

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA

AIMÊ GOMES DA MATA KANZAKI

**SIMULAÇÃO DA ADSORÇÃO DE POLUENTES
IÔNICOS EM NANOPARTÍCULAS**

BRASÍLIA

2024

Aimê Gomes da Mata Kanzaki

Simulação da adsorção de poluentes iônicos em nanopartículas

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Bacharel em Física.

Orientador: Leonardo Luiz e Castro

Coorientador: Fabio Luis de Oliveira Paula

Universidade de Brasília – UnB

Instituto de Física

Brasília

2024

Resumo

A contaminação das águas por metais pesados é um grande problema tanto para o ecossistema quanto para a saúde humana. Isso cria a necessidade da elaboração e estudos sobre remoção de poluentes. Métodos para remoção desses poluentes incluem catálise, adsorção, remoção magnética, filtração por membrana e outros. A remoção por meio de ferrofluidos (coloides magnéticos) consiste em dispersar as nanopartículas magnéticas na água, de modo a que os poluentes sejam adsorvidos em suas superfícies e em seguida retirados juntos com as partículas por meio de aplicação de campo magnético. Este trabalho concentra-se no processo de adsorção dos poluentes nas superfícies das nanopartículas via interações elétricas simulando as interações entre as nanopartículas e os poluentes iônicos para melhor entender o processo, tendo como referência um trabalho experimental anterior.

Palavras-chaves: Monte Carlo. Coloides. Adsorção. Poluentes Iônicos.

Dedicado a meus pais.

Agradecimentos

Aos professores Fabio Luis de Oliveira Paula e Leonardo Luiz e Castro, pela orientação, apoio e aprendizado.

Às professoras Letícia Coelho e Luana Wouk pelas correções e feedback e ao professor Alex Campo pelas sugestões.

Ao grupo de Fluidos Complexos do Instituto de Física, pela viabilização deste projeto.

À direção do Instituto de Física, professores Marcello Ferreira e Olavo Leopoldino, pelo apoio institucional e viabilização da apresentação deste trabalho em eventos.

Aos meus pais e meu irmão, Élide Cleyse Gomes da Mata Kanzaki, Isamu Kanzaki e Yohan Gomes da Mata Kanzaki, pelo apoio, paciência, sacrifícios e suporte em todas as etapas da minha graduação e da minha vida.

Às minhas tias, tios, primo e primas pelo apoio e afeto.

Ao grupo PET Física, e ao professor Bernardo, pelo apoio e experiências.

A meus colegas de curso e de PET, Vinícius Cerqueira, Mayara Mattos, Luiz Dittberner e João Victor Caires, pela compreensão, amizade e apoio.

Aos amigos Caio Valadares, Maria Luísa, Marina e João Paulo pela companhia.

A Ádria Maximino da Silva pelos feedbacks e apoio na elaboração e apresentação deste trabalho, amizade e companheirismo.

A Maria Eduarda Nogueira da Silva pela ajuda na elaboração dos slides e apresentação; companhia, amizade e apoio em todas as etapas do trabalho.

A todos aqueles que vieram antes de mim e possibilitaram este trabalho, direta ou indiretamente.

Lista de ilustrações

Figura 1	–	Cadeia de Markov.	18
Figura 2	–	Algoritmo Metropolis-Hastings.	20
Figura 3	–	Tabela dos parâmetros experimentais obtidos no trabalho "Core-Shell Bimagnetic Nanoadsorbents for Hexavalent Chromium Removal from Aqueous Solutions"(CAMPOS et al., 2019). Foram usadas as caracterizações de d_{XR} , σ_0^{SAT} e S_{BET} para modelar o sistema.	22
Figura 4	–	Variação da densidade de carga superficial nas nanopartículas MNA-L MNA-S (Retirado de (CAMPOS et al., 2019)). Os pontos preenchidos em preto são relativos à nanopartícula MNA-S e os pontos preenchidos em branco são relativos à nanopartícula MNA-L.	22
Figura 5	–	Moléculas hidratadas simuladas para obtenção do raio hidratado. A figura (a) mostra a molécula de CrO_4^{2-} e (b) mostra a molécula de HCrO_4^{1-}	24
Figura 6	–	Curva mostrando a variação da concentração (M) em função do pH, utilizando as equações para o cromato 3.3 (vermelho) e para o hidrogenocromato 3.2 (azul).	25
Figura 7	–	Gráfico das concentrações dos íons de CrO_4^{2-} em cada distância radial para diferentes pH's, num sistema com o nanoadsorvente MNA-S. As linhas representam as suavizações dos pontos obtidos. Nos pH's 2 e 4, a concentração CrO_4^{2-} é muito baixa, e as curvas não apareceram.	27
Figura 8	–	Gráfico das concentrações dos íons de HCrO_4^- , no modelo 1, em cada distância radial para diferentes pH's. As linhas representam as suavizações dos pontos obtidos. A concentração do íon é baixa nos pH's 10 e 8, e as curvas não aparecem no gráfico.	27
Figura 9	–	Concentrações dos íons após a normalização do eixo y, para o caso MNA-S no modelo 1. As curvas mostram o comportamento do íons de CrO_4^{2-} (em verde) e HCrO_4^- (em vermelho) para os pH's 2 (a) , 4 (b), 6 (c), 8 (d) e 10 (e).	28
Figura 10	–	Visualização do sistema MNA-S no modelo 1. Em verde, temos o nanoadsorvente (MNA-S) e em vermelho os íons de carga negativa.	29
Figura 11	–	Gráfico das concentrações dos íons de CrO_4^{2-} , no modelo 1, em cada distância radial para diferentes pH's. As linhas representam as suavizações dos pontos obtidos. Nos pH's 2 e 4 não há concentração suficiente do íon para as curvas serem visíveis.	29

Figura 12 – Gráfico das concentrações dos íons de HCrO_4^- , no modelo 1, em cada distância radial para diferentes pH's. As linhas representam as suavizações dos pontos obtidos. Nos pH's 8 e 10 não há concentração suficiente do íon para as curvas serem visíveis.	30
Figura 13 – Concentrações dos íons após a normalização do eixo y, para o caso MNA-L no modelo 1. As curvas mostram o comportamento do íons de CrO_4^{2-} (em verde) e HCrO_4^- (em vermelho) para os pH's 2 (a), 4 (b), 6 (c), 8 (d) e 10 (e).	31
Figura 14 – Visualização do sistema MNA-L no modelo 1. Em verde, temos o nanoadsorvente (MNA-L) e em vermelho os íons de carga negativa. . . .	32
Figura 15 – Gráfico das concentrações dos íons de CrO_4^{2-} , no modelo 2, em cada distância radial para diferentes pH's. As linhas representam as suavizações dos pontos obtidos. Nos pH's 2 e 4 não há concentração suficiente do íon para as curvas serem visíveis.	32
Figura 16 – Gráfico das concentrações dos íons de HCrO_4^- , no modelo 2, em cada distância radial para diferentes pH's. As linhas representam as suavizações dos pontos obtidos. Nos pH's 8 e 10 não há concentração suficiente do íon para as curvas serem visíveis.	33
Figura 17 – Concentrações dos íons após a normalização do eixo y, para o caso MNA-S no modelo 2. As curvas mostram o comportamento do íons de CrO_4^{2-} (em verde) e HCrO_4^- (em vermelho) para os pH's 2 (a), 4 (b), 6 (c), 8 (d) e 10 (e).	34
Figura 18 – Visualização do sistema MNA-S no modelo 2. Em verde, temos o nanoadsorvente (MNA-S) e em vermelho os íons de carga negativa.	35
Figura 19 – Gráfico das concentrações dos íons de CrO_4^{2-} , no modelo 2, em cada distância radial para diferentes pH's. As linhas representam as suavizações dos pontos obtidos. Nos pH's 2 e 4 não há concentração suficiente do íon para as curvas serem visíveis.	35
Figura 20 – Gráfico das concentrações dos íons de HCrO_4^- , no modelo 2, em cada distância radial para diferentes pH's. As linhas representam as suavizações dos pontos obtidos. Nos pH's 8 e 10 não há concentração suficiente do íon para as curvas serem visíveis.	36
Figura 21 – Concentrações dos íons após a normalização do eixo y, para o caso MNA-L no modelo 2. As curvas mostram o comportamento do íons de CrO_4^{2-} (em verde) e HCrO_4^- (em vermelho) para os pH's 2 (a), 4 (b), 6 (c), 8 (d) e 10 (e).	37
Figura 22 – Visualização do sistema MNA-L no modelo 2. Em verde, temos o nanoadsorvente (MNA-L) e em vermelho os íons de carga negativa. . . .	38

Figura 23 – Gráfico das concentrações dos íons de CrO_4^{2-} , no modelo 3, em cada distância radial para diferentes pH's. As linhas representam as suavizações dos pontos obtidos. Nos pH's 2 e 4 não há concentração suficiente do íon para as curvas serem visíveis.	38
Figura 24 – Gráfico das concentrações dos íons de HCrO_4^- , no modelo 3, em cada distância radial para diferentes pH's. As linhas representam as suavizações dos pontos obtidos. Nos pH's 8 e 10 não há concentração suficiente do íon para as curvas serem visíveis.	39
Figura 25 – Concentrações dos íons após a normalização do eixo y, para o caso MNA-S no modelo 3. As curvas mostram o comportamento do íons de CrO_4^{2-} (em verde) e HCrO_4^- (em vermelho) para os pH's 2 (a), 4 (b), 6 (c), 8 (d) e 10 (e).	40
Figura 26 – Visualização do sistema MNA-S no modelo 3. Em verde, temos o nanoadsorvente (MNA-S) e em vermelho os íons de carga negativa.	41
Figura 27 – Gráfico das concentrações dos íons de CrO_4^{2-} , no modelo 3, em cada distância radial para diferentes pH's. As linhas representam as suavizações dos pontos obtidos. Nos pH's 2 e 4 não há concentração suficiente do íon para as curvas serem visíveis.	41
Figura 28 – Gráfico das concentrações dos íons de HCrO_4^- , no modelo 3, em cada distância radial para diferentes pH's. As linhas representam as suavizações dos pontos obtidos. Nos pH's 8 e 10 não há concentração suficiente do íon para as curvas serem visíveis.	42
Figura 29 – Concentrações dos íons após a normalização do eixo y, para o caso MNA-L no modelo 3. As curvas mostram o comportamento do íons de CrO_4^{2-} (em verde) e HCrO_4^- (em vermelho) para os pH's 2 (a), 4 (b), 6 (c), 8 (d) e 10 (e).	43
Figura 30 – Visualização do sistema MNA-L no modelo 3. Em verde, temos o nanoadsorvente (MNA-L) e em vermelho os íons de carga negativa.	44

Lista de tabelas

Tabela 1 – Nanopartículas a serem simuladas com os valores de carga para cada pH.	23
Tabela 2 – Raios hidratados obtidos para cada íon do sistema. R_{H1} foi calculado considerando que o raio seja a distância do centro de massa ao átomo mais distante. R_{H2} foi calculado considerando que o raio seja a distância do centro de massa ao átomo do cromato mais distante. R_{H3} foi calculado considerando que o raio seja a maior distância dividida por 2.	23
Tabela 3 – Valores da concentração molar de cada íon para cada valor de pH. . . .	25
Tabela 4 – Parâmetros do sistema.	50
Tabela 5 – Parâmetros da simulação.	51

Lista de abreviaturas e siglas

IF	Instituto de Física.
UnB	Universidade de Brasília.
MC	Método Monte Carlo.
MCMC	Método Monte Carlo por Cadeias de Markov.
MNA-S	Magnetic Nanoadsorvent Small
MNA-L	Magnetic Nanoadsorvent Large

Lista de símbolos

X_0	Estado inicial da cadeia.
N	Número total de iterações.
X_t	Estado atual na iteração t .
X'	Estado proposto.
$q(X' X_t)$	Distribuição de proposta, usada para gerar X' a partir de X_t .
$p(X)$	Distribuição alvo que se deseja amostrar.
α	Razão de aceitação.
$u \sim U(0, 1)$	Número aleatório gerado da distribuição uniforme entre 0 e 1.
n_{check}	Número de iterações de checagem.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	Objetivos gerais	13
1.2	Objetivos específicos	13
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1	Coloides magnéticos	14
2.1.1	Raios hidratados	14
2.1.2	Adsorção	15
2.1.2.1	Adsorção Física	15
2.2	Poluentes iônicos	16
2.2.1	Cromo hexavalente e sua despoluição	16
2.2.1.1	Mudanças de pH	17
2.3	Métodos computacionais	17
2.3.1	Métodos Estocásticos	17
2.3.2	O algoritmo Metropolis-Hastings	18
3	METODOLOGIA	21
3.1	Simulação Computacional	21
3.1.1	Parâmetros do sistema	22
3.1.2	Modelagem	23
3.1.2.1	Obtenção dos raios	23
3.1.2.2	Concentração molar	24
4	RESULTADOS E ANÁLISE	26
4.1	Perfis de concentração e visualização	26
4.1.1	Normalização do eixo y	26
4.2	Modelo 1	26
4.2.1	Partícula MNA-S	27
4.2.2	Partícula MNA-L	29
4.3	Modelo 2	32
4.3.1	Partícula MNA-S	32
4.3.2	Partícula MNA-L	35
4.4	Modelo 3	38
4.4.1	Partícula MNA-S	38
4.4.2	Partícula MNA-L	41
4.5	Discussão	44

4.5.1	Tamanho das nanopartículas	44
4.5.2	Adesão e repulsão	44
	Conclusão	46
	REFERÊNCIAS	47
	APÊNDICES	49
	APÊNDICE A – PARÂMETROS DO SISTEMA	50
	APÊNDICE B – PARÂMETROS DA SIMULAÇÃO	51

1 Introdução

A contaminação de corpos hídricos por metais pesados, como o cromo hexavalente (Cr (VI)), representa um grave problema ambiental e de saúde pública, devido à alta toxicidade e potencial carcinogênico desses poluentes (QASEM; MOHAMMED; LAWAL, 2021). Métodos convencionais de remoção, como precipitação química, filtração por membranas e troca iônica, embora eficazes, apresentam limitações em termos de custo, eficiência e impacto ambiental (CARLOS et al., 2013). Nesse contexto, o uso de nanopartículas magnéticas surge como uma alternativa promissora, oferecendo alta capacidade de adsorção, facilidade de separação magnética e potencial de reutilização (LI et al., 2023).

Este trabalho propõe a simulação computacional da adsorção de poluentes iônicos em nanopartículas magnéticas utilizando o algoritmo de Monte Carlo via Metropolis-Hastings. A pesquisa se concentra na remoção de Cr (VI) em soluções aquosas, analisando o comportamento de íons ao redor das nanopartículas e explorando as condições ideais para maximizar a eficiência do processo de remoção. O estudo visa fornecer uma compreensão mais profunda das interações intermoleculares e dos mecanismos de adsorção envolvidos, contribuindo para o desenvolvimento de tecnologias mais eficientes e sustentáveis para a despoluição de águas contaminadas.

1.1 Objetivos gerais

Investigar a adsorção entre nanopartículas magnéticas e poluentes iônicos por meio de simulações computacionais.

1.2 Objetivos específicos

1. Simular a adsorção do cromo hexavalente com base no artigo "*Core-Shell Bimagnetic Nanoadsorbents for Hexavalent Chromium Removal from Aqueous Solutions*" (CAMPOS et al., 2019).
2. Investigar a eficiência da adsorção para diferentes valores de pH.
3. Obter perfis de concentração dos íons ao redor da nanopartícula.
4. Investigar condições ideais de adsorção.

2 Revisão bibliográfica

2.1 Coloides magnéticos

Um coloide é definido como uma suspensão de partículas em um meio contínuo (RUSSEL *et al.*, 1991). Essas suspensões podem ou não sedimentar, dependendo de suas propriedades físicas e químicas. Um tipo específico de coloide é o ferrofluido, composto por nanopartículas magnéticas suspensas em um meio aquoso. Essas partículas apresentam subdomínios magnéticos e formam uma dispersão estável (ROSENSWEIG, 1997).

A estabilidade de um ferrofluido é mantida principalmente pela agitação térmica, associada ao movimento browniano, que impede a sedimentação das partículas (HUNTER, 1987). Além disso, a estabilidade pode ser influenciada por fatores como o raio das partículas, a concentração, o pH, a viscosidade do meio e as forças intermoleculares. Entre estas, a força de Van der Waals é a que mais impacta a estabilidade do fluido (ISRAELACHVILI, 1992), sendo contrabalanceada pela repulsão estérica entre as partículas.

No entanto, a estabilidade coloidal pode ser comprometida pelos momentos magnéticos das nanopartículas, que tendem a causar aglomeração. Para evitar esse fenômeno, as nanopartículas são revestidas com uma camada protetora, que pode ser composta por moléculas surfactantes (ferrofluido surfactado), uma camada elétrica (ferrofluido iônico) ou uma combinação de ambos (ferrofluido iônico-surfactado) (SCHERER; NETO, 2005).

Os ferrofluidos também exibem comportamento superparamagnético, resultante da magnetização permanente de suas partículas, geralmente ferrimagnéticas. Na ausência de um campo magnético, as partículas não apresentam orientação preferencial, de modo que seus momentos magnéticos se cancelam mutuamente. Quando um campo magnético é aplicado, os momentos magnéticos tendem a se alinhar com o campo, resultando na magnetização do sistema (ROSENSWEIG, 1997).

2.1.1 Raios hidratados

O raio hidratado descreve o tamanho efetivo de um íon quando ele está dissolvido em um solvente, como a água (TANSEL *et al.*, 2006). Quando um íon é colocado em água, ele interage com as moléculas do solvente devido às forças eletrostáticas. Essas interações fazem com que as moléculas de água se organizem ao redor do íon, formando uma camada de hidratação. O raio hidratado, portanto, inclui não apenas o tamanho do íon em si (chamado de raio iônico "nu"), mas também a camada de moléculas de água que o envolve (MAHLER; PERSSON, 2012).

2.1.2 Adsorção

A adsorção é o fenômeno no qual há um acúmulo de substâncias na superfície de um material devido à presença de um campo de força distinto na interface (SHCHUKIN *et al.*, 2001). Esse campo de força pode causar alterações na composição da camada próxima à superfície. Dependendo da natureza das substâncias, elas podem se concentrar na superfície ou se deslocar para o interior do material.

A adsorção pode ser classificada em química ou física. A adsorção química, ou quimiossorção, envolve a formação de ligações covalentes ou iônicas entre as partículas adsorvidas e o adsorvente. Este processo possui alta energia de adsorção e é geralmente irreversível. Já a adsorção física ocorre devido a interações físicas, como as forças de Van der Waals, possui baixa energia e é reversível.

2.1.2.1 Adsorção Física

A adsorção física, também conhecida como fisiossorção, é um processo no qual as moléculas ou íons são atraídos para a superfície de um material por meio de forças intermoleculares fracas, como as forças de Van der Waals, interações dipolo-dipolo e forças de London. Essas forças são resultantes de flutuações na distribuição de elétrons em átomos ou moléculas, gerando dipolos temporários que induzem dipolos em partículas vizinhas, criando uma atração mútua (THOMAS; CRITTENDEN, 1998).

A adsorção física é amplamente utilizada em processos de purificação e separação, como na remoção de impurezas em gases ou líquidos por meio de adsorventes como carvão ativado ou sílica gel. Além disso, é um fenômeno crucial em sistemas coloidais, onde a estabilidade das partículas em suspensão depende da adsorção de moléculas surfactantes ou íons na superfície das partículas, prevenindo a aglomeração.

A isoterma de adsorção de Langmuir é um modelo comumente utilizado para descrever a adsorção física (FRAISSARD, 1997). Ele assume que a superfície do adsorvente é homogênea, com um número finito de sítios de adsorção idênticos, e que cada sítio pode acomodar apenas uma molécula adsorvida. A isoterma de Langmuir é expressa pela equação:

$$\theta = \frac{KP}{1 + KP}, \quad (2.1)$$

onde θ é a fração de sítios ocupados, K é a constante de equilíbrio de adsorção e P é a pressão do gás ou a concentração do soluto.

Outro modelo importante é a isoterma de Freundlich, que descreve a adsorção em superfícies heterogêneas (FRAISSARD, 1997). A isoterma de Freundlich é dada por:

$$q_e = K_f C_e^{1/n}, \quad (2.2)$$

onde q_e é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente, C_e é a concentração de equilíbrio do soluto, K_f é a constante de Freundlich e n é um parâmetro que indica a intensidade da adsorção.

2.2 Poluentes iônicos

Poluentes iônicos são substâncias químicas presentes no ambiente que existem na forma de íons. Em meios aquosos, referem-se a contaminantes na forma de íons dissolvidos em água que podem afetar negativamente a qualidade da água e a saúde de ecossistemas aquáticos e seres humanos. Esses poluentes podem ser cátions ou ânions e têm uma variedade de fontes, incluindo atividades industriais, agrícolas, mineração e despejo de resíduos (CHOUDRI et al., 2017).

Temos como principais tipos de poluentes iônicos os metais pesados (chumbo, mercúrio, cromo, zinco, etc.), nutrientes em excesso (nitrato, fosfato), ânions inorgânicos (cloreto, sulfato, fluoreto) e compostos orgânicos ionizáveis.

Devido à falta de biodegradabilidade e alta toxicidade, os metais pesados são amplamente estudados no contexto de sua despoluição (CAROLIN et al., 2023). Dentre eles, daremos destaque ao cromo hexavalente.

2.2.1 Cromo hexavalente e sua despoluição

O cromo é um elemento químico de símbolo Cr e número atômico 24. O cromo hexavalente (Cr (VI)) é uma forma de cromo que possui alta toxicidade e é um contaminante ambiental significativo, sendo um poluente iônico classificado como metal pesado. O Cr(VI) é o estado do cromo com número de oxidação 6+, com 6 valências.

O cromo hexavalente é carcinogênico e pode causar sérios danos à saúde humana, como câncer de pulmão, problemas respiratórios, irritação na pele e olhos, além de efeitos adversos ao meio ambiente (OWLAD et al., 2009). Ele é comumente liberado em processos industriais, como galvanoplastia, produção de aço e fabricação de pigmentos e tintas.

Por ter alta solubilidade, ele é particularmente perigoso em relação à poluição de corpos de água, sendo encontrado principalmente nas formas CrO_4^{2-} e HCrO_4^- (RAI; EARY; ZACHARA, 1989).

No contexto da remoção de Cr (VI) de água residual, ocorre inicialmente a adsorção do poluente pelas nanopartículas magnéticas, seguida pela remoção dessas partículas por meio de um campo magnético. Este método é especialmente vantajoso devido à sua versatilidade, reciclabilidade, baixo custo e menor impacto ambiental (ALVARO et al., 2021)(CAROLIN et al., 2023).

2.2.1.1 Mudanças de pH

Em um meio aquoso contendo CrO_4^{2-} , uma variação de pH acarretará no aumento de concentração do HCrO_4^- . A mudança de CrO_4^{2-} para HCrO_4^- ocorre em um equilíbrio ácido-base dependente do pH. Quando o pH diminui, o aumento na concentração de H^+ desloca o equilíbrio para a formação de HCrO_4^- , conforme a reação:



Nesse processo, o cromato atua como uma base, captando prótons para formar o hidrocromato. Essa mudança reflete o ajuste do equilíbrio químico para compensar as variações de acidez no meio.

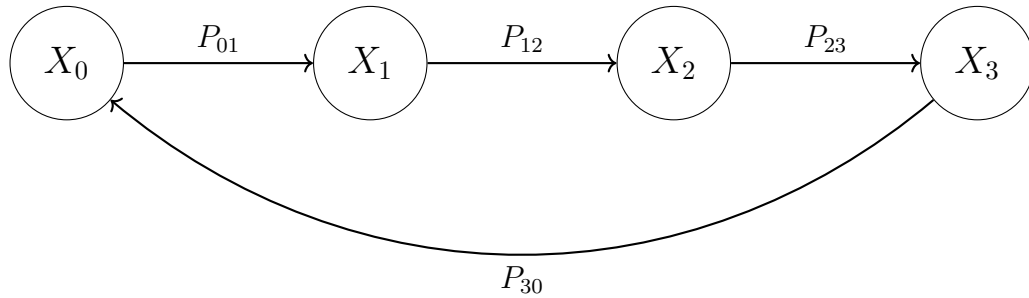
2.3 Métodos computacionais

A simulação computacional de coloides magnéticos é uma ferramenta poderosa para entender suas propriedades físicas, comportamentos dinâmicos e interações entre partículas (IVANOV *et al.*, 2007). Entre os métodos computacionais mais utilizados para a simulação de sistemas coloidais estão a Dinâmica Molecular e o método de Monte Carlo (MC) (KRUSE; SPANOUDAKI; PELSTER, 2003). O método MC, especialmente na forma de Monte Carlo por Cadeias de Markov (MCMC), utiliza uma sequência de passos estocásticos para gerar amostras de distribuições de probabilidade difíceis de amostrar diretamente, destacando-se por sua capacidade de amostrar eficientemente o espaço de estados de sistemas complexos (SALINAS, 1999).

2.3.1 Métodos Estocásticos

Os métodos estocásticos são técnicas computacionais que utilizam processos aleatórios para resolver problemas complexos, especialmente aqueles que envolvem sistemas com um grande número de graus de liberdade ou interações intrincadas (KAMPEN, 1992). Diferentemente de métodos determinísticos, que seguem regras fixas e previsíveis, os métodos estocásticos incorporam a aleatoriedade como parte essencial de sua abordagem. Essa característica os torna particularmente adequados para lidar com sistemas onde a incerteza, a complexidade ou o tamanho do espaço de estados tornam inviável uma solução analítica ou determinística.

No contexto de coloides magnéticos, os métodos estocásticos são especialmente relevantes, pois esses sistemas são inerentemente complexos e sujeitos a flutuações térmicas e interações multidirecionais entre partículas. Por exemplo, as partículas coloidais magnéticas interagem entre si através de forças dipolares, que dependem da orientação relativa dos momentos magnéticos, além de estarem sujeitas a campos externos e ao movimento browniano. Essas interações resultam em um espaço de estados vasto e de alta



Próximo estado depende apenas do estado atual

Figura 1 – Cadeia de Markov.

dimensionalidade, onde a amostragem direta de todas as configurações possíveis é computacionalmente proibitiva (IVANOV et al., 2007).

O Método de Monte Carlo (MC) é um dos métodos estocásticos mais utilizados nesse contexto, principalmente por sua acessibilidade de custo e recursos (FRENKEL; SMIT, 2023). Ele funciona gerando configurações aleatórias do sistema e aceitando ou rejeitando essas configurações com base em critérios probabilísticos, como a energia do sistema. Essa abordagem permite explorar eficientemente o espaço de estados, amostrando regiões relevantes mesmo em sistemas complexos. Uma variante poderosa do MC é o Monte Carlo por Cadeias de Markov (MCMC), que constrói uma sequência de estados (cadeia de Markov) onde cada estado depende apenas do anterior. Após um número suficiente de passos, a cadeia converge para uma distribuição de equilíbrio, permitindo a amostragem eficiente de configurações representativas do sistema.

A figura 1 ilustra como funciona uma cadeia de Markov, onde cada círculo representa um estado da cadeia, denotado como X_0 , X_1 , X_2 , e X_3 . As setas entre os estados indicam as transições possíveis, e cada seta é rotulada com a probabilidade associada à transição de um estado para outro (P_{01} , P_{12} , P_{23} , P_{34}).

2.3.2 O algoritmo Metropolis-Hastings

O algoritmo Metropolis-Hastings é um método de Monte Carlo via Cadeias de Markov. Ele é especialmente útil em aplicações como a simulação de sistemas físicos complexos, incluindo a modelagem de coloides magnéticos (VASILAKAKI; TROHIDOU, 2008) (PAULA et al., 2023). O algoritmo de Metropolis-Hastings tem baixo custo computacional comparado a outros métodos por ter como base a geração de uma amostra (que representa um ensemble estatístico) em vez de equações de movimento, sendo portanto preferido quando não há necessidade de estudar a evolução temporal do sistema.

Ao aplicar o algoritmo Metropolis-Hastings para simular coloides magnéticos, é possível estudar o comportamento termodinâmico e as propriedades estruturais desses

sistemas, como a formação de cadeias, aglomerados ou outras estruturas complexas, que emergem devido às interações magnéticas e térmicas. Dessa forma, o algoritmo permite explorar o espaço de estados de uma forma eficiente, proporcionando uma compreensão mais profunda dos fenômenos que ocorrem em coloides magnéticos.

O processo começa em um estado inicial X_0 e é executado por N iterações. A cada iteração t , com $1 < t < N$, um novo estado X' é proposto a partir de uma distribuição de proposta $q(X' | X_t)$, que depende do estado atual X_t . Em seguida, calcula-se a razão de aceitação $\alpha = \min\left(1, \frac{p(X') \cdot q(X_t | X')}{p(X_t) \cdot q(X' | X_t)}\right)$, onde $p(X)$ é a distribuição alvo e q são as probabilidades de transição entre os estados. Um número aleatório $u \sim U(0, 1)$ é gerado, e se $u < \alpha$, o novo estado X' é aceito, caso contrário, o estado atual X_t é mantido. Este processo é repetido até que a cadeia de Markov se aproxime da distribuição $p(X)$.

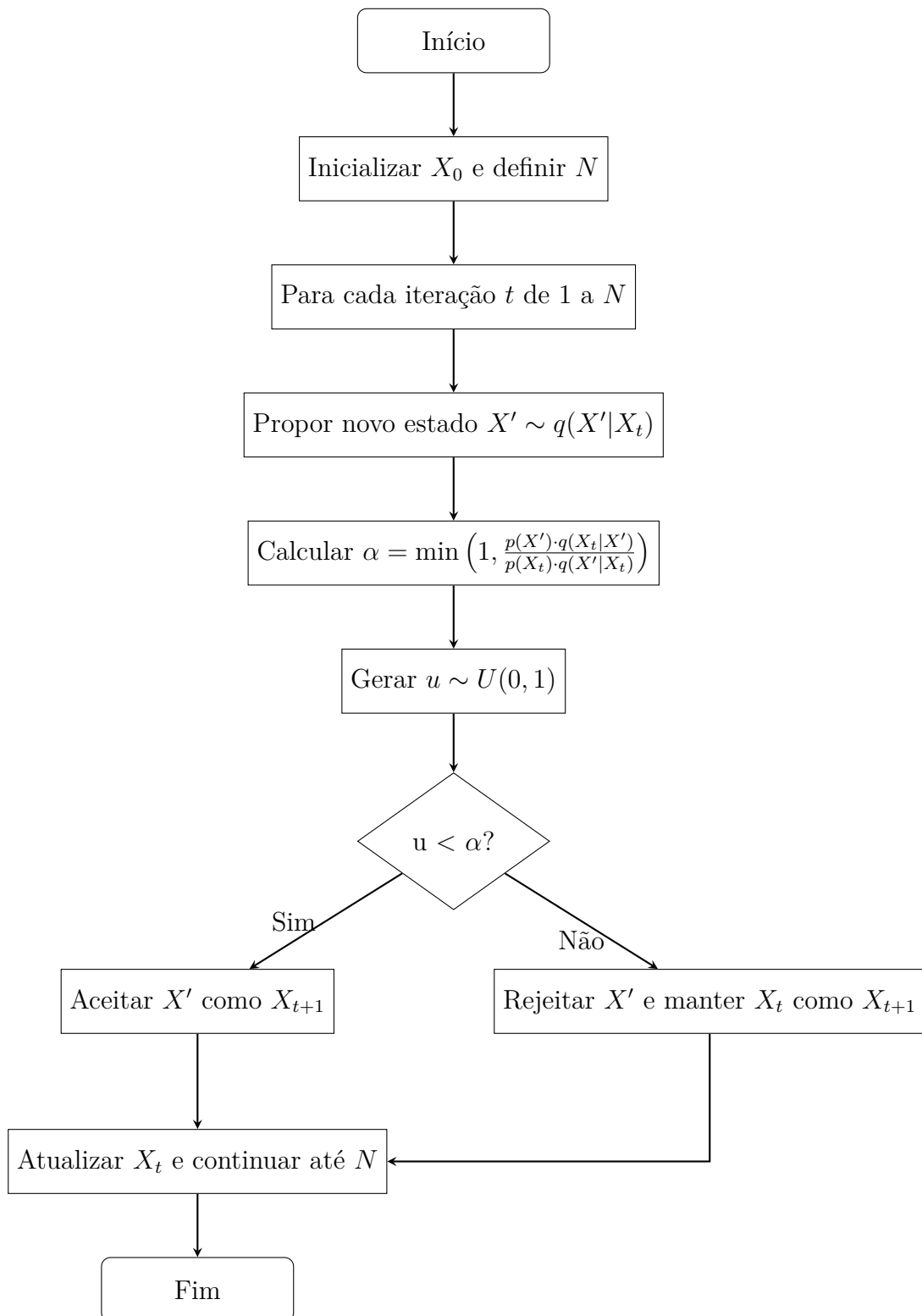


Figura 2 – Algoritmo Metropolis-Hastings.

3 Metodologia

O estudo foi feito com base no trabalho "*Core-Shell Bimagnetic Nanoadsorbents for Hexavalent Chromium Removal from Aqueous Solutions*" (CAMPOS et al., 2019), usando os parâmetros experimentais como parâmetros do sistema. Para a análise computacional, foi utilizado o programa SURFION, que é dividido em três eixos: geração das configurações dos íons em torno da nanopartícula; geração dos perfis de concentração dos íons e visualização do processo.

A adsorção não será observada diretamente (considerando a ocupação de sítios ou quantidade de soluto adsorvido). Constataremos a adsorção no sistema ao considerá-la equivalente à adesão de íons à superfície dos nanoadsorventes. Essa adesão é visualizada como a concentração de íons a uma certa distância da superfície.

O sistema simula um nanoadsorvente que consiste em uma nanopartícula de ferrita de cobalto com um shell de maghemita ($\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), que pode ter dois tamanhos diferentes. As simulações serão feitas para ambos diâmetros, diferenciando as nanopartículas como MNA-S e MNA-L.

Todos os passos do projeto foram executados no Laboratório de Simulação de Coloides.

3.1 Simulação Computacional

A geração das configurações do sistema é feita em FORTRAN, utilizando o algoritmo de Metropolis. O sistema consiste em uma nanopartícula, com carga e raio definidos, rodeada por n tipos de íons diferentes, dentro de uma caixa cúbica com lados constantes. Deve-se especificar os diâmetros, cargas e concentração ou quantidade dos íons simulados. Tanto moléculas como íons são modelados como esferas, o que demanda o cálculo dos raios das moléculas.

Os dados obtidos são referentes às posições dos íons, de acordo com as forças presentes entre as partículas. Com esses dados, faz-se a análise, em Python, da concentração dos íons por meio de histogramas normalizados da distribuição dos poluentes em torno dos nanoadsorventes. Os gráficos indicam se a simulação está em acordo com o cenário físico e quais ajustes devem ser feitos para suavização das curvas geradas.

Também é possível analisar a consistência do processo por meio de sua visualização, construída em linguagem C com a biblioteca OpenGL. São obtidas animações ilustrando o comportamento dos íons e nanopartículas dentro da caixa, baseado nas posições geradas em FORTRAN.

3.1.1 Parâmetros do sistema

Para a modelagem do sistema, foram utilizados os parâmetros de carga e raio das nanopartículas obtidos experimentalmente, e foi feita a variação de pH conforme a referência experimental (CAMPOS et al., 2019).

Sample	d_{XR} (nm)	a (nm)	φ_s/φ_p (%)	d_o (nm)	s	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	σ_0^{SAT} ($C m^{-2}$)	Ms ($emu g^{-1}$)	χ_o
MNA-S	7.2	0.834	49	6.8	0.3	152.6	0.25	50.7	2.8
MNA-L	13.8	0.835	22	13.8	0.3	34.4	0.31	53.8	5.5

Figura 3 – Tabela dos parâmetros experimentais obtidos no trabalho "Core-Shell Bimagnetic Nanoadsorbents for Hexavalent Chromium Removal from Aqueous Solutions" (CAMPOS et al., 2019). Foram usadas as caracterizações de d_{XR} , σ_0^{SAT} e S_{BET} para modelar o sistema.

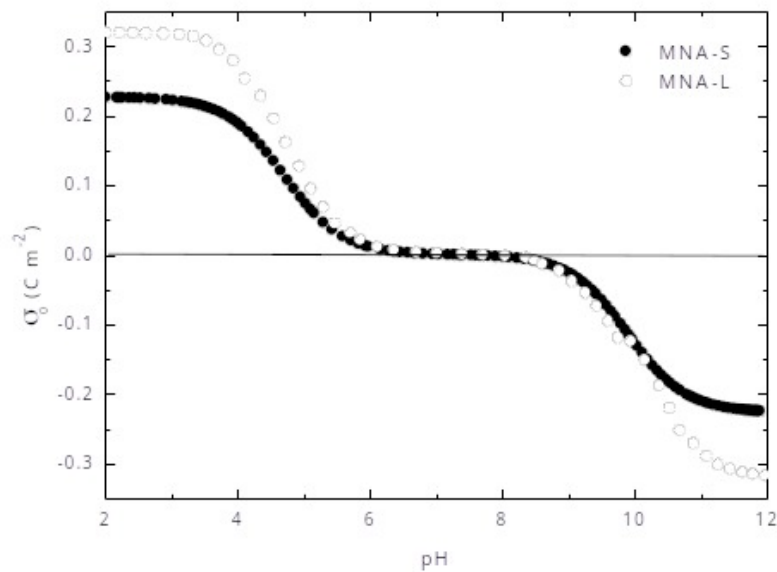


Figura 4 – Variação da densidade de carga superficial nas nanopartículas MNA-L MNA-S (Retirado de (CAMPOS et al., 2019)). Os pontos preenchidos em preto são relativos à nanopartícula MNA-S e os pontos preenchidos em branco são relativos à nanopartícula MNA-L.

Tabela 1 – Nanopartículas a serem simuladas com os valores de carga para cada pH.

Nanopartícula	Diâmetro (m E-09)	Carga (e)	pH
MNA-S	7,2	230,15	2
		192,945	4
		11,2286	6
		-2,75325	8
		-128,566	10
MNA-L	13,8	1196,31	2
		1007,24	4
		55,4311	6
		-3,88353	8
		-480,917	10

A variação de pH causa variação de carga, como ilustrado na figura 4 e na tabela 1. Os valores de carga foi obtidos usando as caracterizações σ_0^{SAT} e

3.1.2 Modelagem

Para a modelagem das interações entre as partículas e íons, consideramos a força de Coulomb:

$$F = \frac{k_B \cdot q_1 \cdot q_2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}, \quad (3.1)$$

onde k_B é a constante de Coulomb, q_1 e q_2 são as cargas de duas partículas interagentes e $|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ é a distância escalar entre essas duas partículas.

3.1.2.1 Obtenção dos raios

Neste trabalho, serão utilizados os raios hidratados dos poluentes para a simulação.

Para a obtenção dos raios hidratados, foi feita uma modelagem utilizando o método DFT, tanto para o CrO_4^{2-} quanto para o HCrO_4^{1-} . Foram obtidos três pares de valores para os poluentes, que serão separados em 3 modelos.

Tabela 2 – Raios hidratados obtidos para cada íon do sistema. R_{H1} foi calculado considerando que o raio seja a distância do centro de massa ao átomo mais distante. R_{H2} foi calculado considerando que o raio seja a distância do centro de massa ao átomo do cromato mais distante. R_{H3} foi calculado considerando que o raio seja a maior distância dividida por 2.

Íon	R_{H1}	R_{H2}	R_{H3}
CrO_4^{2-}	2,95153	2,37389	2,59
HCrO_4^{1-}	2,95608	1,9724	2,339

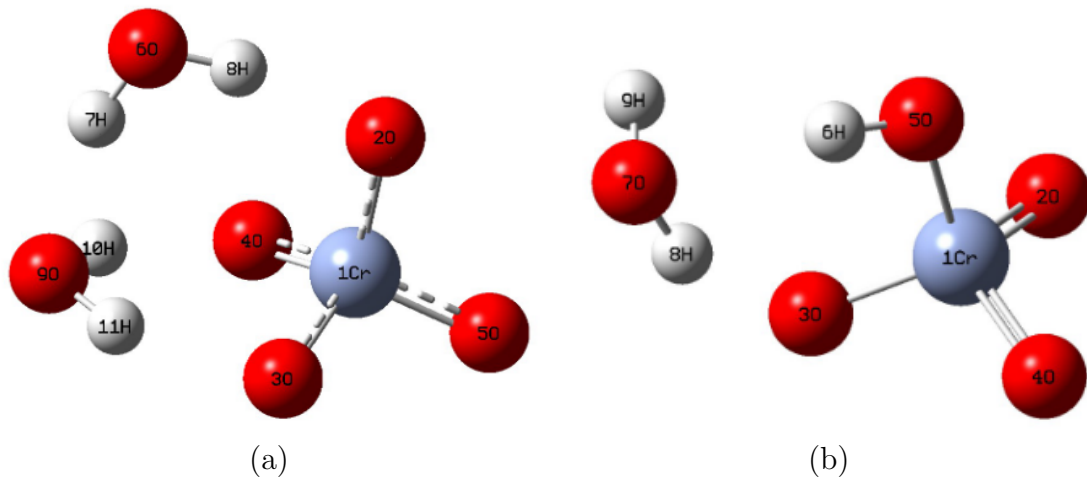


Figura 5 – Moléculas hidratadas simuladas para obtenção do raio hidratado. A figura (a) mostra a molécula de CrO_4^{2-} e (b) mostra a molécula de HCrO_4^{1-} .

3.1.2.2 Concentração molar

O foco da pesquisa será a remoção do Cr (VI), que pode estar presente na água nas formas CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ e HCrO_4^- (CAMPOS et al., 2019). Nesta etapa do trabalho, será estudado o cromato (CrO_4^{2-}) e o hidrogenocromato (HCrO_4^{1-}), e a adsorção do poluente nessas formas para pH's diferentes. Para simular os íons, faz-se suas aproximações geométricas para esferas.

Todos os íons presentes na água possuem concentrações equimolares, com o Cr(VI), especificamente na forma CrO_4^{2-} , em solução de 50 mg L^{-1} (CAMPOS et al., 2019).

Para a incorporação do efeito do pH nas simulações, é feito um ajuste na concentração dos íons de cromato e hidrogenocromato.

$$M_f(\text{HCrO}_4) = \frac{10^{-\text{pH}} \cdot 10^{-0,8}}{10^{-2\text{pH}} + 10^{-0,8} \cdot 10^{-x} + 10^{-0,8} \cdot 10^{-6,5}} \quad (3.2)$$

$$M_f(\text{CrO}_4) = \frac{10^{-6,5} \cdot 10^{-0,8}}{10^{-2\text{pH}} + 10^{-0,8} \cdot 10^{-x} + 10^{-0,8} \cdot 10^{-6,5}} \quad (3.3)$$

As eqs.3.2 e 3.3 foram utilizadas para calcular a fração molar dos íons para cada valor de pH. Para obter a concentração final, o resultado é multiplicado pela concentração inicial, 0,0015 M.

Tabela 3 – Valores da concentração molar de cada íon para cada valor de pH.

pH	[HCrO ₄ ¹⁻] (M)	[CrO ₄ ²⁻] (M)
2	1,41E-03	4,46E-08
4	1,49E-03	4,72E-06
6	1,39E-03	3,60E-04
8	4,59E-05	1,45E-03
10	4,74E-07	1,49E-03

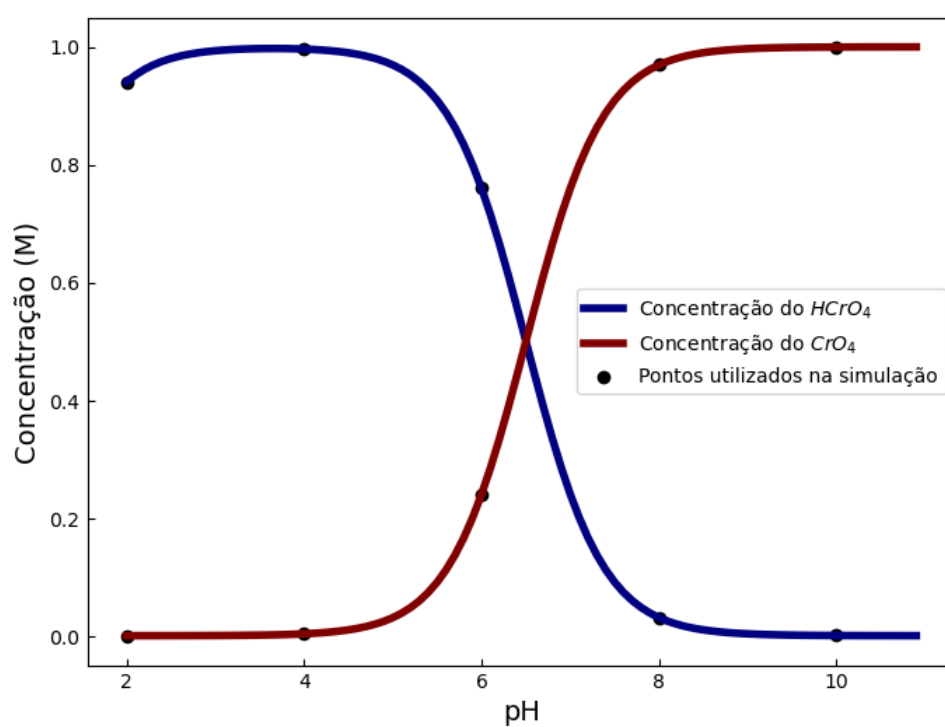


Figura 6 – Curva mostrando a variação da concentração (M) em função do pH, utilizando as equações para o cromato 3.3 (vermelho) e para o hidrogenocromato 3.2 (azul).

4 Resultados e Análise

4.1 Perfis de concentração e visualização

Foram obtidos gráficos da distribuição dos íons ao redor dos nanoadsorventes, considerando variações de pH entre 2 e 10, de acordo com as concentrações de íons apresentadas na Tabela ???. Os gráficos foram gerados utilizando o Gnuplot, com suavização das curvas pelo método de Bézier, que facilita a visualização dos dados ao suavizar as curvas polinomiais baseadas no Binômio de Newton.

4.1.1 Normalização do eixo y

Para comparar as curvas de concentração, os dados foram normalizados no eixo y . A normalização foi realizada de duas formas:

1. Multiplicando os dados em s pela concentração inicial do íon ($conc$) e dividindo pelo valor médio y_m :

$$y_{norm} = \frac{y * conc}{y_m}. \quad (4.1)$$

2. Dividindo os valores de y pelo valor médio y_m :

$$y_{norm} = \frac{y}{y_m}. \quad (4.2)$$

Essa normalização permitiu a comparação direta das curvas em diferentes escalas, tanto em unidades de concentração molar (M) quanto em unidades arbitrárias.

Foram gerados gráficos para cada íon, comparando seu comportamento com a variação de pH, além de gráficos comparando o comportamento do cromato (CrO_4^{2-}) e do hidrogenocromato (HCrO_4^-) em diferentes pH's. Também foi obtida a visualização do sistema, permitindo a correlação entre os perfis de concentração e a configuração física do sistema. Nas figuras com unidade do eixo y em M, é possível também observar a intensidade da adesão as concentrações, sendo proporcional ao ponto mais alto do gráfico na superfície da nanopartícula.

4.2 Modelo 1

O Modelo 1 considera os raios hidratados R_{H2} (Tabela ???), calculados como a distância do centro de massa ao átomo mais distante.

4.2.1 Partícula MNA-S

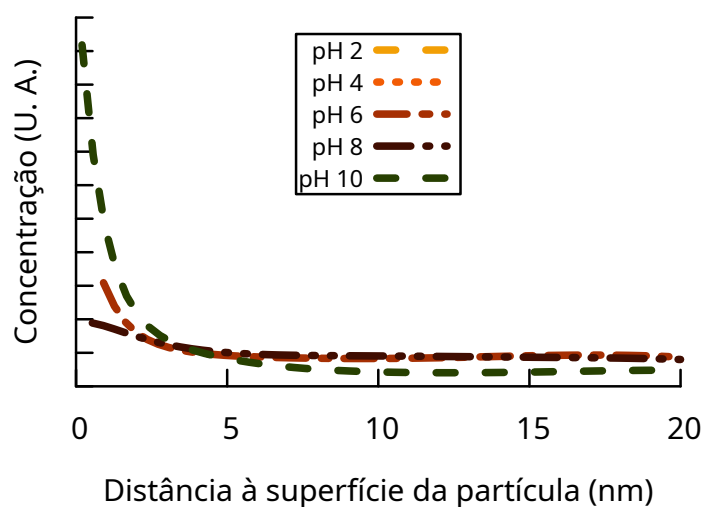


Figura 7 – Gráfico das concentrações dos íons de CrO_4^{2-} em cada distância radial para diferentes pH's, num sistema com o nanoadsorvente MNA-S. As linhas representam as suavizações dos pontos obtidos. Nos pH's 2 e 4, a concentração CrO_4^{2-} é muito baixa, e as curvas não apareceram.

Na figura 7, é possível observar curvas de adsorção nos pH's 6, 8 e 10. No pH 4, não houve uma quantidade significativa de íons de CrO_4^{2-} para se observar uma curva de adsorção.

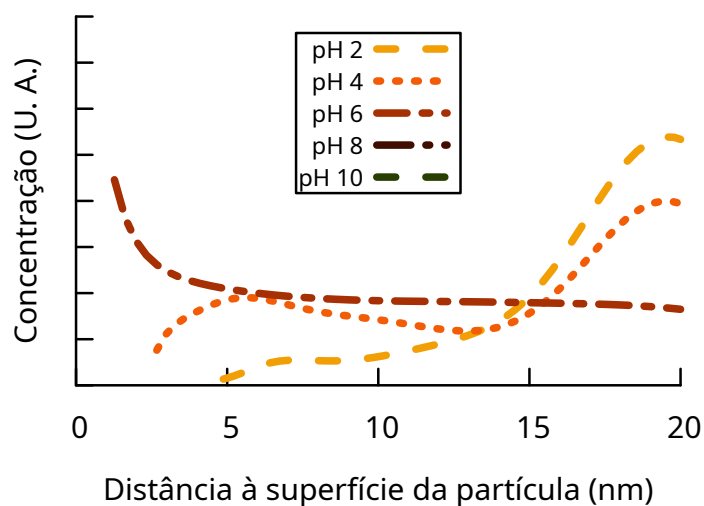


Figura 8 – Gráfico das concentrações dos íons de HCrO_4^- , no modelo 1, em cada distância radial para diferentes pH's. As linhas representam as suavizações dos pontos obtidos. A concentração do íon é baixa nos pH's 10 e 8, e as curvas não aparecem no gráfico.

Na figura 8, observa-se que o HCrO_4^- , em geral, não se adere à nanopartícula, com exceção do pH 6.

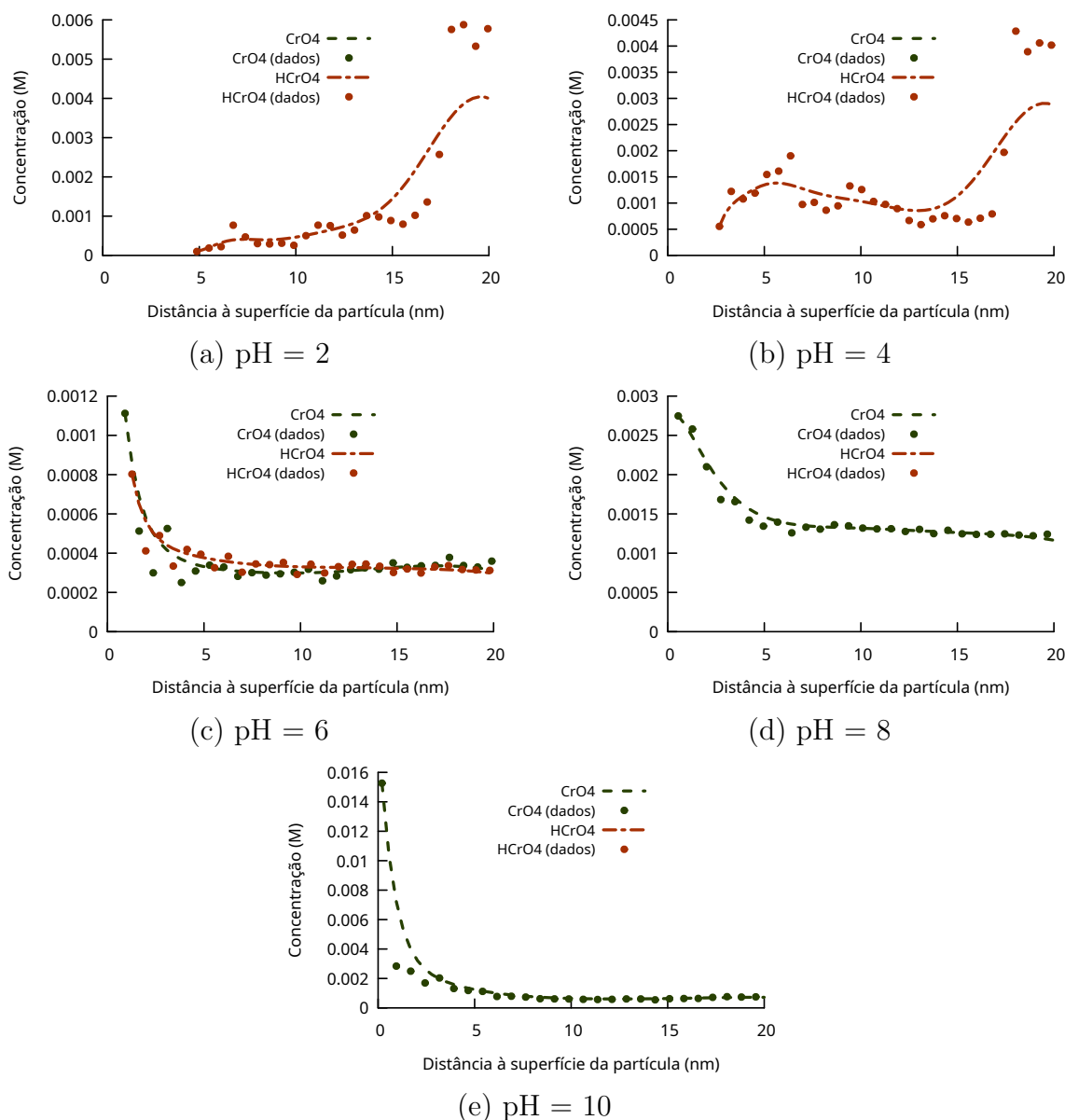


Figura 9 – Concentrações dos íons após a normalização do eixo y, para o caso MNA-S no modelo 1. As curvas mostram o comportamento dos íons de CrO_4^{2-} (em verde) e HCrO_4^- (em vermelho) para os pH's 2 (a) , 4 (b), 6 (c), 8 (d) e 10 (e).

Na figura 9, é possível observar as curvas de adsorção do CrO_4^{2-} nos pH's 6, 8 e 10. No pH 6, é observa-se que o HCrO_4^- se adere à nanopartícula também.

Nos pH's 2 e 4 (9(a) e (b)), observa-se um acúmulo de íons no final da caixa, que pode ser consequência de uma limitação física do sistema, já que, fisicamente, não há evidência para o comportamento ser uma repulsão.

Vemos que, no pH 8 (Figura 9(d)), temos o maior valor de concentração para a

menor distância radial, indicando uma intensidade de adesão maior para esse pH.

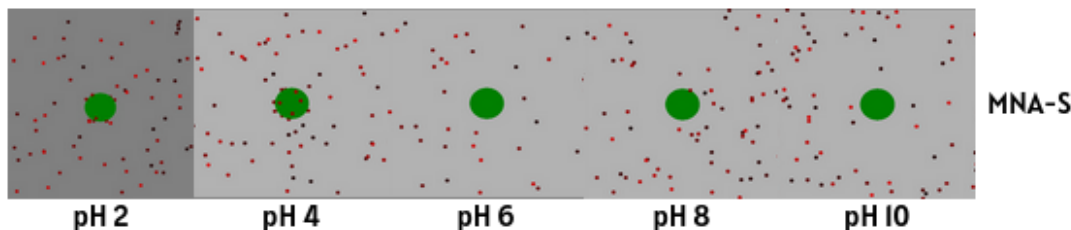


Figura 10 – Visualização do sistema MNA-S no modelo 1. Em verde, temos o nanoadsorvente (MNA-S) e em vermelho os íons de carga negativa.

A figura 10 mostra a visualização do sistema MNA-S para cada pH simulado. Essas imagens são um frame da animação que mostra a configuração do sistema para cada iteração, portanto podem não refletir diretamente o sistema, mas servem para nos dar uma ideia física. Vemos, por exemplo, que no pH 10 aparentemente há uma repulsão dos íons. É válido relembrar que para os pH's 8 e 10 há uma inversão do sinal da carga dos nanoadsorventes devido às mudanças de pH.

4.2.2 Partícula MNA-L

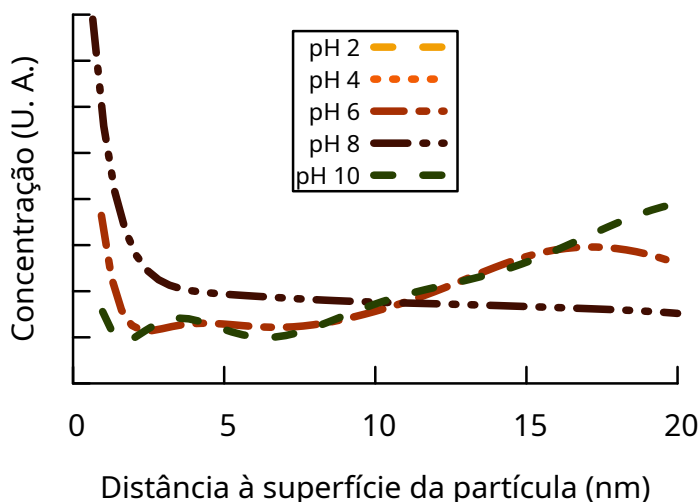


Figura 11 – Gráfico das concentrações dos íons de CrO_4^{2-} , no modelo 1, em cada distância radial para diferentes pH's. As linhas representam as suavizações dos pontos obtidos. Nos pH's 2 e 4 não há concentração suficiente do íon para as curvas serem visíveis.

A figura 11 mostra curvas de adsorção bem definidas do CrO_4^{2-} para os pH's 6 e 8, mas mostram indícios de repulsão no pH 10, diferindo do comportamento em torno da nanopartícula MNA-S mostrado em 7, mas sendo compatível com a visualização 10.

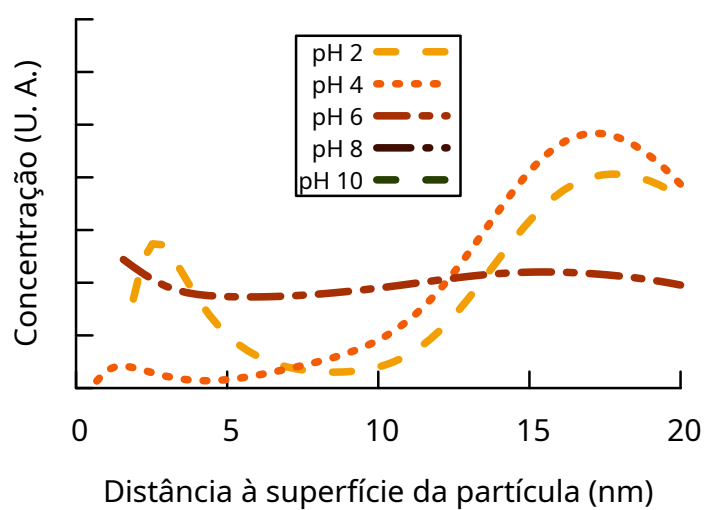


Figura 12 – Gráfico das concentrações dos íons de HCrO_4^- , no modelo 1, em cada distância radial para diferentes pH's. As linhas representam as suavizações dos pontos obtidos. Nos pH's 8 e 10 não há concentração suficiente do íon para as curvas serem visíveis.

Na figura 12, vemos comportamento compatível com adsorção nos pH's 2 e 6 (a adsorção no pH 6 é mais visível na figura 13).

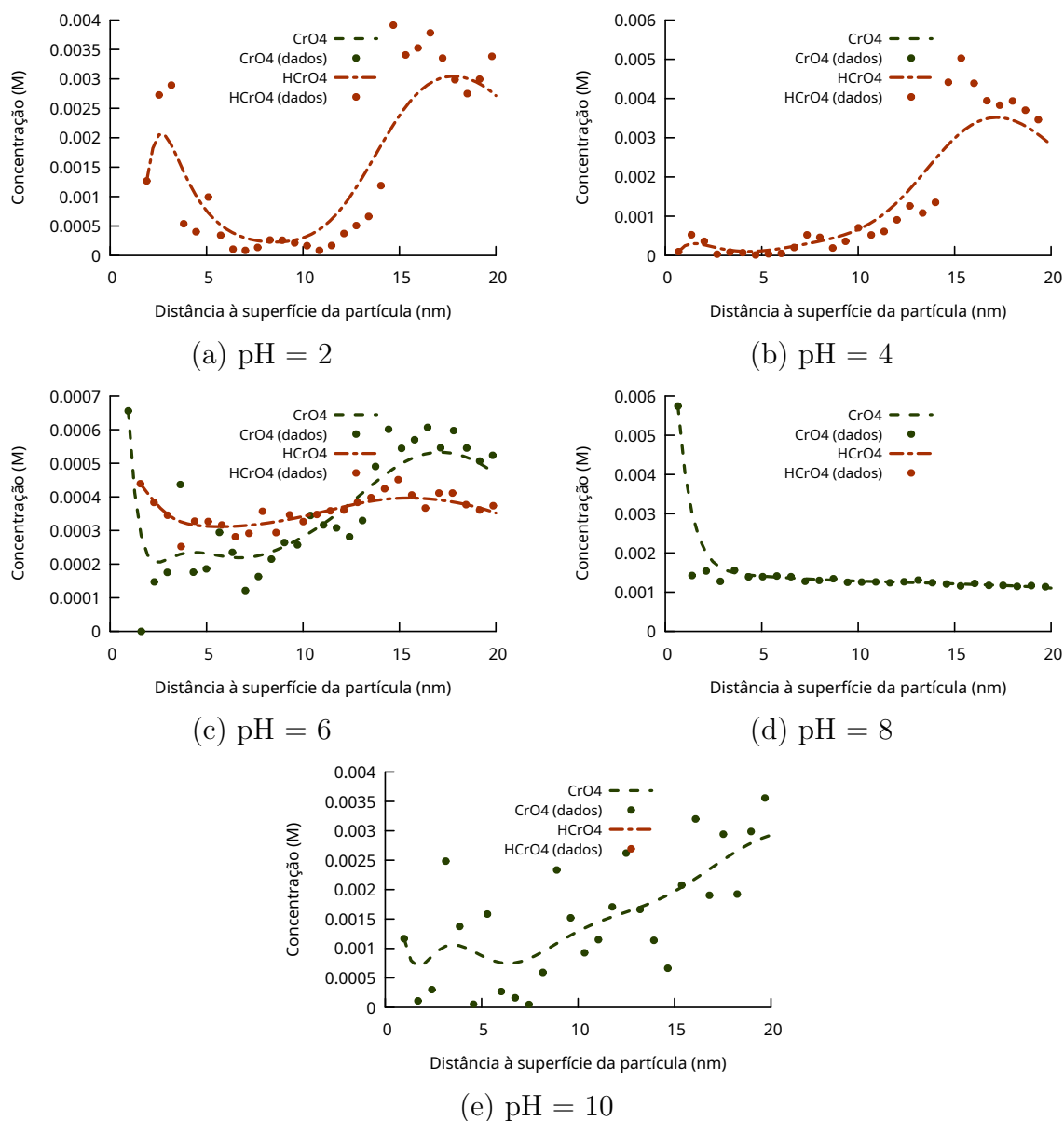


Figura 13 – Concentrações dos íons após a normalização do eixo y, para o caso MNA-L no modelo 1. As curvas mostram o comportamento do íons de CrO_4^{2-} (em verde) e HCrO_4^- (em vermelho) para os pH's 2 (a), 4 (b), 6 (c), 8 (d) e 10 (e).

A figura 13 permite avaliar melhor as curvas de adsorção. Nos pH's 2 e 4, vemos um acúmulo de íons perto da borda da caixa, o que pode significar limitação de espaço físico, já que temos um número alto de íons de hidrogenocromato e um espaço maior sendo ocupado pela nanopartícula MNA-L. No pH 10, vemos um comportamento compatível com repulsão.

Novamente, no pH 8, vemos uma intensidade de adesão mais alta.

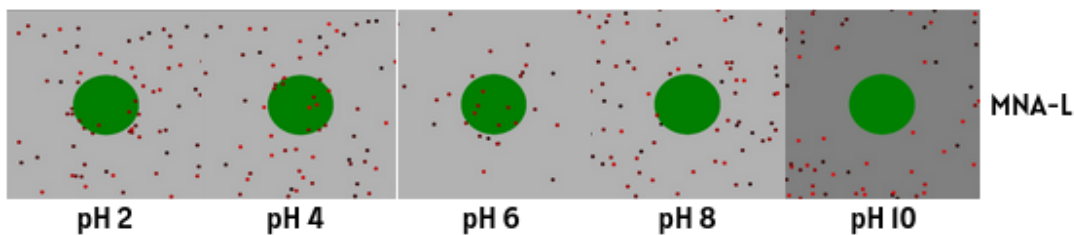


Figura 14 – Visualização do sistema MNA-L no modelo 1. Em verde, temos o nanoadsorvente (MNA-L) e em vermelho os íons de carga negativa.

A visualização do sistema MNA-L no modelo 1 (14) confirma a situação de repulsão no pH 10, pois vemos íons acumulados nas bordas do sistema.

4.3 Modelo 2

O modelo 2 considera os raios hidratados R_{H2} (Tabela 2), sendo calculado considerando o raio como a distância do centro de massa ao átomo do cromato mais distante.

4.3.1 Partícula MNA-S

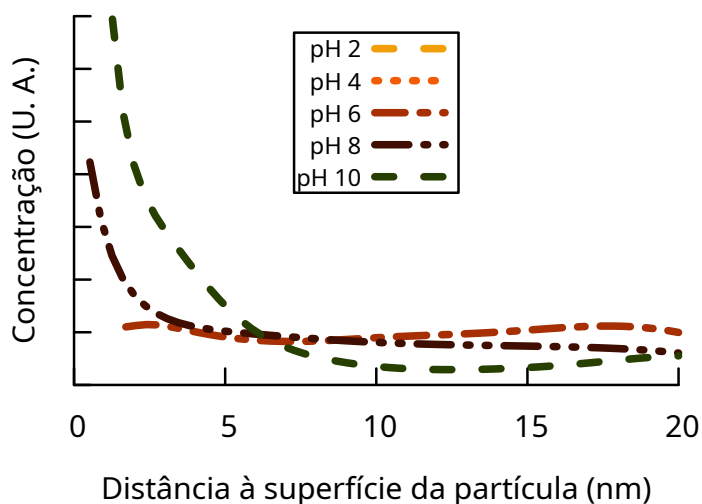


Figura 15 – Gráfico das concentrações dos íons de CrO_4^{2-} , no modelo 2, em cada distância radial para diferentes pH's. As linhas representam as suavizações dos pontos obtidos. Nos pH's 2 e 4 não há concentração suficiente do íon para as curvas serem visíveis.

A figura 15 mostra que, similarmente ao ocorrido no modelo 1, os íons de CrO_4^{2-} se concentram perto da superfície da nanopartícula em pH's mais altos. Novamente, nos pH's 2 e 4, não houve número suficiente de íons para se obter um perfil de concentração.

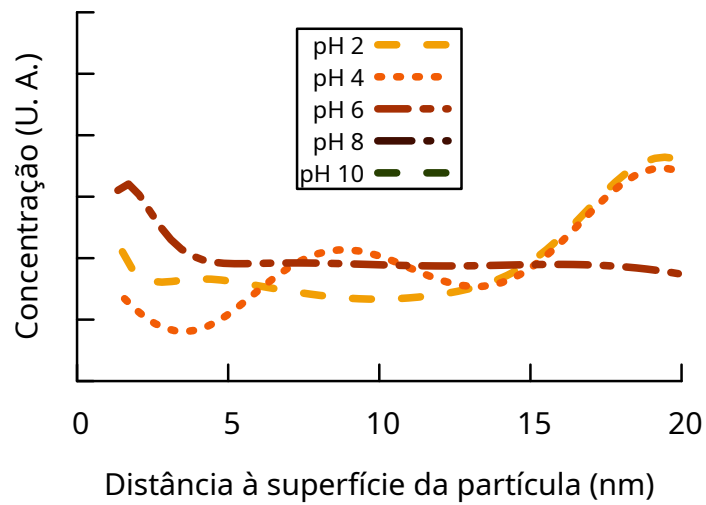


Figura 16 – Gráfico das concentrações dos íons de HCrO_4^- , no modelo 2, em cada distância radial para diferentes pH's. As linhas representam as suavizações dos pontos obtidos. Nos pH's 8 e 10 não há concentração suficiente do íon para as curvas serem visíveis.

Os íons de HCrO_4^- apresentaram comportamento compatível com a adsorção no pH 6 (melhor ilustrado na figura 17), assim como no modelo 1.

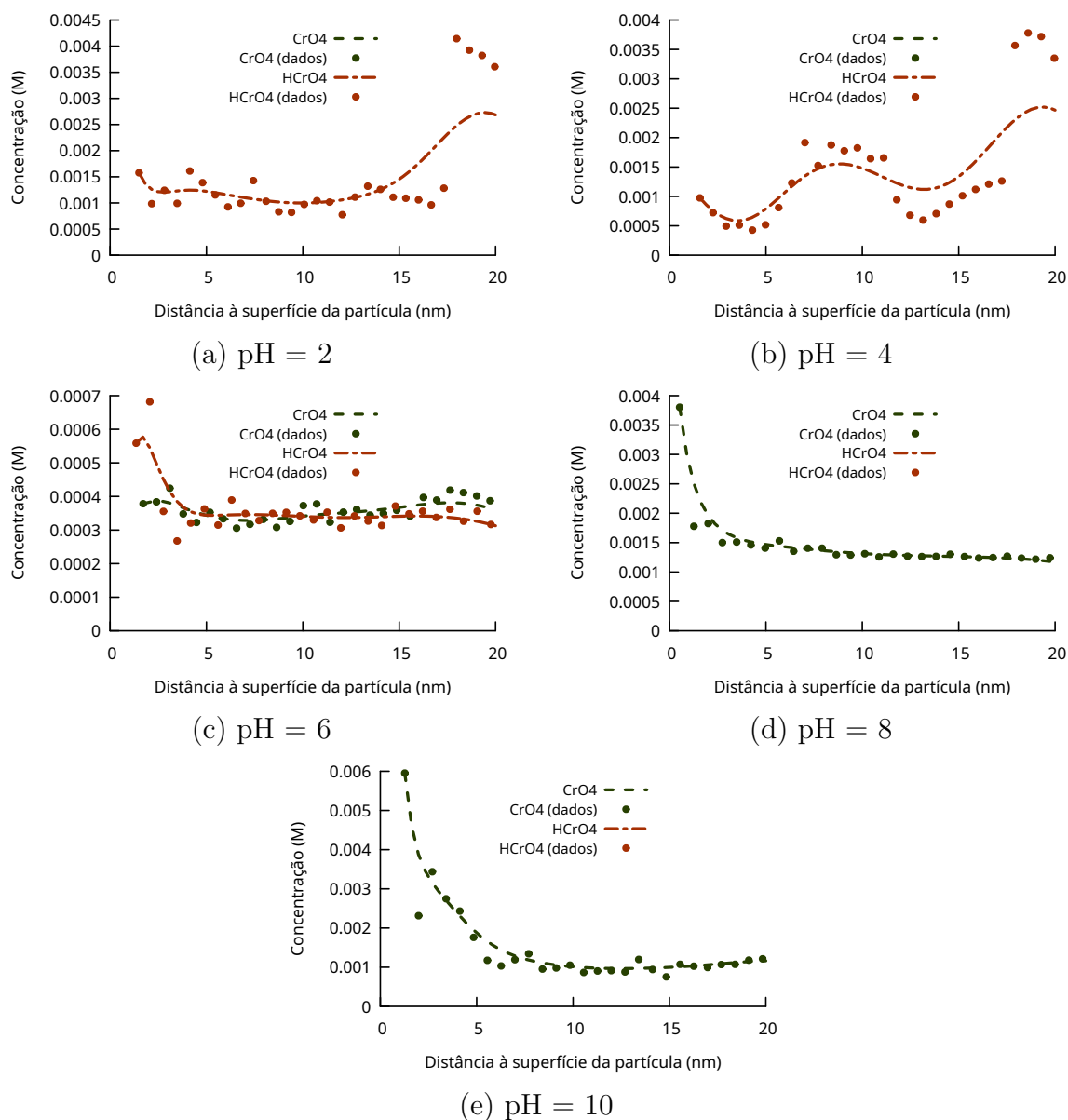


Figura 17 – Concentrações dos íons após a normalização do eixo y, para o caso MNA-S no modelo 2. As curvas mostram o comportamento dos íons de CrO_4^{2-} (em verde) e HCrO_4^- (em vermelho) para os pH's 2 (a), 4 (b), 6 (c), 8 (d) e 10 (e).

Pela figura 17 (c) (pH 6), vemos a adesão dos íons de HCrO_4^- à nanopartícula MNA-S, possivelmente gerando uma competição com o CrO_4^{2-} e diminuindo sua adsorção. Nos outros pH's não há concentração significativa do HCrO_4^- que evidencie uma competição. Novamente, percebemos acúmulos na borda do sistema nos pH's 2 e 4 (17(a) e (b)).

Neste sistema, a intensidade de adesão máxima está no pH 10.

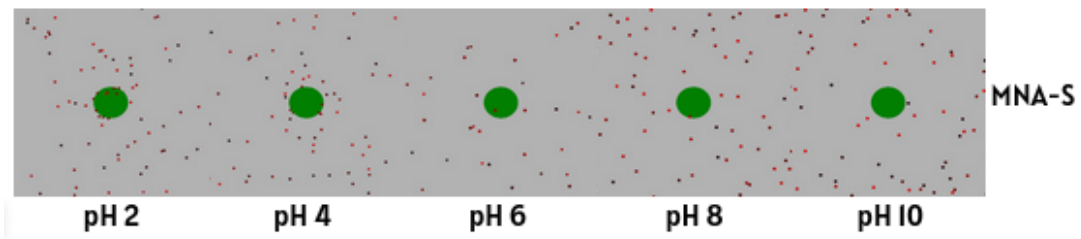


Figura 18 – Visualização do sistema MNA-S no modelo 2. Em verde, temos o nanoadsorvente (MNA-S) e em vermelho os íons de carga negativa.

A visualização 18 mostra aparente acúmulo de íons na borda no caso do pH 10, o que pode indicar repulsão,

4.3.2 Partícula MNA-L

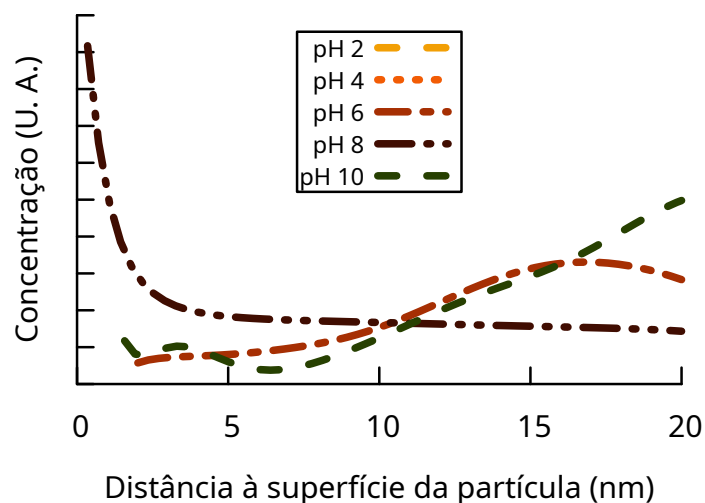


Figura 19 – Gráfico das concentrações dos íons de CrO_4^{2-} , no modelo 2, em cada distância radial para diferentes pH's. As linhas representam as suavizações dos pontos obtidos. Nos pH's 2 e 4 não há concentração suficiente do íon para as curvas serem visíveis.

A figura 19 evidencia a curva de adsorção do CrO_4^{2-} somente no pH 8, diferindo do comportamento na nanopartícula MNA-S. Também é vista uma curva crescente no pH 10, que pode ser indicativo de repulsão

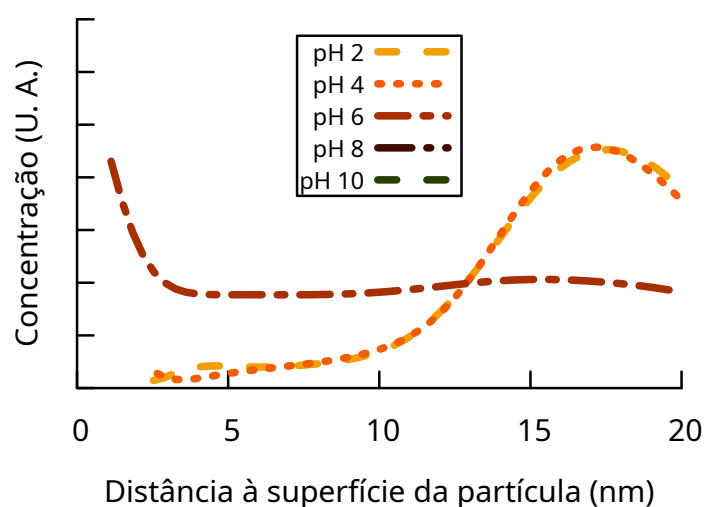


Figura 20 – Gráfico das concentrações dos íons de HCrO_4^- , no modelo 2, em cada distância radial para diferentes pH's. As linhas representam as suavizações dos pontos obtidos. Nos pH's 8 e 10 não há concentração suficiente do íon para as curvas serem visíveis.

O hidrogenocromato não mostra perfil de concentração compatível com a adsorção em geral, como visto na figura 20. A única exceção está, novamente, no pH 6, onde o comportamento é melhor observado na figura 21.

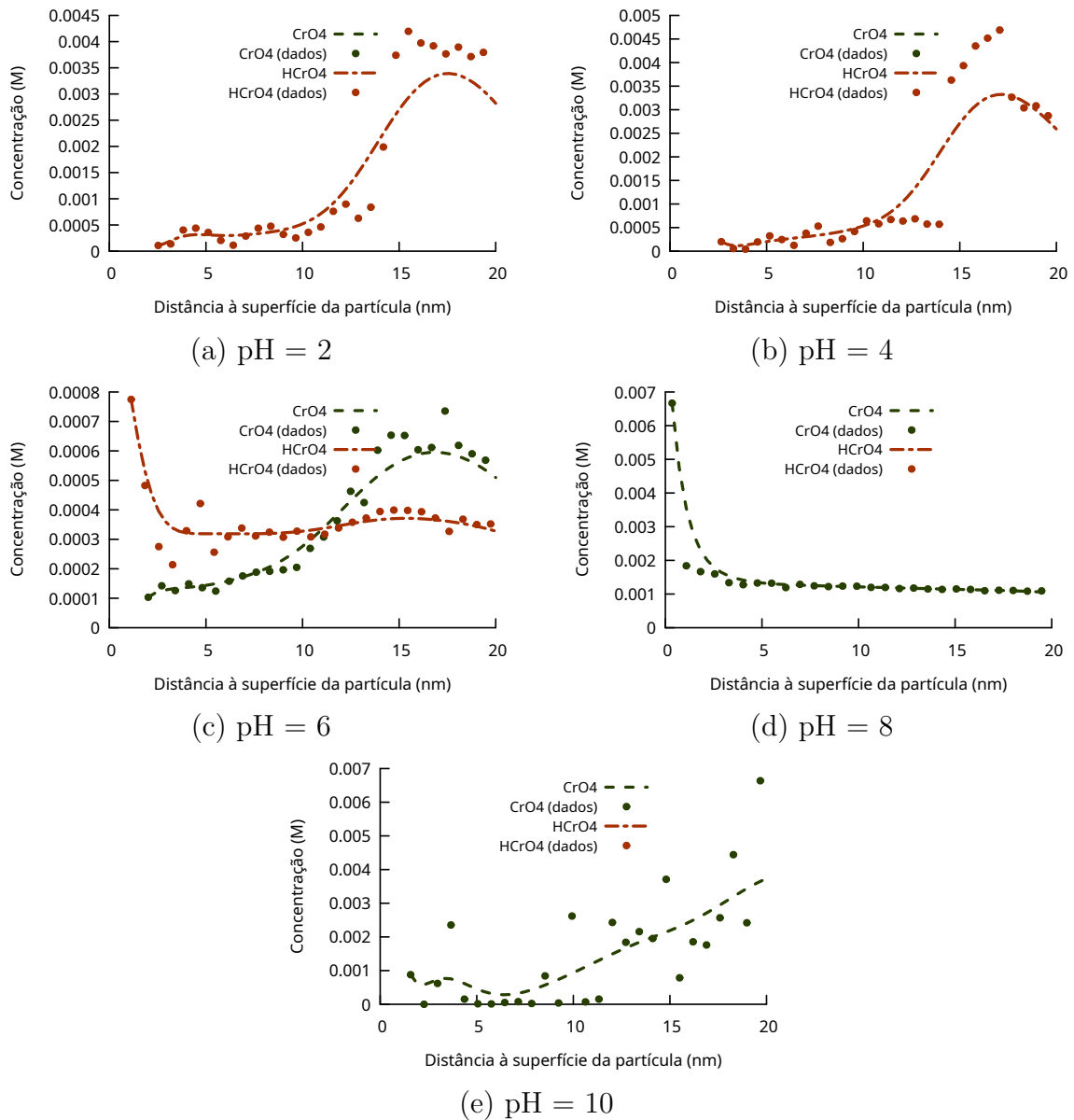


Figura 21 – Concentrações dos íons após a normalização do eixo y, para o caso MNA-L no modelo 2. As curvas mostram o comportamento dos íons de CrO_4^{2-} (em verde) e HCrO_4^- (em vermelho) para os pH's 2 (a), 4 (b), 6 (c), 8 (d) e 10 (e).

A figura 21 mostra perfis de concentração que divergem do comportamento prévio dos íons do sistema. O gráfico 21(c) mostra o hidrogenocromato sendo adsorvido ao invés do cromato, e o gráfico 21(e) mostra um perfil de concentração compatível com repulsão.

Nos pH's 2 e 4, vemos, novamente um acúmulo de íons na borda da caixa. Esse comportamento é teorizado ser consequência da limitação física do sistema, não uma reflexão de repulsão.

A intensidade de adesão máxima para este sistema está no pH 8, similar ao ocorrido no modelo 1.

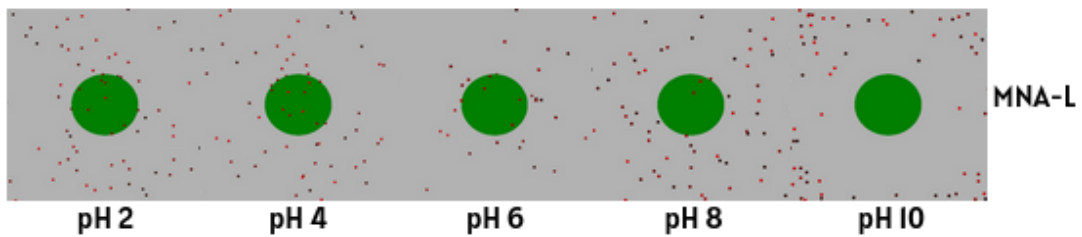


Figura 22 – Visualização do sistema MNA-L no modelo 2. Em verde, temos o nanoadsorvente (MNA-L) e em vermelho os íons de carga negativa.

A visualização do sistema (Figura 22) mostra uma distribuição homogênea nos pH's 2 e 4, reforçando a teoria do acúmulo de íons ser uma limitação física da simulação. No pH 10, é visível a presença de áreas vacantes em torno de MNA-L, evidenciando repulsão.

4.4 Modelo 3

O modelo 3 considera os raios hidratados R_{H3} (Tabela 2), sendo calculado considerando o raio seja a maior distância dividida por 2.

4.4.1 Partícula MNA-S

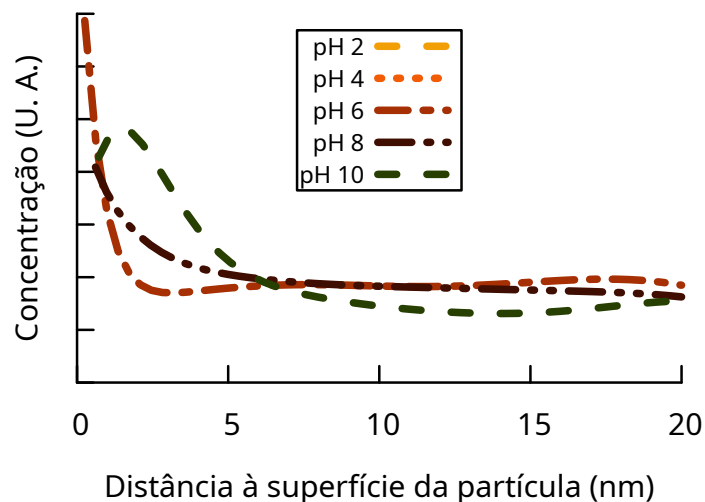


Figura 23 – Gráfico das concentrações dos íons de CrO_4^{2-} , no modelo 3, em cada distância radial para diferentes pH's. As linhas representam as suavizações dos pontos obtidos. Nos pH's 2 e 4 não há concentração suficiente do íon para as curvas serem visíveis.

A figura 23 mostra a presença curvas de adsorção em todos os pH's com concentração significativa do CrO_4^{2-} . Na curva do pH 10, é visto que a camada de adesão não

está na superfície da nanopartícula (ponto $x=0$).

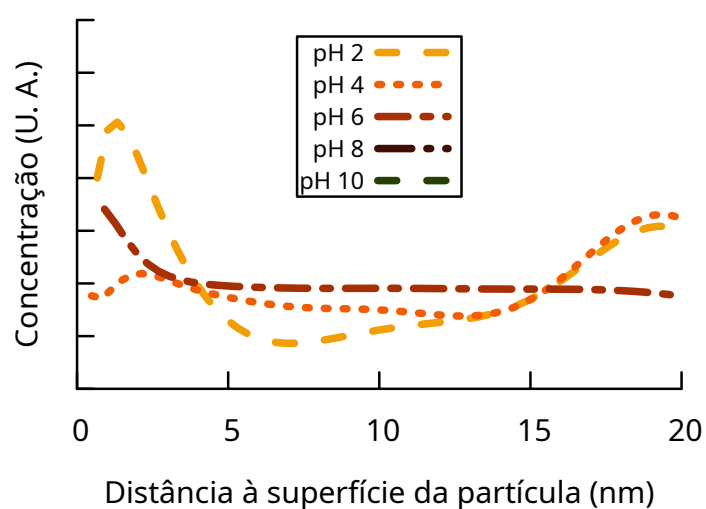


Figura 24 – Gráfico das concentrações dos íons de HCrO_4^- , no modelo 3, em cada distância radial para diferentes pH's. As linhas representam as suavizações dos pontos obtidos. Nos pH's 8 e 10 não há concentração suficiente do íon para as curvas serem visíveis.

A figura 24 mostra comportamento do hidrogenocromato compatível com o processo de adsorção no pH 2, e também no pH 6 (mais evidente na figura 25).

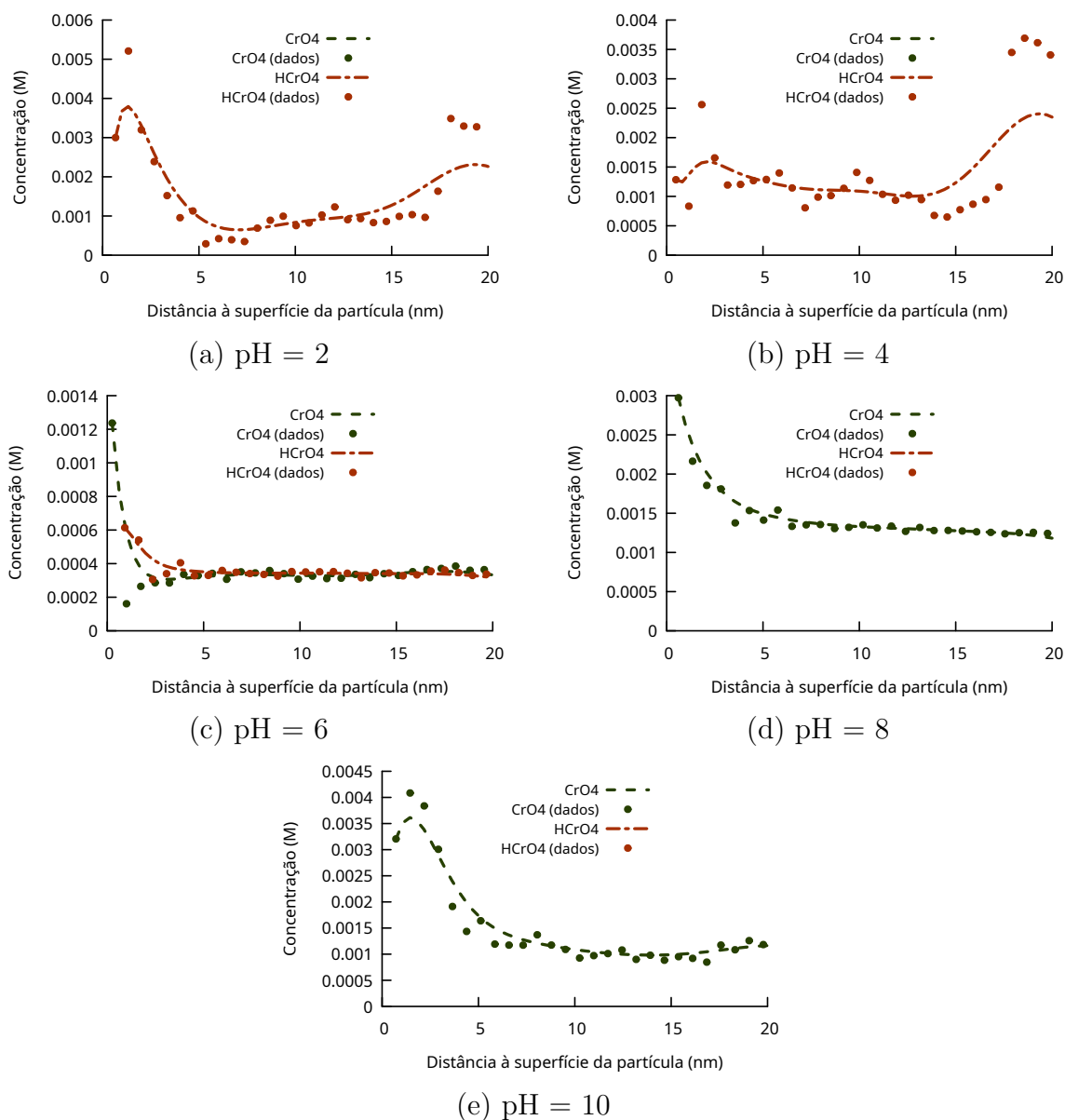


Figura 25 – Concentrações dos íons após a normalização do eixo y, para o caso MNA-S no modelo 3. As curvas mostram o comportamento dos íons de CrO_4^{2-} (em verde) e HCrO_4^- (em vermelho) para os pH's 2 (a), 4 (b), 6 (c), 8 (d) e 10 (e).

Para os pH's 6 (25(c)), 8(25(d)) e 10(25(d)), observa-se a adsorção do cromato. No pH 6, observa-se também adsorção do hidrogenocromato. A adsorção do hidrogenocromato também pode ser inferida no pH 2.

Neste sistema, vemos uma intensidade de adesão máxima no pH 2.

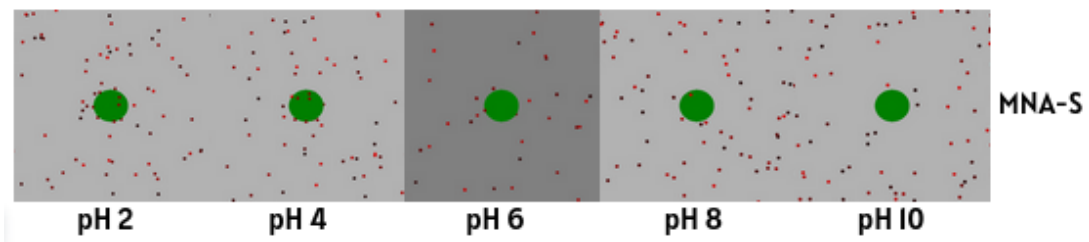


Figura 26 – Visualização do sistema MNA-S no modelo 3. Em verde, temos o nanoadsorvente (MNA-S) e em vermelho os íons de carga negativa.

Pela visualização (Figura 26) vemos novamente áreas vacantes no pH 10, e distribuições homogêneas nos pH's 2 e 4.

4.4.2 Partícula MNA-L

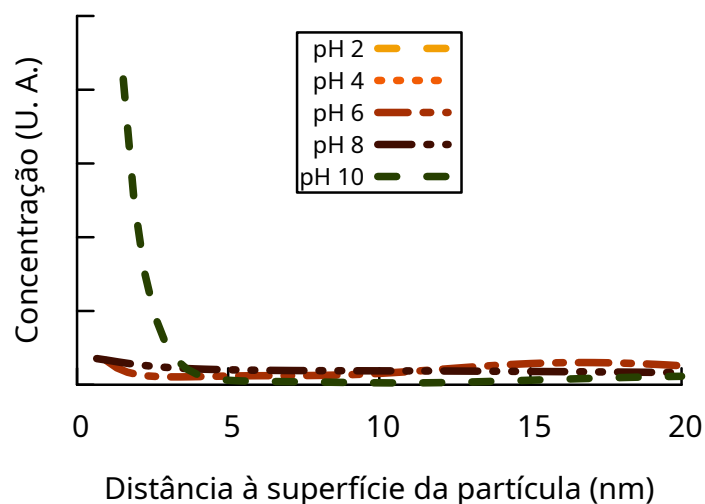


Figura 27 – Gráfico das concentrações dos íons de CrO_4^{2-} , no modelo 3, em cada distância radial para diferentes pH's. As linhas representam as suavizações dos pontos obtidos. Nos pH's 2 e 4 não há concentração suficiente do íon para as curvas serem visíveis.

A figura 19 evidencia a curva de adsorção do cromato no pH 10. Para uma melhor observação das concentrações, foi feita a figura 29.

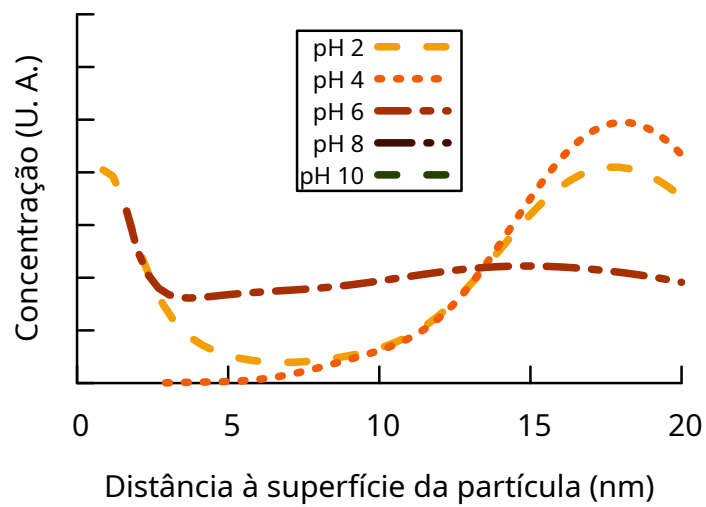


Figura 28 – Gráfico das concentrações dos íons de HCrO_4^- , no modelo 3, em cada distância radial para diferentes pH's. As linhas representam as suavizações dos pontos obtidos. Nos pH's 8 e 10 não há concentração suficiente do íon para as curvas serem visíveis.

Para o HCrO_4^{2-} , observam-se perfis de concentração similares aos presentes no caso da nanopartícula MNA-S. Na mudança do pH 2 para o 4, é evidenciado que a diminuição de concentração do íon ou a mudança na carga da partícula afetam a adesão em MNA-L.

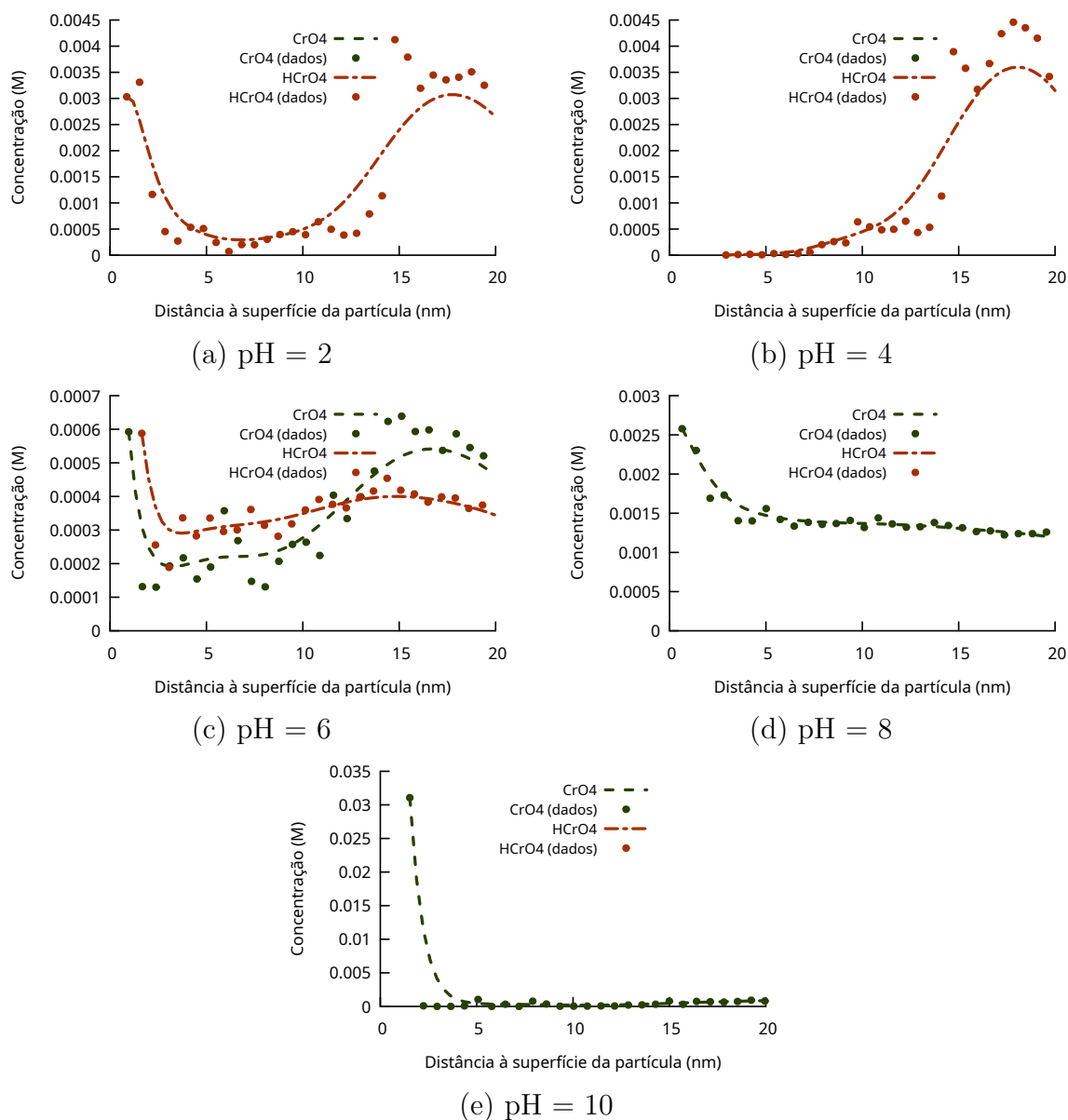


Figura 29 – Concentrações dos íons após a normalização do eixo y, para o caso MNA-L no modelo 3. As curvas mostram o comportamento do íons de CrO_4^{2-} (em verde) e HCrO_4^- (em vermelho) para os pH's 2 (a), 4 (b), 6 (c), 8 (d) e 10 (e).

A figura 29 mostra a mudança nos perfis de concentração ao longo da mudança de pH, onde o a curva de adsorção do cromato fica mais definida com o aumento do pH. No gráfico do pH 6 (29(c)), há indicações de repulsão entre os íons, assim como competição.

A concentração dos íons para cada pH é semelhante em ambos nanoadsorventes. Semelhante aos modelos 1 e 2, no pH 6 (29(c) e 25(c)) ambos íons estão formando uma camada de adsorção. No entanto, não é observada repulsão significativa em MNA-L no pH 10 como foi vista nos modelos 1 e 2.

Novamente, a intensidade máxima de adesão está no pH 2.

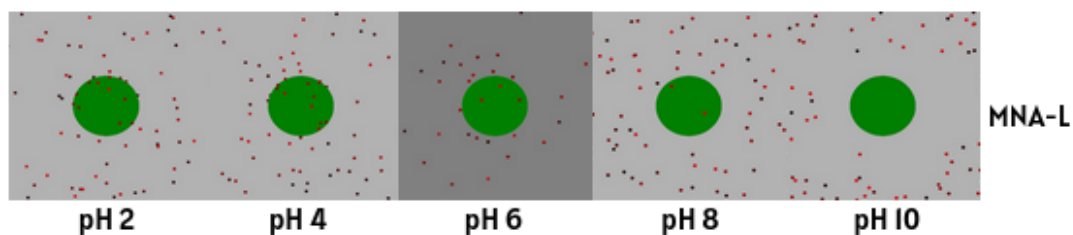


Figura 30 – Visualização do sistema MNA-L no modelo 3. Em verde, temos o nanoadsorvente (MNA-L) e em vermelho os íons de carga negativa.

A visualização do sistema (30) mostra comportamento de repulsão no pH 10 novamente.

4.5 Discussão

Em pH's mais baixos (2 e 4), foi observado um acúmulo de íons nas bordas da caixa de simulação, o que pode ser atribuído a limitações físicas do sistema, especificamente o espaço ocupado pela nanopartícula. Essa conclusão vem da observação de que, para esses pH's, é visto esse acúmulo tanto em MNA-S quanto em MNA-L, e o acúmulo em MNA-L seria maior já que esta partícula ocupa mais espaço. Assim, este comportamento não será levado em consideração ao discutirmos comportamentos de adesão e repulsão.

4.5.1 Tamanho das nanopartículas

A nanopartícula MNA-S (menor tamanho) mostrou uma adsorção mais consistente de CrO_4^{2-} em pH's mais altos, enquanto a MNA-L (maior tamanho) apresentou uma adsorção mais variável, com indícios de repulsão em pH 10. A competição entre CrO_4^{2-} e HCrO_4^- foi mais evidente na MNA-S, especialmente no pH 6.

4.5.2 Adesão e repulsão

Nos modelos 1 e 2, a adsorção de CrO_4^{2-} foi observada principalmente em pH's mais altos (6, 8 e 10) para a nanopartícula MNA-S. Para a MNA-L, a adsorção foi mais evidente no pH 8, com indícios de repulsão no pH 10. O HCrO_4^- apresentou adsorção significativa apenas no pH 6 para ambas as nanopartículas, e adsorção no pH somente no modelo 1, com a nanopartícula MNA-L. Nos outros pH's, a concentração do íon foi muito baixa para gerar curvas de adsorção visíveis. Nos pH's 10, foi observado um comportamento compatível com repulsão dos íons de CrO_4^{2-} em torno da nanopartícula MNA-L, com acúmulo de íons nas bordas do sistema.

No modelo 3, a adsorção de CrO_4^{2-} foi observada em todos os pH's com concentração significativa do íon, com uma camada de adsorção não diretamente na superfície da

nanopartícula no pH 10. Para o íon HCrO_4^- , além do pH 6, o HCrO_4^- também mostrou adsorção no pH 2, tanto em MNA-S quanto em MNA-L. A repulsão no pH 10 foi menos evidente em comparação com os modelos anteriores, mas ainda foi observada em algumas visualizações.

No trabalho experimental ((CAMPOS et al., 2019)), a adsorção máxima do Cr(VI) ocorre no pH 2.5, onde o HCrO_4^- é predominante. Ao juntar as modelagens computacionais com as evidências empíricas, observamos que o modelo 3 é o modelo mais aproximado do trabalho. Além de apresentar adesão do hidrogenocromato no pH 2, ele também apresenta maior intensidade de adesão nele. No entanto, há incongruência física ao se observar as figuras 25(d) e 29(d), já que não é vista repulsão esperada entre íons e nanoadsorventes. Essa repulsão é justificada pela inversão do sinal de carga, e é observada nos modelos 1 e 2.

No entanto, ao se observar as visualizações 26 e 26, para o pH 10, vemos indícios de repulsão por meio das áreas vacantes.

Conclusão

Este trabalho teve como objetivo principal investigar a adsorção de íons de cromato (CrO_4^{2-}) e hidrogenocromato (HCrO_4^-) em nanopartículas de óxido de ferro funcionalizadas (MNA-S e MNA-L), utilizando simulações computacionais para analisar o comportamento dos íons em diferentes valores de pH (2 a 10). Três modelos foram propostos, cada um considerando diferentes critérios para o cálculo dos raios hidratados dos íons, permitindo uma análise detalhada dos perfis de concentração e das interações entre os íons e as nanopartículas.

Os resultados mostraram que o comportamento dos íons varia significativamente em função do pH e do tamanho da nanopartícula. A nanopartícula MNA-S (menor tamanho) apresentou uma adsorção mais consistente de CrO_4^{2-} em pH's mais altos (6, 8 e 10), enquanto a MNA-L (maior tamanho) exibiu uma adsorção mais variável, com indícios de repulsão em pH 10. O íon HCrO_4^- mostrou adsorção significativa principalmente no pH 6, tanto para MNA-S quanto para MNA-L, com exceção do Modelo 3, onde também foi observada adsorção no pH 2.

O Modelo 3 foi o que mais se aproximou dos resultados experimentais reportados na literatura ((CAMPOS et al., 2019)), onde a adsorção máxima de Cr(VI) ocorre em pH 2.5, com predominância do íon HCrO_4^- . Esse modelo apresentou adsorção do HCrO_4^- no pH 2 e maior intensidade de adesão nesse pH, corroborando os dados experimentais. No entanto, algumas incongruências foram observadas, como a ausência de repulsão clara no pH 10 nos gráficos, embora as visualizações do sistema tenham indicado áreas vacantes, sugerindo repulsão.

Além disso, foi observado que, em pH's mais baixos (2 e 4), ocorreu um acúmulo de íons nas bordas da caixa de simulação, o que foi atribuído a limitações físicas do sistema, como o espaço ocupado pela nanopartícula. Esse comportamento foi mais evidente na nanopartícula MNA-L, que ocupa um volume maior, reforçando a hipótese de que o acúmulo de íons nas bordas não está relacionado a repulsão, mas sim a restrições espaciais.

Em resumo, os resultados obtidos destacam a importância do pH e do tamanho da nanopartícula no processo de adsorção de íons de cromo. O Modelo 3 mostrou-se o mais adequado para descrever o comportamento observado experimentalmente, especialmente no que diz respeito à adsorção do HCrO_4^- em pH's mais ácidos. No entanto, futuros estudos podem ser realizados para aprimorar a modelagem, especialmente no que diz respeito à repulsão em pH's mais altos, onde as interações eletrostáticas entre os íons e as nanopartículas carregadas negativamente desempenham um papel crucial.

Referências

- ALVARO, G.-C. et al. Chapter magnetic iron oxide colloids for environmental applications. InTechOpen, 2021. Citado na página 16.
- CAMPOS, A. F. C. et al. Core-shell bimagnetic nanoadsorbents for hexavalent chromium removal from aqueous solutions. *Journal of hazardous materials*, Elsevier, v. 362, p. 82–91, 2019. Citado 7 vezes nas páginas 5, 13, 21, 22, 24, 45 e 46.
- CARLOS, L. et al. Applications of magnetite nanoparticles for heavy metal removal from wastewater. *Waste water-treatment technologies and recent analytical developments*, InTech, v. 3, p. 64–73, 2013. Citado na página 13.
- CAROLIN, C. F. et al. A critical review on the sustainable approaches for the removal of toxic heavy metals from water systems. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 62, n. 22, p. 8575–8601, 2023. Citado na página 16.
- CHOUDRI, B. S. et al. Effects of pollution on freshwater organisms. *Water Environment Research*, Wiley Online Library, v. 89, n. 10, p. 1676–1703, 2017. Citado na página 16.
- FRAISSARD, J. P. *Physical adsorption: experiment, theory, and applications*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 1997. v. 491. Citado na página 15.
- FRENKEL, D.; SMIT, B. *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*. [S.l.]: Elsevier, 2023. Citado na página 18.
- HUNTER, R. J. *Foundations of colloidal science*. Nova York: Oxford University Press Inc., 1987. Citado na página 14.
- ISRAELACHVILI, J. *Intermolecular e surface forces*. Londres: Academic Press, 1992. Citado na página 14.
- IVANOV, A. O. et al. Magnetic properties of polydisperse ferrofluids: A critical comparison between experiment, theory, and computer simulation. *Physical Review E Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, APS, v. 75, n. 6, p. 061405, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 18.
- KAMPEN, N. V. *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*. [S.l.]: North-Holland Publishing Co, 1992. Citado na página 17.
- KRUSE, T.; SPANOUDAKI, A.; PELSTER, R. Monte carlo simulations of polydisperse ferrofluids: Cluster formation and field-dependent microstructure. *Physical Review B*, APS, v. 68, n. 5, p. 054208, 2003. Citado na página 17.
- LI, H. et al. Application of magnetic nanocomposites in water treatment: Core-shell Fe_3O_4 material for efficient adsorption of Cr(VI). *Water*, MDPI, v. 15, n. 15, p. 2827, 2023. Citado na página 13.
- MAHLER, J.; PERSSON, I. A study of the hydration of the alkali metal ions in aqueous solution. *Inorganic chemistry*, ACS Publications, v. 51, n. 1, p. 425–438, 2012. Citado na página 14.

- OWLAD, M. et al. Removal of hexavalent chromium-contaminated water and wastewater: a review. *Water, air, and soil pollution*, Springer, v. 200, p. 59–77, 2009. Citado na página 16.
- PAULA, F. et al. ph-dependent phase transitions in ferrofluids: A monte carlo simulation study using an extended dlvo model. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Elsevier, v. 658, p. 130578, 2023. Citado na página 18.
- QASEM, N. A.; MOHAMMED, R. H.; LAWAL, D. U. Removal of heavy metal ions from wastewater: A comprehensive and critical review. *Npj Clean Water*, Nature Publishing Group, v. 4, n. 1, p. 1–15, 2021. Citado na página 13.
- RAI, D.; EARY, L.; ZACHARA, J. M. Environmental chemistry of chromium. *Science of the total environment*, Elsevier, v. 86, n. 1-2, p. 15–23, 1989. Citado na página 16.
- ROSENSWEIG, R. E. *Ferrohydrodynamics*. Mineola, Nova York: Dover, 1997. Citado na página 14.
- RUSSEL, W. B. et al. *Colloidal dispersions*. [S.l.]: Cambridge university press, 1991. Citado na página 14.
- SALINAS, S. R. *Introdução à física estatística*. [S.l.]: Edusp, 1999. Citado na página 17.
- SCHERER, C.; NETO, A. M. F. Ferrofluids: properties and applications. *Brazilian journal of physics*, SciELO Brasil, v. 35, p. 718–727, 2005. Citado na página 14.
- SHCHUKIN, E. D. et al. *Colloid and surface chemistry*. [S.l.]: Elsevier, 2001. Citado na página 15.
- TANSEL, B. et al. Significance of hydrated radius and hydration shells on ionic permeability during nanofiltration in dead end and cross flow modes. *Separation and Purification Technology*, Elsevier, v. 51, n. 1, p. 40–47, 2006. Citado na página 14.
- THOMAS, F. W. J.; CRITTENDEN, B. *Adsorption technology and design*. [S.l.]: Butterworth-Heinemann, 1998. Citado na página 15.
- VASILAKAKI, M.; TROHIDOU, K. N. Surface effects on the magnetic behaviour of nanoparticles with core/shell morphology. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 41, n. 13, p. 134006, 2008. Citado na página 18.

Apêndices

APÊNDICE A – Parâmetros do sistema

Tabela 4 – Parâmetros do sistema.

Parâmetro	Valor
Box:	
Lado da caixa (m)	43.5E-9
Temperatura(K)	300
Número de partículas	1
Diâmetro da partícula	1
Carga da partícula	1
Ions:	
Íon 1	CrO_4^{2-}
Concentração (M)	3
Diâmetro do íon 1	2
Carga do íon 1 (e)	-2
Íon 2	HCrO_4^-
Concentração (M)	4
Diâmetro do íon 2	2
Carga do íon 2	-1

APÊNDICE B – Parâmetros da simulação

Tabela 5 – Parâmetros da simulação.

Parâmetro	Valor
Máximo de passos	1000000
Energia de checagem	50000
Energia Mínima	10000
α	0,5