removal of Cr(VI) from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 385, n. 123790, p. 1-45, Apr. 2020.

CHEQUER, F. M. D. et al. **Textile Dyes: Dyeing Process and Environmental Impact**. Chapter. 6. Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing, Edited by Melih Günay, 2013.

CHIN, L. Y. C. **Efficiency of chitosan compared to alum in electroplatingwaste treatment**. Degree of bachelor of civil Engineering. University Teknologi Malaysia, 2007, Malaysia, 2007. 65p.

CHRISTIE, R. M. **Colour Chemistry**. 2. Ed. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2015. 345 p.

CHWDHURY, S. R.; YANFUL, E. K. Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption on magnetite nanoparticles. **Water and Environment Journal**, Malden, v. 25, n. 3, p. 429-437, Sep. 2011.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Ficha de Informação Toxicológica: Crômio e Seus Compostos**. Divisão de Toxicologia, Genotoxicidade e Microbiologia Ambiental. jan.2012.

CORNELL R. M.; SCHWERTMANN U. **The Iron Oxides – Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses**. 2nd Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Jan. 2004. 664p.

CRAMER, C. J. **Essentials of computational Chemistry**. Theories and Models, 2ed. John Wiley & Sons, USA, 2005. 605p.

CURTUME SÃO MARCOS, Disponível em: <https://curtumesaomarcos.com.br/fique-por-dentro-do-atual-mercado-do-couro-no-brasil/>. Acessado em 03/11/2017.

DESORE, A.; NARULA, S. A. An overview on corporate response towards sustainability issues in textile industry. **Environmental Development and Sustainability**, Dordrecht, v. 20, n. 4, p. 1439-1459, Aug. 2018.

DIACONU, M. et al. Characterization of heavy metal toxicity in some plants and microorganisms – a preliminary approach for environmental bioremediation. **New Biotechnology**, Amsterdam, v. 56, p. 130-139, May, 2020.

DRY, M. E.; PLESSIS, J. A. K.; LEURITZ, G. J. The influence of structural promoters on the surface properties of reduced magnetite catalysts. **Journal of Catalysis**, San Diego, v. 6, n. 2, p. 194-199, Oct. 1966.

DUARTE, H. A.; ROCHA, W. R. Teoria do funcional de densidade. In: MORGON, N. H.; COUTINHO, K. (Ed.). **Métodos de química teórica e modelagem molecular**. São Paulo: Livraria da Física, 2007. p. 73-111.

DZADE, N. Y.; ROLDAN, A.; LEEUW, N. H. A Density Functional Theory Study of the Adsorption of Benzene on Hematite (α -Fe₂O₃) Surfaces. **Minerals**, Basel, v.4, n.1, p. 89-115, Mar. 2014.

EARY, L. E.; RAI, D. Chromate removal from aqueous wastes by reduction with ferrous ion. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 22, n. 8, p. 972-977, Aug. 1988.

FABRIS, J. D. et al. Iron-rich spinels from Brazilian soils. **Spogli Riviste**, Belgic, v. 110, n. 1, p. 23-32, Sep. 1997.

FAREED, S. S. et al. Role of Co doping on structural, morphological and magnetic properties of SILAR deposited magnetite (Fe₃O₄) thin films. **Journal of Materials Science-Materials in Electronics**, Dordrecht, v. 29, n. 3, p. 2484-2490, Feb. 2018.

FERMI, E. Un metodo statistic per la determinazione di alcune proprieta dell'atomo. **Atti dela Accademia Nazionale dei Lincei**, Roma, v. 6, n.1 p.602. Feb 1927.

FERREIRA, V. X. **O uso sustentável da água: a produção mais limpa (p+l) em uma indústria têxtil no interior do estado de SP**. Dissertação (Mestre em Desenvolvimento Territorial e Alternativas de Sustentabilidade) – Universidade de Araraquara, Araraquara, 2019.

FONTAINE, D. Configurational thermodynamics of solid solutions. **Solid State Physics**, New York, v. 34, n. 3, p. 73-274, May 1979.

FORSTER, J.; GROSS, N. Knowing when to get the chrome out. **Business Week**, New York, n. 3775, p. 99-108, 2002.

GONÇALVES, C. P.; MOHALLEM, J. R. Ab initio isotope simulated dynamics in the adiabatic approximation. **Chemical Physics Letters**, Amsterdam, v. 320, n. 1-2, p. 118-122, Mar. 2000.

GONÇALVES, C. P.; MOHALLEM, J. R. Point group symmetries of the molecular orbitals of hd+ beyond the born-oppenheimer approximation. **Chemical Physics Letters**, Amsterdam, v. 367, n. 5-6, p. 533-536, Jan. 2003.

GORDON, T. et al. Synthesis and characterization of zinc/iron oxide composite nanoparticles and their antibacterial properties. **Colloids and Surfaces A –Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 374, n. 1-3, p. 1-8, Jan. 2011.

GUAN, X. et al. Performance and mechanism of simultaneous removal of chromium and arsenate by Fe(II) from contaminated groundwater. **Separation and Purification Technology**, Amsterdam, v.80, n.1, p. 179-185, Jul. 2011.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. Corantes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 1, p. 71-78, fev. 2000.

GUTTERRES, M; MELLA, B. Chromium in Tannery Wastewater. *In*:GAUTAM, R. K. et al. **Heavy Metals In Water: Presence, Removal and Safety**. Royal Society of Chemistry: 2014.p. 315-344.

GU, Y. et al. Mechanism of Cr (VI) reduction by *Aspergillus niger*: enzymatic characteristic, oxidative stress response, and reduction product. *Environmental Science and Pollution Research*, Heidelberg, v. 22, n. 8, p. 6271-6279, Apr. 2015.

HAFNER, J. Materials simulations using VASP - a quantum perspective to materials science. **Computer Physics Communications**, Amsterdam, v. 177, n. 1-2, p. 6-13, Jul 2007.

HASAN, M. K.; SHAHRIAR, A.; JIM, K. U. Water pollution in Bangladesh and its impact on public health. **Heliyon**, v. 5, n. e02145, p. 1-23, Aug. 2019.

HERMES, E. et al. Reciclagem dos banhos residuais de curtimento ao cromo, através da recuperação do mesmo por sedimentação. **Revista Brasileira de produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v.11, n. 2, p. 171-180, 2009.

HUA, M. et al. Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 211-212, p. 317-331, Apr. 2012.

HUANG, H. H.; LU, M. C.; CHEN, J. N. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 2-chlorophenol with iron oxides. **Water Research**, Kidlington, v. 35, n. 9, p. 2291-2299, Jun. 2001.

HUBBARD, J. Electron correlations in narrow energy bands .2. degenerate band case. **Proceedings of the Royal Society of London Series A-Mathematical and Physical Sciences**, v. 277, p. 237-&, 1964.

ICT- INTERNATIONAL COUNCIL OF TANNERS. **Perspective on Leather - its place in the world - (courtesy of World Leather Magazine)**. Jan. 2018. Disponível em: <http://www.leathercouncil.org/perspective.htm>. Acessado em 09/01/2018.

ILANKOON, N. Use of iron oxide magnetic nanosorbents for Cr (VI) removal from aqueous solutions: A review. **Journal of Engineering Research and Applications**, v. 4, n. 10, p. 55-63, Oct. 2014.

INSTITUTO ESTADUAL DO AMBIENTE – INEA. **Galvanoplastia: orientações para o controle ambiental/ Instituto Estadual do Ambiente**. Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central do Inea, 2.ed. p. 44, 2014.

JENSEN, F. **Introduction to computational chemistry**. John Wiley & Sons, LTD, USA, 2007.

JIANG, Z. Adsorption of NO molecule on spinel-type CuFe_2O_4 surface: a first-principles study. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 115, n. 26, p. 1305-1340, Jul. 2011.

JEREMY, A. H. **Investigation of fate and migration of hexavalent chromium at the mouat industries site, columbus, Montana**. Dissertação (Mestre em Engenharia Hidrológica) – Columbus, Montana, 2016.

KHAN, A.; SMIRNIOTIS, P. G. Relationship between temperature-programmed reduction profile and activity of modified ferrite-based catalysts for WGS reaction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 280, n. 1/2, p. 43-51, Feb. 2008.

KHANI, H.; BRENNECKE, J. F. Hard chromium composite electroplating on high-strength stainless steel from a Cr (III) - ionic liquid solution. **Electrochemistry Communications**, **New York**, v. 107, n. UNSP 106537, p. 1-5, Oct. 2019.

KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C. **Chemist's guide to density functional theory**. Weinheim: Wiley-VCH, 2001. 313 p.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, v.140, n.4, p. 1133-&, Nov. 1965.

KOWALSKI, Z.; GOLLINGER-TARAJKO, M. Environmental evaluation of different variants of the chromium compound production model using chromic waste. **Waste Management**, Oxford, v. 23, n. 8, p. 771-783, 2003.

KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficient iterative schemes for ab-initio total- energy calculations using a plane-wave basis set. **Physical Review B**, College, v. 54, n. 16, p. 11169–11186, Oct. 1996.

KRESSE, G.; JOUBERT, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. **Physical Review B**, College, v. 59, n. 3, p. 1758-1775, Jan. 1999.

KUMAR E. et al. Interaction of inorganic anions with iron-mineral adsorbents in aqueous media-A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v. 203, p.11–21, Jan. 2014.

KUMARI, M.; PITTMAN, C. U.; MOHAN, D. Heavy metals [chromium (VI) and lead (II)] removal from water using mesoporous magnetite (Fe_3O_4) nanospheres. **Journal of Colloid and Interface Science**, San Diego, v. 442, p. 120-132, Mar. 2015.

KUNZ, A. et al. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 1, p. 78-82, jun. 2002.

LANGRETH, D. C.; PERDEW, J. P. Theory of nonuniform electronic system. 1. Analysis of the gradient approximation and a generalization that works. **Physical Review B**, College, v. 21, n. 12, p. 5469-5493, Jun. 1980.

LELLIS, B. et al. Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. **Biotechnology Research & Innovations**, v. 3, p. 275-290, Oct. 2019.

LIANG, M. et al. Preparation and Characterization of Fe-Mn Binary Oxide/Mulberry Stem Biochar Composite Adsorbent and Adsorption of Cr (VI) from Aqueous Solution. **International Journal of Environmental Research Public Health**, Basel, v. 17, n. 676, p. 1-16, Feb. 2020.

LIAO, P. L.; CARTER, E. A. Ab initio DFT plus U predictions of tensile properties of iron oxides. **Journal of Materials Chemistry**, Cambridge, v. 20, n. 32, p. 6703-6719, Jul. 2010.

LIU, H.; DI VALENTIN, C. Band gap in magnetite above Verwey temperature induced by symmetry breaking. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 121, n. 46, p. 25736-25742, Nov. 2017.

LI, Y. et al. Research progress on resource utilization of leather solid waste. **Journal of Leather Science and Engineering**, p. 1-6, 2019.

LU, F.; ASTRUC, D. Nanocatalysts and other nanomaterials for water remediation from organic pollutants. **Coordination Chemistry Reviews**, Lausanne. V. 408, n. 213180, Apr. 2020

MAGRO, M.; VIANELLO, F. Bare Iron Oxide Nanoparticles: Surface Tunability for Biomedical, Sensing and Environmental Applications. **Nanomaterials**, Basel, v. 9, n. 1608, p. 1-20, Nov. 2019.

MARTIN, R. M. **Electronic structure basic theory and practical methods**. Condensed Matter Physics, Nanoscience and Mesoscopic Physics, Cambridge University Press, 2004. 624p.

MENG, Y. U. et al. When density functional approximations meet iron oxides. **Journal of Chemical Theory and Computation**, Washington, v. 12, n. 10, p. 5132-5144, Oct. 2016.

MILLER-IHILI, N. J. **Chromium**. In: Stoeppler, M. (Ed) Hazardous Metals in the Environment: Elsevier Science, 1992, p. 373-404.

MIRETZKY, P.; FERNANDEZ, C. A. Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: A review. **Journal of hazardous materials**, Amsterdam, v. 180, n. 1-3, p. 1-19, Aug. 2010.

- MOHAN, D., PITTMAN, C. U. Activated carbons and low-cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. **Journal of Hazardous Materials B**, Amsterdam, v. 137, n. 2, p. 762-811, Sep. 2006.
- MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for brillouin-zone integrations. **Physical Review B**, College, v. 13, n. 12, p. 5188-5192, Jun. 1976.
- MORGON, N. H.; COUTINHO, K. **Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular**. São Paulo: Ed. Livraria da Física, 2007. 539 p.
- MOSBAH, A. et al. Peptides Fixing Industrial Textile Dyes: A New Biochemical Method in Wastewater Treatment. **Research Article**, , v.2019, p. 1-7, Jul. 2019.
- MOSEY, N.; LIAO, P.; CARTE, E. A. Rotationally invariant ab initio evaluation of Coulomb and exchange parameters for DFT + U calculations. **Journal of Chemical Physical**, Melville, v. 129, n. 014103, p. 014103-1-014103-13, Jul. 2008.
- NAKAGIRI, N. et al. Crystal - structure of magnetite under pressure. **Physics and Chemistry of Minerals**, New York, v. 13, n. 4, p. 238-244, Jul. 1986.
- NETO, J. S. S. et al. **Produção e aplicação de nanopartículas de óxidos de ferro dopadas com lantânio**. COBEQ – XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Fortaleza, set. 2016.
- NOH, J. et al. A density functional theory investigation of the electronic structure and spin moments of magnetite. **Science and Technology of Advanced Materials**, Ibaraki, v. 15, n. 044202, p. 044202-1- 044202-8, Aug. 2014
- OLIVEIRA, H. Chromium as an Environmental Pollutant: Insights on Induced Plant Toxicity. **Journal of Botany**, v. 2012, n. 375843, p. 1-9, Mar. 2012.
- OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, H. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de Ferro e suas Aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Química Nova**, São Paulo, v. 36, n. 1, p. 123-130, nov. 2013.
- ORUKU, R. O. Contemporary and future direction of chromium tanning and management in sub Saharan Africa tanneries. **Process Safety and Environmental Protection**, Amsterdam, v. 133, p. 369-386, Jan. 2020.
- OWLAD, M.; AROUA, M. K.; DAUD, W. M. A. W. Hexavalent chromium adsorption on impregnated palm shell activated carbon with polyethyleneimine. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 101, n. 14, p. 5098-5103, Jul. 2010.
- PACCHIONI, G. First principles calculations on oxide-based heterogeneous catalysts and photocatalysts: problems and advances. **Catalysis Letters**, New York, v. 145, n. 1, p. 80-94, Jan. 2015.

PACHECO, J. W. F. **Curtumes**. CETESB-Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental; São Paulo, p. 76, mai. 2005.

PAIER, J.; PENSCHKE, C.; SAUER, J. Oxygen defects and surface chemistry of ceria: quantum chemical studies compared to experiment. **Chemical Review**, Washington, v. 113, n. 6, p. 3949-3985, Jun. 2013.

PAKADE, V. E.; TAVENGWAB, N. T.; MADIKIZELAC, L. M. Recent advances in hexavalent chromium removal from aqueous solutions by adsorptive methods. **RSC Advances**, Milton, v. 9, n. 45, p. 26142-26164, Aug. 2019.

PARKIN, I. P. ELWIN, G. S. Atmospheric pressure chemical vapour deposition of vanadium nitride and oxynitride films on glass from reaction of VCl_4 with NH_3 . **Journal of Materials Chemistry**, Cambridge, v. 11, n. 12, p. 3120-3124, 2001.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simples. **Physical Review Letters**, College, v. 77, p. 3865-3868, 1966

PHILLIPS, J.; KLEINMAN, L. New method for calculating wave functions in crystals and molecules. **Physical Review**, College, v.116, n. 2, p. 287-294, Oct. 1959.

PICKETT, W. E. Pseudopotential methods in condensed matter applications. **Computational Physical Reports**, v. 9, n. 3, p. 115-197, Apr. 1989.

PIRES M. S. et al. Experimental and theoretical study on the reactivity of maghemite doped with Cu^{2+} in oxidation reactions: structural and thermodynamic properties towards a Fenton catalyst. **RSC Advances**, Cambridge, v. 6, n. 84, p. 80830–80839, Aug. 2016.

POURAN, S. R.; RAMAN, A. A. A.; DAUD, W. M. A. W. Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. **Journal of Cleaner Production**, Oxford, v. 64, p. 24-35, Feb. 2014.

Portaria nº 2.914 do Ministério da Saúde (2011). Disponível em http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html. Acessado em 8 de dezembro de 2017.

QIN, N. et al. Enhanced removal of trace Cr (VI) from neutral and alkaline aqueous solution by FeCo bimetallic nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**, San Diego, v. 472, p. 8-15, Jun. 2016.

QI, Z. et al. Enhanced oxidative and adsorptive capability towards antimony by copper-doping into magnetite magnetic particles. **RSC Advances**, Cambridge, v. 6, n. 71, p. 66990-67001, 2016.

RAJ, L. M. I. Analysis of Hard Chromium Coating Defects and its Prevention Methods. **International Journal of Engineering and Advanced Technology**, v. 2, n. 5, p. 427-432, Jun. 2013.

RAJPUT, S.; PITTMAN, C. U.; MOHAN, D. Magnetic magnetite (Fe₃O₄) nanoparticle synthesis and applications for lead (Pb²⁺) and chromium (Cr⁶⁺) removal from water. **Journal of Colloid and interface Science**, San Diego, v. 468, p.334-346, Apr. 2016.

RAO, J. R. et al. Green route for the utilization of chrome shavings (chromium-containing solid waste) in tanning industry. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 36, n. 6, p. 1372-1376, Mar. 2002.

RUIZ, M.S. **ESTUDO COMPARATIVO DO IMPACTO DA POLUIÇÃO DIFUSA NA BALNEABILIDADE DAS PRAIAS LOCALIZADAS NAS BAÍAS DE SANTOS E DE SÃO VICENTE (2014-2015)**. TCC (Bacharel em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia Civil da Universidade de Santa Cecília, Santos. Dez. 2016.

SAITO, M.; ROBERTS, C. A.; LING, C. DFT plus U study of the adsorption and oxidation of an iron oxide cluster on CeO₂ support. **Journal Physical Chemistry C**, Washington, v. 119, n. 30, p. 17202–17208, Jul. 2015.

SALGADO, P. E. T.; MARONA, H.R. N. **Informações gerais e toxicológicas de solventes clorados**. Salvador: Centro de Recursos Ambientais – CRA, 2004.

SANKARARAMAKRISHNAN, N. et al. Removal of hexavalent chromium using a novel cross linked xanthated chitosan. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 97, n. 18, p. 2377-2382, Dec. 2006.

SETYAWAN, W.; CURTAROLO, S. High-throughput electronic band structure calculations: challenges and tools. **Computational Materials Science**, Amsterdam, v. 49, n. 2, p. 299-312, Aug. 2010.

SHOLL, D. S.; STECKEL, J. A.; Density Functional Theory: A practical introduction. p. 86, **John Wiley & Sons, Inc.**, 2009.

SILVA, G. A. **Estudo de óxidos magnéticos em solos de Roraima**. 97p. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Roraima, Boa Vista, 2013.

SILVA, P. T. S. et al. Extraction and recovery of chromium from electroplating sludge. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 128, n.1, p. 39-43, Jan. 2006.

SILVA, R. A. B.; EIRAS, S. P. Estudo da especiação de cromo empregando o sistema água-etanol-clorofórmio e acetilacetona. **Horizonte científico**, artigo Fapemig, projeto A027, 2006.
SILVA-SILVA, M. J. et al. Single and mixed adsorption of Cd(II) and Cr(VI) onto citrate-coated magnetite nanoparticles. **Desalination and Water Treatment**, Hopkinton, v. 57, n. 9, p. 4008-4017, Feb. 2016.

SINGH, D. B. et al. The Use of Hematite for Chromium (VI) Removal. **Journal of Environmental Science and Health Part A-Environmental Science and Engineering & Toxic and Hazardous Substance Control**, v. 28, n. 8, 9.1813-1826, 1993.

SONG, Z.; WILLIAMS, C. J.; EDYVEAN, R. G. J. Sedimentation of tannery wastewater. **Water Research**, Kidlington, v. 34, n. 7, p. 2171-2176, May. 2000.

SONI, H. B. CATEGORIES, CAUSES AND CONTROL OF WATER POLLUTION: A REVIEW. **Life Sciences Leaflets**, p. 4-12. Jan. 2019.

SOUSA, C.; TOSONI, S.; ILLAS, F. Theoretical approaches to excited states related phenomena in oxide surfaces. **Chemical Review**, Washington, v. 113, n.6, p. 4456-4495, Jun. 2013.

SOUSA, S. F.; FERNANDES, P. A. RAMOS, M. J. General performance of density functionals. **Journal of Physical Chemistry A**, Washington, v. 111, n. 42, p. 10439-10452, Oct. 2007.

SREERAM, K. J.; RAMASAMI, T. Sustaining tanning process through conservation, recovery and better utilization of chromium. **Resources Conservation and Recycling**, Amsterdam, v. 38, n. 3, p. 185-212, Jun. 2003.

SUHENDIL, D.; KHOLIL.; SYKUSTYADI, K. Monitoring Strategy of Chrome Electroplating Workers' Health at Company XYZ. **Journal of Education, Society and Behavioural Science**, v. 1, n. 32, p. 1-11, 2019.

SUNDAR, V. J.; RAO, JR.; MURALIDHARAN, C. Cleaner chrome tanning – emerging options. **Journal of Cleaner Production**, Oxford, v. 10, n.1, p. 69-74, Feb. 2002.

SUNDARAPANDIYAN, S. et al. Enhancement of chromium uptake in tanning using oxazolidine. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 190, n. 1-3, p. 802-809, Jun. 2011.

TORRES, M. et al. Quasiperiodic bloch-like states in a surface-wave experiment. **Physical Review Letters**, New York, v. 90, n. 11, p. 4, Mar. 2003.

TRESINTSI, S. et al. Tetravalent manganese ferrihydrite: A novel Nanoadsorbent equally selective for As(III) and As(V) removal from drinking water. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 47, n. 17, p. 9699-9705, Sep. 2013.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Toxicological review of hexavalent chromium**. Washington. Set. 2010.

WANG, C.; CUI, Y. Recognition of a New Cr(VI)-Reducing Strain and Study of the Potential Capacity for Reduction of Cr(VI) of the Strain. **Biomed Research International**, London, n. 5135017, 2019.

WANG, H. Q.; LI, H. F. Probing the structural and electronic properties of Aldoped small niobium clusters. **Chemical Physics Letters**, Amsterdam, v. 554, p. 231-235, Dec. 2012.

WANG, T. et al. Cu doped Fe₃O₄ magnetic adsorbent for arsenic: synthesis, property, and sorption application. **RSC advances**, Cambridge, v. 5, n. 62, p. 50011- 50018, 2015.

WANG, T. et al. Roles of natural iron oxides in the promoted sequestration of chromate using calcium polysulfide: pH effect and mechanisms. **Separation and Purification Technology**, Amsterdam, v. 237, n. 116350, p. 1-10, Apr. 2020.

WANG, X. et al. Triethylenetetramine-modified hollow Fe₃O₄/SiO₂/chitosan magnetic nanocomposites for removal of Cr(VI) ions with high adsorption capacity and rapid rate. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 297, n. 110041, p. 1-9, May. 2020.

WANG, Z. et al. Fabrication of core@shell structural Fe-Fe₂O₃@PHCP nanochains with high saturation magnetization and abundant amino groups for hexavalent chromium adsorption and reduction. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 384, n. 121483, p. 1-13, Feb. 2020.

XAVIER, M. J. **Estudo sistemático com complexos de inclusão a base de ciclodextrinas no controle de interferentes químico-ambientais: uma metodologia teórica**. 2009. 113 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Sergipe, Aracaju, 2009.

XIA, S. et al. A critical review on bioremediation technologies for Cr (VI)-contaminated soils and wastewater. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, Philadelphia, v. 49, n. 12, p. 1027-1078, Jun. 2019.

YANASE, A. SIRATORI, K. Band-structure in the high-temperature phase of Fe₃O₄. **Journal Physical Society of Japan**, Minato-Ku, v. 53, n. 1, p. 312-317, 1984.

YANG, X. et al. Improved removal capacity of magnetite for Cr (VI) by electrochemical reduction. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 374, n. 1, p. 26-34, Jul. 2019.

YAO, Y. et al. Humic acid modified nano-ferrous sulfide enhances the removal efficiency of Cr (VI). **Separation and Purification Technology**, Amsterdam, v. 240, n. 116623, p. 1- 45, Jun. 2020.

YEW, Y. P. et al. Green biosynthesis of superparamagnetic magnetite Fe₃O₄ nanoparticles and biomedical applications in targeted anticancer drug delivery system: A review. **Arabian Journal of Chemistry**, Amsterdam, v. 13, n.1, p. 2287- 2308, Jan. 2020.

YIN, S. X.; Ma, X. Y.; Ellis, D. E. DFT studies of initial stage water adsorption on iron oxide surfaces: α -Fe₂O₃ (0001). **Abstracts of Papers of the American Chemical Society**, Washington, v. 233, p. 74-74, Mar. 2007.

YUAN, P. et al. Montmorillonite-supported magnetite nanoparticles for the removal of hexavalent chromium [Cr (VI)] from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 166, n. 2-3, p. 821-829, Jul. 2009.

ZANG, J. Adsorption Properties of Magnetic Magnetite Nanoparticle for Coexistent Cr (VI) and Cu (II) in Mixed Solution. **Water**, Basel, v. 12, n. 446, p. 1-13. Jan. 2020.

ZANONI, M. V. B.; YAMANAKA, H. **Corantes: Caracterização Química, Toxicológica, métodos de detecção e tratamento**. 1. Ed. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2016.

ZEINER, M.; REZIC, I.; STEFFAN, I. Analytical Methods for the Determination of Heavy Metals in the Textile Industry. **Kemija u Industriji**, v. 56, n. 11, p. 587-595, Jul. 2007.

ZHANG, J.; LIN, S.; HAN, M.; SU, Q.; XIA, L.; HUI, Z. Adsorption Properties of Magnetic Magnetite Nanoparticle for Coexistent Cr(VI) and Cu(II) in Mixed Solution. **Water**, Basel, V. 12, n. 1, p. 1-13. 2020.

ZHAO, D. et al. Facile preparation of amino functionalized graphene oxide decorated with Fe₃O₄ nanoparticles for the adsorption of Cr (VI). **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 384, p. 1-9, Oct. 2016.

ZHAO, J. et al. The adsorption property and mechanism for Hg (II) and Ag (I) by Schiff base functionalized magnetic Fe₃O₄ from aqueous solution. **Journal of Alloys Compounds**, Lausanne, v. 825, n. 154051, p. 1- 30, Jun. 2020.

SEGUNDA PARTE – ARTIGO

**Doping effect of Cu (II) in the adsorption of CrO_4^{2-} by the Fe_3O_4 (111) surface:
a theoretical study**

(Artigo submetido ao periódico The Journal of Physical Chemistry A)

Keywords: Magnetite. Doping. Theoretical calculations. Adsorption. Chromate.

Abstract

Magnetite (Fe_3O_4) is considered a promising catalyst for the removal of hexavalent chromium (Cr VI) in wastewater. In order to optimize its adsorptive capacity, bivalent copper ions (Cu II) were added to the oxide matrix. Structural and electronic properties as well as chromate adsorption processes (CrO_4^{2-}) were investigated by the density functional theory method with incorporation of the Hubbard correction term (DFT+U). In the bulk of Fe_3O_4 , greater stability is achieved when the substitution by Cu (II) takes place at octahedral sites. As the adsorption processes are associated with the surfaces of the catalysts, the understanding of the changes that have occurred in this region is essential. Surface energy values revealed that the cleavage plane (111) is more stable than (311) before and after doping, then being defined for the study of adsorption processes. Adsorption energy data indicate that the doped magnetite, $\text{Cu}/\text{Fe}_3\text{O}_4$, has a better performance in removing CrO_4^{2-} than the oxide in its original form. This behavior is associated with the appearance of regions of lower electron density on the surface after modification, a configuration that favors its interaction with chromate. This strategy can be extended to other materials to design catalysts active in environmental applications.

1. Introduction

In the last decades, with the world expansion and modernization, countless industrial activities have been responsible for the release of considerable amounts of metal ions to the environment.^{1,2} Among them, chromium (Cr) stands out as a common soil and aquatic systems contaminant.^{3,4} Its solubility and toxicity depends on the chemical speciation that is associated with the pH of the medium.⁵

In environmental matrices, Cr presents in stable trivalent (Cr III) and hexavalent (Cr VI) forms, with contrasting biological and chemical activities.⁶ In its trivalent form, it is considered a naturally occurring micronutrient and essential for human metabolism, it presents low toxicity and mobility due to the formation of insoluble hydroxides in environments with $\text{pH} > 5.5$.⁴ In contrast, Cr (VI) is a known carcinogen, with toxic effects on all living systems. In addition, it has a strong capacity for migration in the form of chromate (CrO_4^{2-}), since it is a highly soluble compound.^{7,8} Due to these features, several studies report the importance of removing Cr (VI) from wastewater before its release into nature.^{6,4}

Most methods of remediation of Cr in aquatic environments are based on the reduction of Cr (VI) to Cr (III), its less toxic form, by redox reactions followed by precipitation in the form of $\text{Cr}(\text{OH})_3$ in basic medium.⁷ Among the materials that have attracted the attention of those surveyed are the iron oxides, because they are considered promising for immobilization and heterogeneous reduction of Cr (VI). This behavior can be justified due to its adsorption capacities, low cost, high surface area and magnetic properties.⁹⁻¹¹

Among iron oxides, magnetite (Fe_3O_4) stands out in remediation processes due to its chemical stability, magnetic properties that facilitate phase separation in conventional filtration methods, and presence of Fe (II) in its crystalline structure.^{10,12,13} This ferromagnetic mineral,

an important member of the ferrite family, contains iron in the oxidation states Fe (II) and Fe (III) and oxygen anions, presenting a cubic crystallization system with an inverted spinel-type structure and Fd-3m space group.¹⁴ In their unit cell, the cations fill two types of sites: 8 tetrahedral, where Fe (III) species are found, and 16 octahedral, occupied by Fe (II) and Fe (III).^{15,16}

Because it is one of the main minerals containing Fe (II), magnetite is able to reduce and immobilize Cr (VI) by transferring electrons from Fe (II) to Cr (VI) as reported in some studies.^{10, 11} However, the self-oxidation of magnetite produces a passivation layer of Fe (III) oxides that limits the reduction and removal of the metal ion.¹⁰

In order to optimize the adsorptive capacity of magnetite, the doping with transition metals is considered a promising alternative because, in addition to increasing the surface locations available for adsorption, it makes the formation of the passivation layer more difficult.^{10,17} The copper metal (Cu) has been widely used due to the similarity between its ionic radius and those of the Fe (II) and Fe (III) species, which facilitates its incorporation in the material matrix.¹⁸ Pires and collaborators found that the doping of maghemite with Cu (II) decreased the temperature of reduction of Fe (III) species, as well as increasing the surface area of the oxide and making it more positive, facilitating its interaction with molecules rich in electron density.¹⁹

Authors report that the synergistic effects obtained by incorporating a new transition metal to the oxide matrix can significantly optimize their catalytic activities.¹⁷ Due to the complexity of these chemical elements, the understanding of their structural and electronic properties is not a simple task. However, the computational chemistry, based on theoretical calculations, appears as a powerful tool with respect to these studies, being able to elucidate most of the surface phenomena known today.^{20,21}

Thus, the present work aims to evaluate, from theoretical studies, the effect that doping with Cu (II) has on the catalytic activity of magnetite for adsorption of CrO_4^{2-} molecules, one of the forms in which Cr (VI) is found in the aquatic environment. For this, the structural and electronic properties of the materials were investigated from theoretical calculations by using the DFT+U method in the VASP computational package.

2. Computational details

All calculations were performed by using the computer simulation package (VASP)^{22,23} together with the Projector Augmented Wave Method (PAW),^{24,25} to represent the interaction of the core electrons with the valence level electrons. The method employed was DFT^{26,27} with the addition of the Hubbard term (DFT+U)^{28,29} and the Generalized Gradient Approximation with correction (GGA-PBE).^{30,31} Iron and copper are first-line transition metals that contain highly correlated 3d electrons, so electron-electron interactions are not well described by DFT regular exchange correlation (XC) approximations.^{32,33} The value of parameter U was set to 3.8 eV for the Fe 3d states of magnetite³⁴⁻³⁶ and 5.0 eV for Cu 3d.³⁷ The cutting energy established was 400 eV to determine the number of plane waves needed to describe the system. The integrations of the Brillouin zone were sampled with the Monkhorst - Pack grid.³⁸ All calculations were performed considering *spin* polarization and no symmetry was imposed to allow for an accurate description of the distortions within the network. For the visualization and manipulation of structures and analysis of properties, the VESTA (Visualization for Electronic and Structural Analysis) program was used.³⁹

2.1 Bulk calculations

To build the Fe₃O₄ structure, crystallographic data were obtained from the work of NAKAGIRI and collaborators.⁴⁰

Table 1- Crystallographic data used in the construction of the Fe₃O₄ structure.

Space Group	Fd-3m
Network parameters	$a = 8.396 \text{ \AA}$
Form	Cubic

Initially, convergence tests were performed for sets of k-points ranging from (2 x 2 x 2) to (8 x 8 x 8) in terms of total energy (E) per unit cell. After different k-points schemes were tested, the Brillouin zone was integrated using the Monkhorst-Pack (5 × 5 × 5) grids to optimize the structure of the bulk.

After determining the number of k-points wherein the energy stabilization was achieved, the Density of States (DOS) analysis was then performed. DOS indicates the density of electronic states in a given energy range and is also capable of providing data on magnetization. In order to identify the influence of Hubbard correction, the aforementioned analyzes were performed by using the DFT and DFT+U methods.²⁶⁻²⁹ After realizing that the behavior of the material is better described with the insertion of the term U, this was added in all subsequent studies.^{28,29}

Doping of Fe₃O₄ bulk with Cu (II)

From the optimized structure of the Fe₃O₄ bulk, the doping step was carried out by the isomorphic substitution of an Fe atom by a Cu atom in the unit cell. To identify the

thermodynamically more favorable doping site, two energy values were obtained for the system, one containing the Cu in the octahedral position and the other with the dopant in the tetrahedral position.

To determine the relative stability of the doped systems, the doping energy (E_{dop}) per Cu atom was calculated. Equation (1):

$$E_{dop} = \frac{1}{n} [E_{Cu/Fe_3O_4} - E_{Fe_3O_4} + n \mu_{Fe} - n \mu_{Cu}] \quad (1)$$

wherein E_{Cu/Fe_3O_4} and $E_{Fe_3O_4}$ correspond to the total energies of the Cu/Fe₃O₄ and Fe₃O₄ systems, n represents the number of substituted atoms and μ_{Fe} and μ_{Cu} are the chemical potentials of iron and copper, respectively. Lower values of E_{dop} indicate a thermodynamically more stable doping.⁴² Electronic (from DOS calculations) and magnetic properties were also evaluated for Cu/Fe₃O₄.

2.2 Modeling of surfaces in the cleavage planes (111) and (311)

With the optimized Fe₃O₄ bulk, the crystalline planes were cleaved in directions (111) and (311). The orientated slab (111) refers to the face of natural growth of magnetite⁴² and is described as the most stable low index surface.⁴³ While the oriented surface (311) refers to the most intense peak in the X-ray Diffractogram for this material.⁴⁴ The generated Fe₃O₄ (111) and Fe₃O₄ (311) supercells contain 140 and 112 atoms, respectively. They were calculated by using the k-points of the Monkhorst-Pack mesh (3 × 3 × 1) and modeled as a material plane with periodic boundary conditions and a vacuum in the direction orthogonal to the surfaces. The models of optimized planes consist of five atomic layers, in which the lower two were fixed

in their equilibrium positions and the upper three completely relaxed. A vacuum of 26 Å was used to prevent interaction among surfaces.

As a measure of thermodynamic stability, the surface energies (E_{surf}) were calculated based on Equation (2):⁴⁵

$$E_{\text{surf}} = \frac{1}{2A} [E_{\text{slab}} - n E_{\text{bulk}}] \quad (2)$$

wherein E_{slab} is the energy of the relaxed slab, E_{bulk} refers to the energy of the optimized bulk, n is the ratio between the number of atoms in the slab and the bulk, and A is the surface area.

Doping of the surfaces with Cu (II)

To simulate the maximum effect of Cu (II) on surface reactions, the doping in (111) and (311) Fe_3O_4 was done in the outermost layer. In the structural minimization, the two lower atomic layers were fixed, while the three upper layers underwent relaxation. The doping energies (E_{dop}) of the Fe_3O_4 surfaces were calculated from Equation (1), however, by using the energy values for the surfaces.

2.3 Adsorption of CrO_4^{2-} on the Fe_3O_4 (111) and $\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4$ (111) surfaces.

The adsorption of CrO_4^{2-} on the catalysts was calculated by using the k-points of the Monkhorst-Pack mesh ($3 \times 3 \times 1$). The CrO_4^{2-} molecule was directed vertically over the surfaces at a distance of 8.0 Å with freedom to move away from the initial site or reorient itself to find the most stable structure. The adsorption energies (E_{ads}) were calculated from Equation (3):

$$E_{\text{ads}} = E_{(\text{molecule} + \text{surface})} - (E_{\text{molecule}} + E_{\text{surface}}) \quad (3)$$

wherein $E_{(\text{molecule} + \text{surface})}$, E_{surface} and E_{molecule} refer to the total energy of the adsorption system, surface and isolated molecule, respectively. A negative E_{ads} value indicates a thermodynamically favorable process.⁴⁶

3 Results and discussion

3.1 Determination of the Set of k-Points

For a precise description of the magnetite structure, the set of k-points needs to be well defined. In this way, the first calculations performed were aimed at the convergence of this magnitude through the variation of total energy (E), per unit cell, as a function of the number of k-points. The increase in the k mesh must occur until the energy stabilizes, and for this, the observed variations should not exceed the order of 1meV. The energy convergence for the system was obtained with the set (5 x 5 x 5) by using the DFT and DFT+U methods. Thus, it is observed that the Hubbard correction does not cause changes in the determination of this parameter.

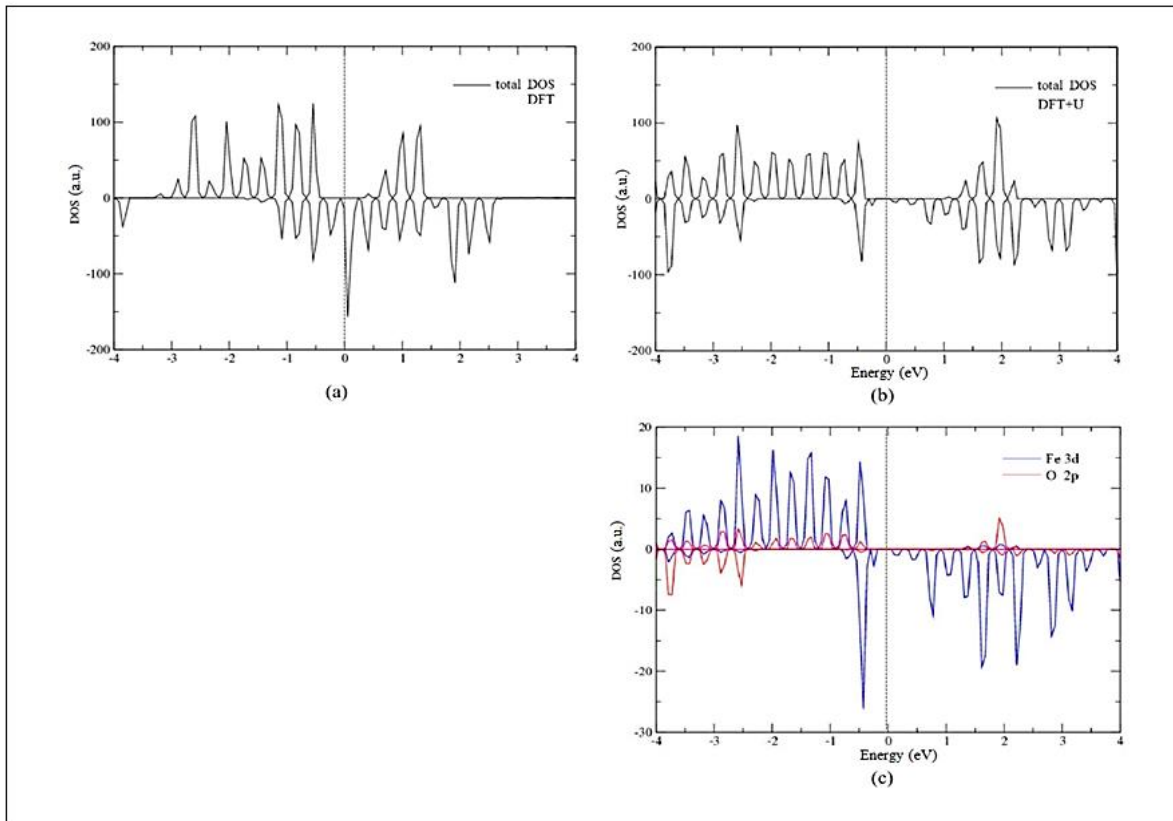
3.2 Electronic properties of the Fe₃O₄ bulk

To describe the electronic properties of Fe₃O₄, Density of States (DOS) calculations were performed by using the DFT and DFT+U methods. Theoretical studies classify magnetite (cubic of space group Fd-3m) as a semiconductor, although it presents a small band gap value (~0.2 eV).³⁶ However, this result was not obtained for DOS generated with DFT, where absence of band gap can be observed (Figure 1 (a)). This formalism does not correctly represent the electronic states of materials rich in d electrons, such as magnetite. For this reason, DFT+U was used to correct this failure, since the Hubbard term provides a better description for the

delocalized electrons. In fact, the new DOS profile (Figure 1 (b)) provides a range of bands that is very close to 0.2 eV.

The partial DOS for the $3d$ states of Fe atoms and $2p$ of O, by using DFT+U, are shown in Figure 1 (c). It is observed that the band gap region is delimited by type- d states of the metal, while the $2p$ states of the O atoms appear only at energies close to -0.3 and 1.3 eV in the valence and conduction bands, respectively.

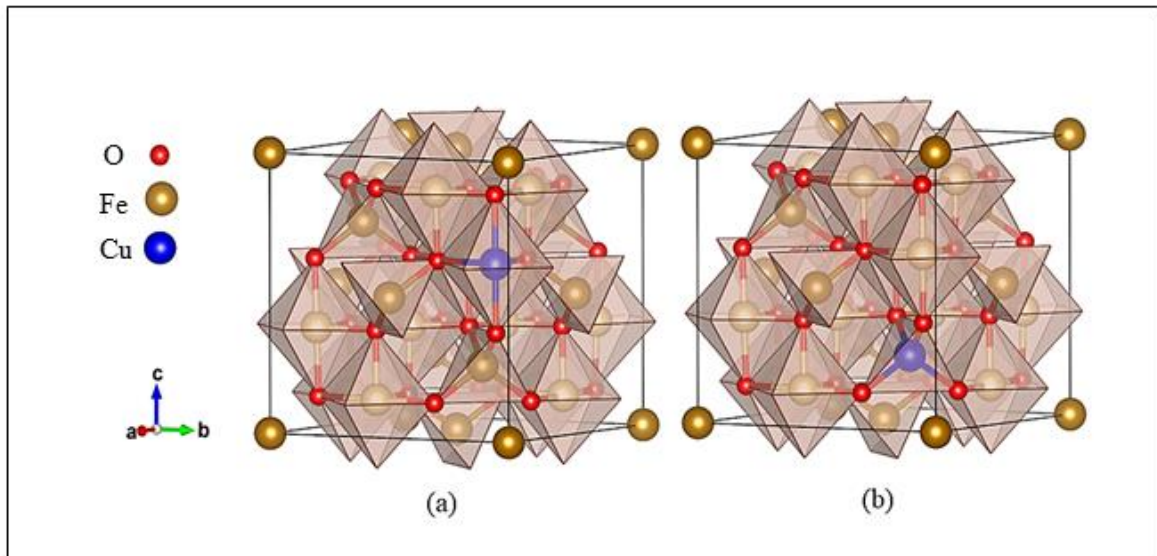
Figure 1- Density of States (DOS), divided into *spin up* and *spin down* bands, for Fe_3O_4 calculated by method (a) DFT (b) DFT+U ($U = 3.8$ eV for Fe $3d$); (c) partial DOS, with DFT+U, for the $3d$ states of Fe atoms and $2p$ of O. Fermi level in energy equal to zero (indicated by the dashed line).



3.2.1 Doping of the Fe_3O_4 bulk with Cu (II)

To determine the most favorable site for doping, the structural configuration was simulated with the insertion of the metal in two different positions, octahedral ($\text{Cu}^{\text{Oc}}/\text{Fe}_3\text{O}_4$) (Figure 2 (a)) and tetrahedral ($\text{Cu}^{\text{Td}}/\text{Fe}_3\text{O}_4$) (Figure 2 (b)).

Figure 2 - Schematic representation of the unit cell of the cubic phase magnetite (a) with the addition of Cu at the octahedral site and (b) at the tetrahedral site.



Stability of the $\text{Cu}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ bulk

The doping energy for the bulk was calculated from Equation 1. Lower values of E_{dop} indicate that the system formation is thermodynamically more favorable.

For most elements, the chemical potential (μ) is equal to the DFT total energy at 0K, per atom, in its pure state structure.⁴⁷ In determining μ_{Fe} and μ_{Cu} , metallic iron and copper bulks were assembled in the cubic forms of centered body and cubic forms of centered faces,

respectively, which are their most stable forms. With the optimization of the structures, the minimum energy was found.

The chemical potential of the systems was calculated from Equation 4:

$$\mu = \frac{E_T}{n} \quad (4)$$

Where E_T is the total energy of the system and n the number of atoms.

The value found for μ_{Fe} was -6.29 eV and for μ_{Cu} was -2.32 eV. After the determination of the chemical potentials and with the values of optimization energies of Fe_3O_4 , Cu^{Td}/Fe_3O_4 and Cu^{Oc}/Fe_3O_4 , it was possible to determine the doping energy for the systems. E_{dop} values are shown in Table 2.

Table 2. Doping energies for the systems Cu^{Td}/Fe_3O_4 and Cu^{Oc}/Fe_3O_4

Structure	E_{dop} (eV)
Cu^{Td}/Fe_3O_4	2,09
Cu^{Oc}/Fe_3O_4	1,07

The lower E_{dop} value for Cu^{Oc}/Fe_3O_4 indicates that the insertion of Cu in the octahedral site establishes a more stable system compared to the replacement in the tetrahedral site.

To better understand this behavior, structural modifications were evaluated by means of metal-oxygen (M-O) binding lengths at the doping site.

Table 3. Binding lengths, in Å, for M-O (wherein M = Fe or Cu) at the doping site.

Fe_3O_4		Cu^{td}/Fe_3O_4		Fe_3O_4		Cu^{oc}/Fe_3O_4	
d (Fe^{td} - O)	1,884	d (Cu^{td} - O)	1,975	d (Fe^{oc} - O)	2,057	d (Cu^{oc} - O)	2,082

* The values described above are in agreement with the work of Noh and collaborators.⁴⁸

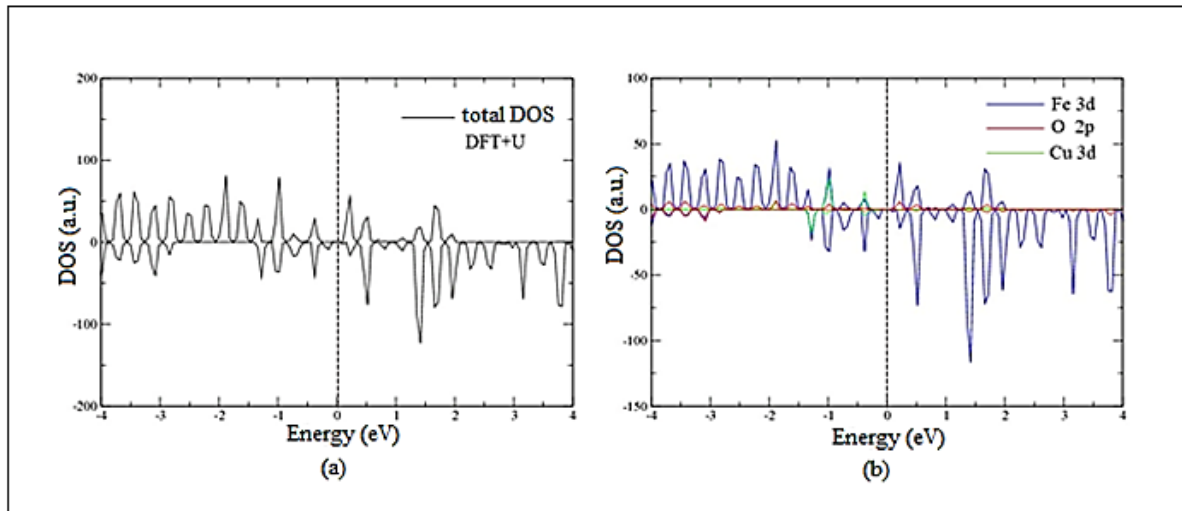
The variation in the M-O bond distance before and after doping was more pronounced for the $\text{Cu}^{\text{Td}}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ catalyst, causing a larger disturbance in the structure. Effect that may be related to its greater thermodynamic instability. Once determined that the doping in an octahedral position results in the formation of a more stable bulk, electronic properties were analyzed for the Fe_3O_4 and $\text{Cu}^{\text{Oc}}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ systems.

Electronic properties of the $\text{Cu}^{\text{Oc}}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ bulk

DOS calculations, by using the DFT+U method, were performed in order to better comprehend the electronic changes caused by the insertion of the dopant in the Fe_3O_4 structure. From the graph shown in Figure 3 (a), it can be seen that the bands interval shows a small reduction when compared to the non-doped material (Figure 1 (b)). The DOS profile for the materials differ, mostly due to the increase in the intensity of the states of Fe atoms, in the presence of Cu (II) and, also, by the appearance of *spin up* peaks in the region of the lowest conduction band energy ($\sim 0 - 2\text{eV}$). The electronic states regarding copper atoms were more pronounced between -1.5 to 0.5 eV.

The magnetic properties, by using the DFT+U formalism, were also evaluated. It was found that the magnetization of Fe^{Td} and Fe^{Oc} atoms increased after Cu insertion, and the values went from 2.84 to 3.67 μB and from 3.94 to 4.75 μB , respectively. The use of magnetic materials is relevant in adsorption processes, since this property facilitates the removal of catalysts after the process.

Figure 3. (a) Density of States (DOS), divided into *spin up* and *spin down* bands, for Cu/Fe₃O₄ calculated by the DFT+U method (U = 3.8 eV for Fe 3d and 5.0 eV for Cu 3d); (b) partial DOS for the 3d states of Fe and Cu atoms and 2p of O. Fermi level in energy equal to zero (indicated by the dashed line).



3.3 Modeling of the surfaces (111) and (311) Fe₃O₄

3.3.1 Stability

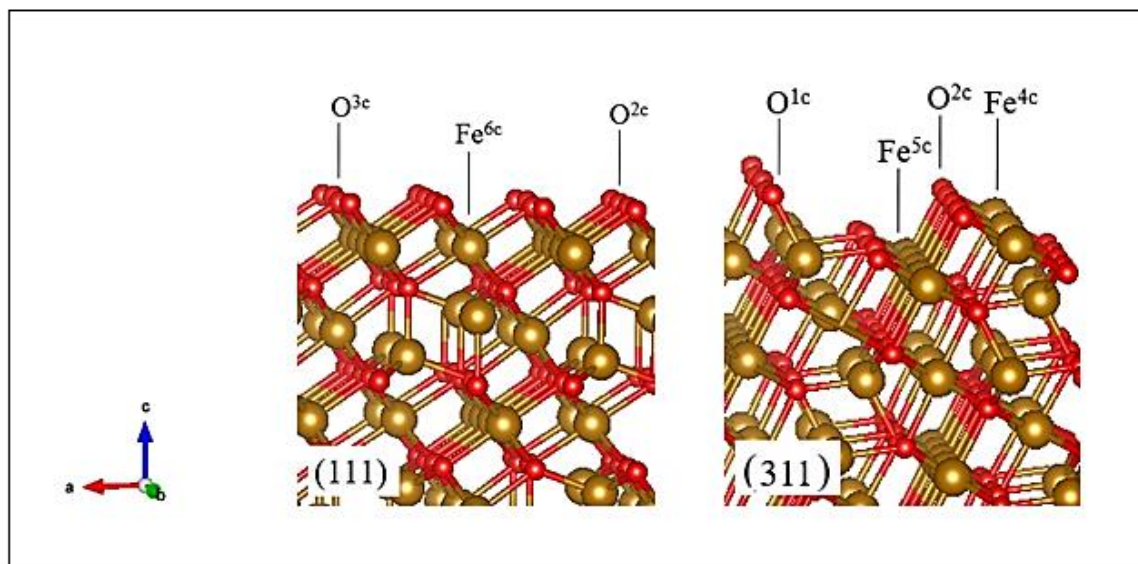
The surface energies and the number of coordination of the iron atoms, exposed in each of the slabs models, are shown in Table 4. The E_{surf} values are always positive, however, smaller measures of this magnitude correspond to the formation of more stable surfaces.⁴⁹ The stability of surfaces may have as indicative the energy values associated with their formation, in addition to structural factors, especially those related to the arrangement of atoms exposed on the surface.

Table 4. Surface energies (E_{surf}) for the slabs (111) and (311).

Surface	Surface Energy ($\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$)	Coordination of the Fe atoms
(111)	2.83	6
(311)	2.95	4 and 5

The Fe_3O_4 bulk contains iron atoms covalently bonded to six and four oxygen atoms, becoming centers of octahedrons and tetrahedrons, respectively. At the surfaces, atoms can acquire different configurations, which depend on the cleavage plane and the termination of the slab. The structural properties resulting from the cleavage of the bulk play a significant role in the stability of the slabs. The optimized structures of the two surface models and the corresponding cleavage planes are shown in Figure 4. The model (311) exposes iron atoms with coordination 4, Fe^{4c} , and 5, Fe^{5c} , and oxygen atoms with coordination 1, O^{1c} , and 2, O^{2c} . The surface (111) exposes oxygen atoms with coordination 2, O^{2c} , and 3, O^{3c} and all Fe atoms with coordination 6, Fe^{6c} . This analysis can explain the stability order of the models, since surfaces containing exposed atoms of low coordination are less stable, tending in some cases to reconstruct themselves.⁴⁹

Figure 4. Fe_3O_4 surfaces relaxed in their corresponding cleavage planes. The dashes represent the coordinates of the Fe and O atoms.



3.3.2 Doping

Many of the chemical properties of a material come from surface phenomena. Understanding its catalytic activity, for example, involves the study of interactions with adsorbates and the distribution of point defects. To simulate the maximum effect of Cu (II) in the adsorption process of CrO_4^{2-} molecules, its replacement was carried out in the outermost layer of the surface, Figure 5. The dopant's influence is expected to decrease as it is moved away from the reaction site.⁵⁰

The doping energies calculated for models (111) and (311) were -1.69 eV and -1.32 eV, respectively. Negative values for E_{dop} indicate a thermodynamically favorable doping.⁵¹ Table 5 shows the E_{surf} values for slabs before and after doping. As you can see, the insertion of copper did not significantly modify the E_{surf} (111).

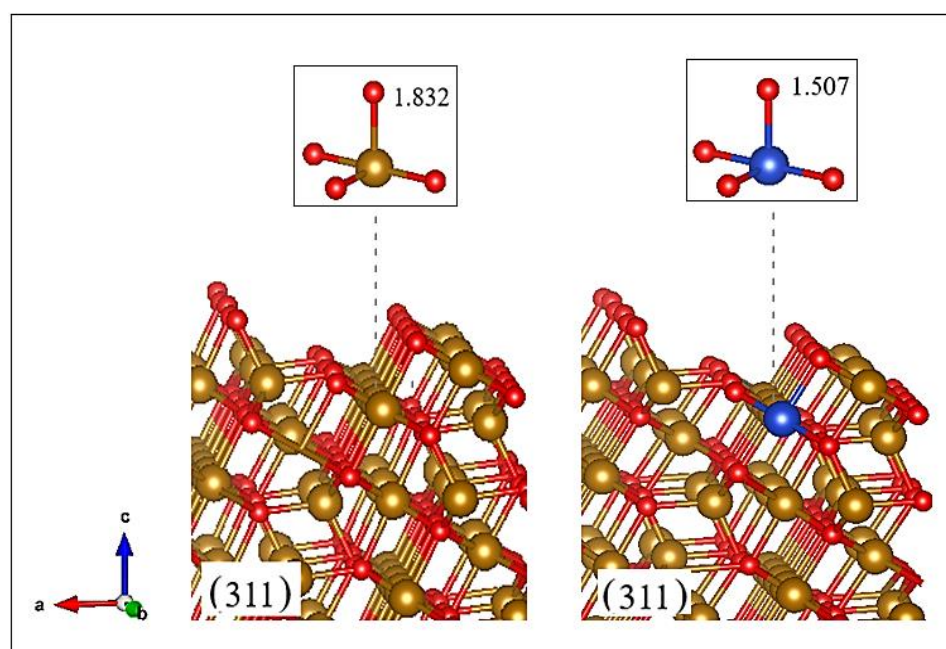
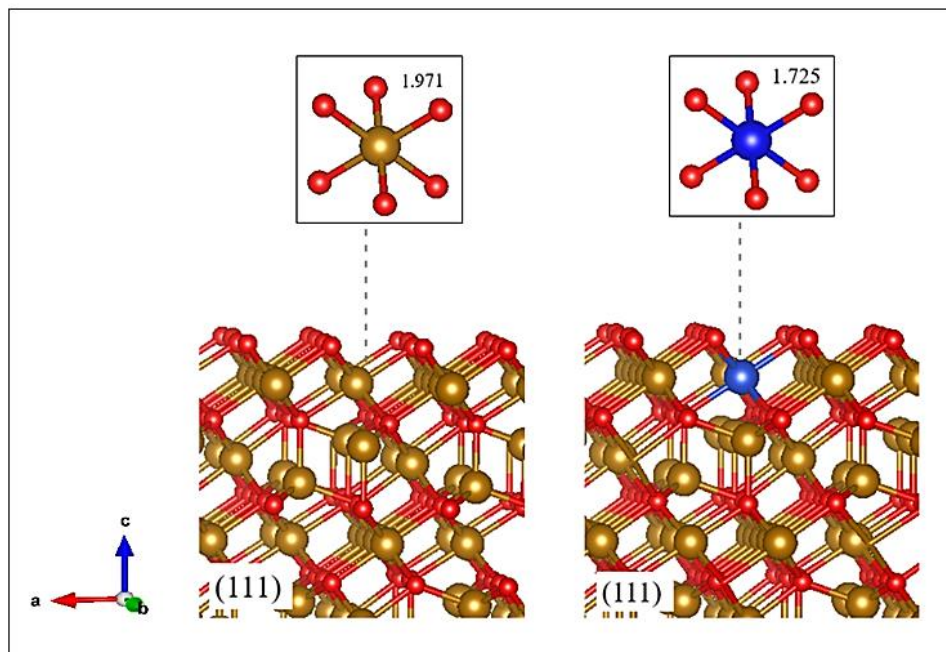
Table 5. Surface energy values (E_{surf}) for doped and non-doped systems.

Slab	System	Surface energy ($\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$)
(111)	Fe_3O_4	2.83
	$\text{Cu}/\text{Fe}_3\text{O}_4$	2.91
(311)	Fe_3O_4	2.95
	$\text{Cu}/\text{Fe}_3\text{O}_4$	3.32

Lower values of E_{dop} and E_{surf} for $\text{Cu}/\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ indicate that this system is more stable than $\text{Cu}/\text{Fe}_3\text{O}_4(311)$. In order to identify the changes undergone, a structural analysis of the slabs was performed before and after doping. The main study parameter was the metal-oxygen bond distance, M-O. As we can see in Figure 5 (b), for the slab (311), the Fe-O bond distance, which was 1.832 Å, changed to 1.507 Å after the substitution by Cu (Cu-O bond). While for model (111), Figure 5 (a), the value went from 1.971 Å to 1.725 Å after the modification, suggesting less system disturbance. Emphasizing that, for each surface, the M-O bonds analyzed have the same distance.

After these analyzes, we can suggest that the cleavage plane (111) is more stable than (311) for Fe_3O_4 and $\text{Cu}/\text{Fe}_3\text{O}_4$. In order to evaluate the effects of Cu (II) on the removal of CrO_4^{2-} , adsorption studies were performed for the $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ and $\text{Cu}/\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ surfaces.

Figure 5. Fe_3O_4 and $\text{Cu}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ surfaces in the cleavage plane (a) (111) and (b) 311. The dashes indicate the analyzed M-O binding lengths.



3.4 Adsorption of CrO_4^{2-} on the surfaces of the catalysts Fe_3O_4 (111) and $\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4$ (111)

The adsorption energies, as well as the Cr-O and Cr-Fe interatomic distances, are shown in Table 6.

Table 6. Adsorption energies (in eV) and interatomic distances (in Å) for the complexes formed by CrO_4^{2-} in Fe_3O_4 and $\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4$.

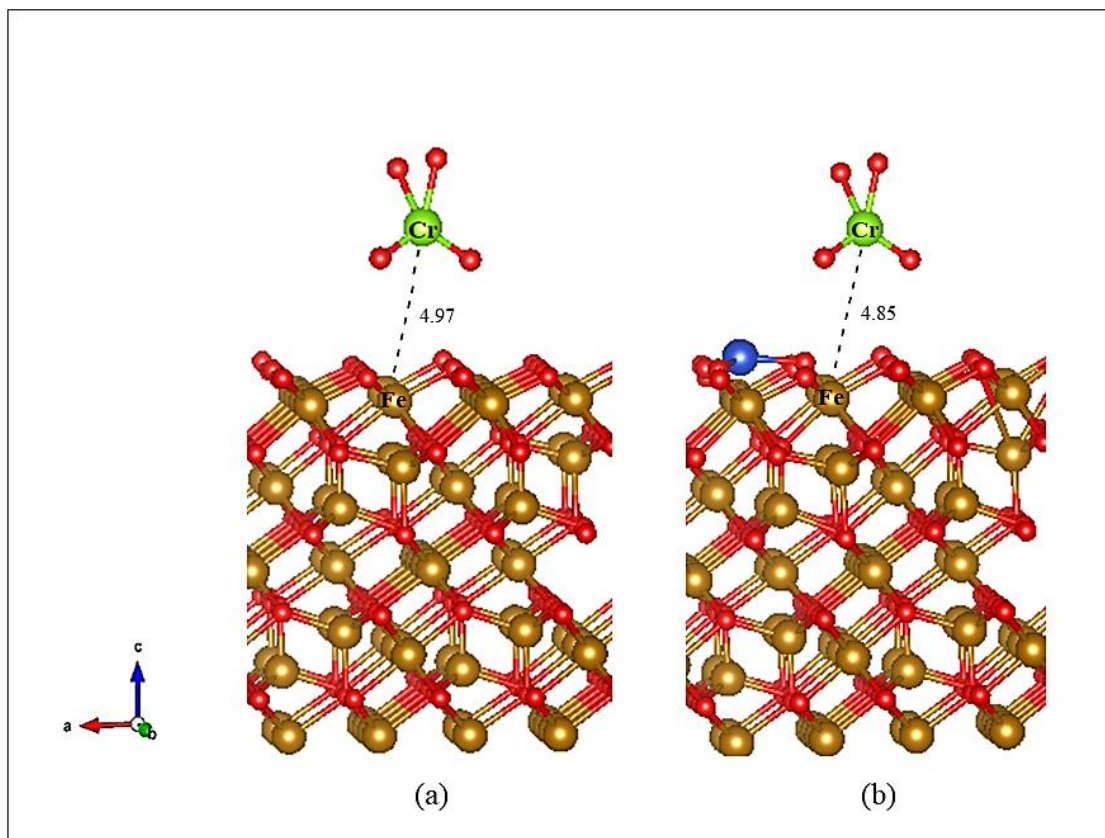
System	d (Cr-O)	d (Cr-Fe)	E_{ads}
Fe_3O_4 (111)	1.62	4.97	-0.97
$\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4$ (111)	1.60	4.85	-1.21

A lower value of E_{ads} for $\text{Cu-Fe}_3\text{O}_4$ (111) suggests that this catalyst has a greater activity for the removal of Cr (VI) when compared to the undoped material.

To further verify the complexation route, the interatomic distances determined for Cr-O and Cr-Fe (Table 6) were correlated with experimental observations.^{52,53} The Cr-O bond with length 1.62 Å for Fe_3O_4 (111) and 1.60 Å for $\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4$ (111) indicates the formation of an external sphere complex, due to the electrostatic interaction between the oxide surfaces and the CrO_4^{2-} molecules.⁵⁴ The values found are in agreement with those obtained by EXAFS experiments (Extended X-Ray Absorption Fine Structure).⁵³ On the other hand, the interatomic distances for Cr-Fe presented values that are beyond the typical detection range for EXAFS, however, in agreement with values obtained by other theoretical works.^{52,53}

Figure 6 illustrates the molecule-surface interaction for the catalysts after optimization. We can see that the orientation of the CrO_4^{2-} molecule indicates the formation of a complex with bidentate conformation, in which two Cr-O bonds of the chromate are directed to the surfaces in both materials.

Figure 6. Illustration of the interaction between chromate and the catalyst surface (a) Fe_3O_4 (111) and (b) $\text{Cu}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (111). The atom of Cr is represented in green.

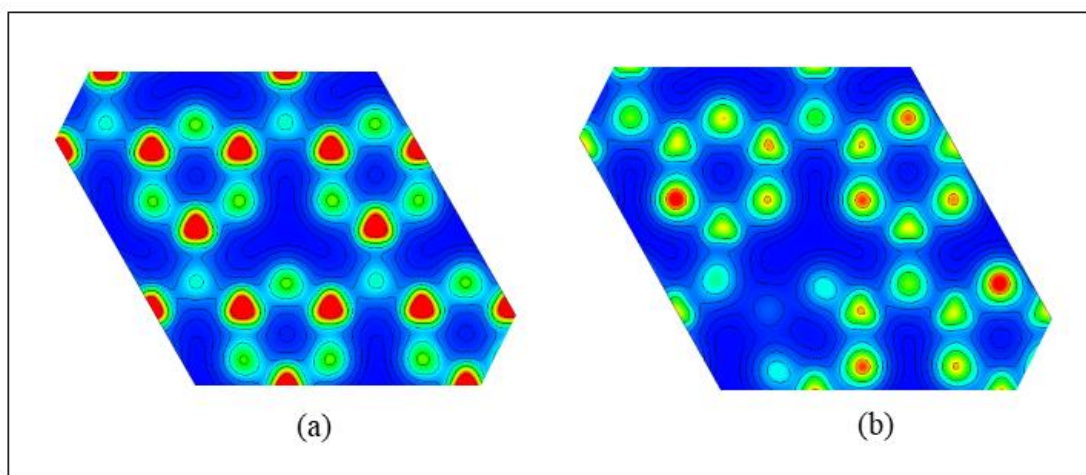


In order to better understand the performance of catalysts in the adsorption processes, contour maps were built for allowing us to visualize the distribution of electron densities, given a distance from the origin. Figure 7 shows the electron density maps for the Fe_3O_4 (111) and $\text{Cu}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (111) structures, respectively.

It is possible to observe a reduction in electron density (represented by the decrease in red color and circular contours) for the catalyst in the presence of copper, $\text{Cu}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (111). Previous works have shown that, in fact, this transition metal is capable of promoting the appearance of positive regions, in addition to increasing the specific area of materials based on

iron oxide.^{19,55} Due to the anionic nature, the adsorption of Cr (VI) is favored on positively charged solid surfaces. According to Zhang and Shapalova,^{56,57} the adsorption of Cr (VI) by Fe₃O₄ is mainly caused by electrostatic attractions. Given this, we can understand that the addition of Cu (II) makes the catalyst more susceptible to interaction with CrO₄²⁻ molecules, which justifies its better performance in the removal process. According to some authors, an effective adsorption is achieved under acidic conditions, a situation in which protonation of the surface occurs.¹⁴ However, the modification of magnetite by adding copper may allow the reaction medium to operate in a greater pH range since, in this case, the dopant also plays a role in the appearance of surface charges.

Figure 7. Charge density map for surfaces (a) Fe₃O₄ (111) and b) Cu/Fe₃O₄ (111). Red and blue indicate, in this order, regions of high and low electron density.



4. Conclusion

DTF+U calculations were employed to clarify the role that the Cu (II) dopant plays in the catalytic activity of magnetite for adsorption of CrO₄²⁻. Structural and electronic studies

have allowed for a better understanding of the properties of these materials. Initially, it was confirmed that, in the case of transition metals, the use of the Hubbard term (U) is fundamental for an accurate description of the highly correlated d electrons. In the absence of this correction term, the band gap for magnetite showed a value inconsistent with the literature. The effects of doping were investigated for bulks and catalyst surfaces. In bulk, the substitution of Fe in an octahedral site gave the system greater stability, since it caused a minor effect on its organization. There was an increase in the magnetization of Fe atoms in the presence of Cu (II). The cleavage planes (111) and (311) were investigated regarding thermodynamic stability from the determination of their surface energies. The slab (111) showed a lower E_{surf} value before and after doping, so it was defined for the CrO_4^{2-} adsorption processes. The $\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4$ (111) catalyst showed an E_{ads} of -1.21 eV while the E_{ads} value for Fe_3O_4 (111) was -0.97 eV. Knowing that the chromate adsorption process depends on electrostatic molecule-surface attractions, we can infer that the better performance of the doped magnetite is related to the appearance of regions of lower electron density in its structure. This strategy can be extended to other materials for the production of active catalysts in environmental recovery processes.

5. Acknowledgements

The authors wish to thank the Brazilian financial agencies Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) for financial support, and the Federal University of Lavras (UFLA) for providing the physical infrastructure and working space.

6. Conflicts of interest

The authors declare that there is no conflict of interests regarding the publication of this paper.

7. Bibliographical references

- (1) Song, S.; Wu, K.; Wu, H.; Guo, J.; Zhang, L. Synthesis of Z-scheme multi-shelled ZnO/AgVO₃ spheres as photocatalysts for the degradation of ciprofloxacin and reduction of chromium (VI). *J. Mat. Sci.* **2020**, *55*, 4987-5007.
- (2) Zhang, Q.; Hou, Q.; Huang, G.; Fan, Q. Removal of heavy metals in aquatic environment by graphene oxide composites: a review. *Environ. Sci. Pollut. R.* **2019**, *27*, 190-209.
- (3) Tan, H.; Wang, C.; Zeng, G.; Luo, Y.; Li, H.; Xu, H. Bioreduction and biosorption of Cr(VI) by a novel *Bacillus* sp. CRB-B1 strain. *J. Mater. Hazard. Mater.* **2020**, 386, 1-10.
- (4) Zare-Moghadama, M.; Shamsipur, M.; Molaabasic, F.; Hajipour-Verdomd, B. Chromium speciation by isophthalic acid-doped polymer dots as sensitive and selective fluorescent probes. *Talanta* **2020**, 209, 1-10.
- (5) Coyte, R.M.; McKinley, M.L.; Jiang, S.; Karr, J.; Dwyer, G.S.; Keyworth, A.J.; Davis, C.C.; Kondash, A.J.; Vengosh, A. Occurrence and distribution of hexavalent chromium in groundwater from North Carolina, USA. *Sci. Total. Environ.* **2020**, 711, 1-11.
- (6) Thomas, H. E. Y.; Samuel, T J. Cr (VI) Reduction and Immobilization by Magnetite under Alkaline pH Conditions: The Role of Passivation. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 4499-4504.
- (7) Chen, M.; He, F.; Hu, D.; Chongzhuo Bao, C.; a, Huang, Q. Broadened operating pH range for adsorption/reduction of aqueous Cr (VI) using biochar from directly treated jute (*Corchorus capsularis* L.) fibers by H₃PO₄. *Chem. Eng.* **2020**, 381, 1-10.
- (8) Liang, Q.; Ploychompoo, S.; Chen, J.; Zhou, T.; Luo, H. Simultaneous Cr(VI) reduction and bisphenol A degradation by a 3D Zscheme Bi₂S₃-BiVO₄ graphene aerogel under visible light. *Chem. Eng.* **2020**, 384, 1-12.

- (9) Wang, T.; Wang, W.; Liu, Y.; Li, W.; Li, Y.; Liu, B. Roles of natural iron oxides in the promoted sequestration of chromate using calcium polysulfide: pH effect and mechanisms. *Sep. Purif.* **2020**, 237, 1-10.
- (10) Yang, X.; Liu, L.; Zhang, M.; Tan, W.; Qiu, G.; Zheng, L. Improved removal capacity of magnetite for Cr (VI) by electrochemical reduction. *J. Hazard.* **2019**, 374, 26-34.
- (11) Mirabella, F.; Zaki, E.; Ivars-Barcelo, F.; Schauermaun, F.; Shaikhutdinov, S.; Freund, H. J. CO₂ Adsorption on Magnetite Fe₃O₄(111). *J. Phys. Chem. C* **2018**, 122, 27433–27441.
- (12) Santos-Carballal, D.; Roldan, A.; Grau-Crespob, R.; Leeuw, N.H. A DFT study of the structures, stabilities and redox behaviour of the major surfaces of magnetite Fe₃O₄. *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **2014**, 16, 21082 -210947.
- (13) Rad, T.S.; Khataee, A.; Pouran, S.R.; Joo, S.W. The key role of free radicals generated from activation of H₂O₂, S₂O₈²⁻ and ozone over chromium/cerium co-doped magnetite nanoparticles. *Sep. Purif.* **2020**, 239, 1-51.
- (14) Rajput, S.; Pittman Jr, C. U.; Mohan, D. Magnetic Magnetite (Fe₃O₄) Nanoparticle Synthesis and Applications for Lead (Pb²⁺) and Chromium (Cr⁶⁺) Removal from Water. *J. Colloid.Interf. Sci.* **2016**, 468, 334-346.
- (15) Fabris, J. D.; Filho, M. F. J.; Coey, J.M.D.; Mussel, W.N.; Goulart, A.T. Iron-rich spinels from Brazilian soils. *Spogli Riviste, Belgic*, **1997**, 110, 23-32.
- (16) Yew, Y. P.; Shameli, K.; Miyake, M.; Bahiyah, N.; Khairudin, A.; Mohamad, S.E.B; Naiki, T.; Lee, K.X. Green biosynthesis of superparamagnetic magnetite Fe₃O₄ nanoparticles and biomedical applications in targeted anticancer drug delivery system: A review. *Arab. J. Chem* **2020**, 13, 2287- 2308.

- (17) Zenglu Qi, Z.; Lan, H.; Joshi, T.P.; Liu, R.; Liu, H.; Qu, J. Enhanced oxidative and adsorptive capability towards antimony by copper-doping into magnetite magnetic particles. *Rsc. Adv.* **2016**, *13*, 2287-2308.
- (18) Araújo, G. C.; Rangel, M. C. An environmental friendly dopant for the high- temperature shift catalysts. *Catal. Today* **2000**, *62*, 201-207.
- (19) Pires M. S.; Nogueira, F.G.E.; Torres, J. A.; Lacerda, L.C.T.; Corrêa, S.; Pereira, M.C.; Ramalho, T.C. Experimental and theoretical study on the reactivity of maghemite doped with Cu²⁺ in oxidation reactions: structural and thermodynamic properties towards a Fenton catalyst. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 80830–80839.
- (20) Liao, P. L.; Carter, E. A. Ab initio DFT plus U predictions of tensile properties of iron oxides. *J. Mat. Chem* **2010**, *20*, 6703–6719.
- (21) Saito, M.; Roberts, C. A.; Ling, C. DFT plus U study of the adsorption and oxidation of an iron oxide cluster on CeO₂ support. *J. Phys. Chem. C*, **2015**, 17202–17208.
- (22) Kresse, G.; Hafner, J. Ab Initio Molecular Dynamics for Liquid Metals. *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 558–561.
- (23) Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficiency of Ab-Initio Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors Using a Plane-Wave Basis Set. *Comput. Mater. Sci.* **1996**, *6*, 15–50.
- (24) Kresse, G.; Joubert, D. From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758– 1775.
- (25) Blöchl, P. E. Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 17953–17979.
- (26) Becke, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic-behavior. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098-3100.

- (27) Becke, A.D. Density-functional thermochemistry .3. the role of exact exchange. *J. Chem. Phys* **1993**, 98, 5648-5652.
- (28) Dudarev, S.; Botton, G.; Savrasov, S.; Humphreys, C.; Sutton, A. Electron-Energy-Loss Spectra and the Structural Stability of Nickel Oxide: An LSDA+ U Study. *Phys. Rev. B* **1998**, 57, 1505–1509.
- (29) Anisimov, V. I.; Aryasetiawan, F.; Lichtenstein, A. FirstPrinciples Calculations of the Electronic Structure and Spectra of Strongly Correlated Systems: The LDA+ U Method. *J. Phys.: Condens. Matter* **1997**, 9, 767–808.
- (30) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865-3868.
- (31) Perdew, J.P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple (vol 77, pg 3865, 1996). *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 1396-1396.
- (32) Yatom, N.; Toroker, M.C. Manipulating electrochemical performance through doping beyond the solubility limit. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, 18, 16098-16105.
- (33) Song, Z.; Wang, B.; Yu, J.; Ma, C.; Chen, T.; Yang, W.; Liu, S.; Sun, L. Effect of Ti doping on heterogeneous oxidation of NO over Fe₃O₄ (1 1 1) surface by H₂O₂: A density functional study. *Chem. Eng.* **2018**, 354, 517–524.
- (34) Leonov, I.; Yaresko, A.; Antonov, V.; Korotin, M.; Anisimov, V. Charge and orbital order in Fe₃O₄. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 93, 146404-01 – 146404-04.
- (35) Yu, X.; Tian, X.; Wang, S. Adsorption of Ni, Pd, Pt, Cu, Ag and Au on the Fe₃O₄ (111) surface. *Surf. Sci.* **2014**, 628, 141–147.
- (36) Liu, H.; Di Valentin, C. Band gap in magnetite above verwey temperature induced by symmetry breaking. *J. Phys. Chem. C*, **2017**, 121, 25736-25742.

- (37) Jiang, Z. Adsorption of NO molecule on spinel-type CuFe_2O_4 surface: a first-principles study. *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 1305-1340.
- (38) MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 1976, 13, 5188-5192.
- (39) Momma, K.; Izumi, F. VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. *J. Appl. Crystallogr.* **2008**, 41, 653-658.
- (40) Nakagiri, N.; Manghnani, M.H.; Ming, L.C.; Kimura, S. Crystal - structure of magnetite under pressure. *Phys Chem Miner*, **1986**, 13, 238-244.
- (41) Wang, X.; Wang, F.H.; Shang, J.X.; Zhou, Y.S. Ab initio studies of Nb doping effect on the formation of oxygen vacancy in rutile TiO_2 . *J. Phys. Chem. Sol.* **2012**, 73, 84-93.
- (42) Li, X.; Paier, J. Adsorption of Water on the $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ Surface: Structures, Stabilities, and Vibrational Properties Studied by Density Functional Theory. *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, 1056-1065.
- (43) Parkinson, G. S.; Lackner, P.; Gamba, O.; Maaß, S.; Gerhold, S.; Riva, M.; Bliem, R.; Diebold, U.; Schmid, M. $\text{Fe}_3\text{O}_4(110)-(1 \times 3)$ revisited: Periodic (111) nanofacets. *Surf. Sci.* **2016**, 649, L120-L123
- (44) Ruíz-Baltazar, A.; Esparza, R.; Rosas, G.; Pérez, R. Effect of the Surfactant on the Growth and Oxidation of Iron Nanoparticles. *J. Nanomater* **2015**, 2015, 1-8.
- (45) Farias, S. A. S.; Longo, E.; Gargano, R.; Martins, J. B. L. CO_2 adsorption on polar surfaces of ZnO. *J. Mol. Model.* **2013**, 19, 2069-2078.
- (46) Song, Z.; Wang, B.; Yu, J.; Ma, C.; Chen, T.; Yang, W.; Liu, S.; Sun, L. Effect of Ti doping on heterogeneous oxidation of NO over $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ surface by H_2O_2 : A density functional study. *Chem. Eng.* **2018**, 354, 517-524.

- (47) Kirklin, S.; Saall, J.E.; Meredig¹, B.; Thompson¹, A.; Doak, J.W.; Aykol, M.; Stephan Rühl, S.; Wolverton, C. The Open Quantum Materials Database (OQMD): assessing the accuracy of DFT formation energies. *Npj. Computer. Mater.* 2015, 1, 1-15.
- (48) Noh, J.; Osman, O.I.; Aziz, S.G.; Winget, P.; Brédas, J.L. A density functional theory investigation of the electronic structure and spin moments of magnetite. *Sci Technol Adv Mat*, **2014**, 15, 044202-1- 044202-8.
- (49) Albuquerque, A.R.; Santos, L.M.G.; Sambrano, J.R. Propriedades Estruturais e Eletrônicas de Nanofilmes de TiO₂ Anatase: Cálculos B3LYP-D em Sistemas Periódicos Bidimensionais. *Quím. Nova*. **2014**, 37, 1318-1323.
- (50) Liao, P.; Keith, J.A.; Emily, A.; Carter, E.A. Water Oxidation on Pure and Doped Hematite (0001) Surfaces: Prediction of Co and Ni as Effective Dopants for Electrocatalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 13296–13309.
- (51) Song, Z.; Wang, B.; Yu, J.; Ma, C.; Chen, T.; Yang, W.; Liu, S.; Sun, L. Effect of Ti doping on heterogeneous oxidation of NO over Fe₃O₄ (1 1 1) surface by H₂O₂: A density functional study. *Chem. Eng.* **2018**, 354, 517–524.
- (52) Acelas, N.Y.; Flórez, E. Density functional theory studies of the adsorption of Cr (VI) on Fe-(hydr) oxide: Gibbs free energies and pH effect. *J. Phys.; Conf. Ser.* **2019**, 1247, 1-8.
- (53) Wei, Z.; Luo, S.; Xiao, R.; Khalfin, R.; Semiat, R. Characterization and Quantification of Chromate Adsorption by Layered Porous Iron Oxyhydroxide: An Experimental and Theoretical Study. *J. Hazard. Mater.* **2017**, 338, 472-481.
- (54) Meena, A.H.; Arai, Y. Effects of common groundwater ions on chromate removal by magnetite: importance of chromate adsorption. *Meena and Arai Geochem Trans* **2016**, 17, 1-13.

(55) OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, H. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de Ferro e suas Aplicações em processos catalíticos: uma revisão. *Quím. Nova*, **2013**, 36, 123-130.

(56) Zhang, J.; Lin, S.; Han, M.; Su, Q.; Xia, L.; Hui, Z. Adsorption Properties of Magnetic Magnetite Nanoparticle for Coexistent Cr(VI) and Cu(II) in Mixed Solution. *Water*, 2020, 12, 1-13.

(57) Shapovalova, O.E.; Drozdov, A.S.; Bryushkova, E.A.; Morozov, M.I.; Vinogradov, V.V. Room-temperature fabrication of magnetite-boehmite sol gel composites for heavy metal ions removal. *Arab. J. Chem.* **2020**, 13, 1933–1944.