

Síntese, caracterização e aplicação de um híbrido ferromagnético na remoção do corante violeta de metila

Catusa De Marco, Fabricio Ferrarini, Luis R. Bonetto, Larissa N. Carli, Marcelo Giovanela

Universidade de Caxias do Sul, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Núcleo de Pesquisas em Geoquímica, Caxias do Sul – RS, Brasil

E-mail: mgiovan1@ucs.br

Resumo

Este trabalho teve por objetivo principal avaliar a capacidade adsorvente de um híbrido à base de haloisita nanotubular (HNT) e nanopartículas ferromagnéticas de Fe_3O_4 na remoção do corante catiônico violeta de metila (VM) em meio aquoso. Inicialmente, o híbrido HNT- Fe_3O_4 foi sintetizado através do método de precipitação química. Em seguida, o mesmo foi caracterizado por meio das técnicas de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X (DRX). Após agitação mecânica constante, a capacidade de adsorção foi igualmente investigada, utilizando-se a técnica de espectroscopia de absorção molecular na região do visível. Os parâmetros experimentais como massa de adsorvente, tempo de contato e concentração inicial do corante foram previamente otimizados. Com relação ao equilíbrio do processo, a isoterma de Langmuir foi a que melhor se ajustou aos resultados experimentais a 25°C, sendo que a adsorção do VM pelo híbrido apresentou um valor de K_L e de q_m iguais a 0,0376 L mg^{-1} e 20,72 mg g^{-1} , respectivamente. O modelo cinético de pseudossegunda ordem, por outro lado, foi o que melhor descreveu a velocidade do processo de adsorção em questão.

Palavras-chave: Híbrido HNT- Fe_3O_4 . Violeta de metila. Adsorção.

Área temática: Tecnologias Ambientais

Synthesis, characterization and application of a ferromagnetic hybrid in the removal of methyl violet dye

Abstract

The aim of the present work was to evaluate the adsorption capacity of the HNT- Fe_3O_4 hybrid in the removal of cationic dye methyl violet (MV) present in aqueous medium. Firstly, the hybrid was synthesized by chemical precipitation method. Subsequently, the hybrid was characterized by means of Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). After mechanical stirring, the adsorption capacity was likewise investigated, by molecular absorption spectroscopy in the visible region. The experimental parameters such as adsorbent mass, contact time and initial concentration of dye were previously optimized. The preliminary results suggest that the adsorption process at 25°C follows the Langmuir isotherm, being K_L and q_m values equal to 0,0376 L mg^{-1} and 20,72 mg g^{-1} , respectively. The pseudo-second-order kinetic model was the one which best described the rate-controlling step.

Keywords: Hybrid HNT- Fe_3O_4 . Methyl Violet. Adsorption.

Theme Area: Environmental Technologies

1 Introdução

Sem dúvida, o futuro do planeta Terra e de sua biodiversidade é uma das maiores preocupações de pesquisadores em todo o mundo. De acordo com Gupta e Suhas (2009), o rápido desenvolvimento tecnológico ocorrido nas últimas décadas ocasionou grandes problemas ambientais, principalmente quanto à poluição dos recursos hídricos. Forgacs et al. (2004) explicam que os corantes consistem em uma das principais classes de poluentes responsáveis pelo desequilíbrio nos ecossistemas aquáticos, uma vez que sua complexa estrutura molecular lhes proporciona certo grau de estabilidade, tornando difícil sua remoção ou tratamento.

Segundo Guaratini e Zanoni (2000), as indústrias têxteis são responsáveis pela produção de grande quantidade de efluentes orgânicos com forte coloração. Yang et al. (2008) ainda abordam que além desses rejeitos, existem aqueles relativos às fibras utilizadas nesse setor industrial, como o algodão, que é a mais utilizada no mundo, sendo também o substrato que requer mais água em seu processamento. Allègre et al. (2006) relatam que o tingimento de apenas 1 kg de algodão com corantes reativos demanda de 70 a 150 L de água, aproximadamente 600 g de cloreto de sódio e uma quantidade de corante que pode variar de 30 a 60 g.

O desenvolvimento de novas tecnologias para o tratamento de efluentes tem sido alvo de grande interesse nos últimos anos, devido ao aumento da conscientização acerca da preservação ambiental, além da rigidez da legislação específica. As principais técnicas apresentadas na literatura para tratamento de águas de rejeito envolvem principalmente processos de coagulação e floculação, uso de membranas especiais, degradação química, eletroquímica e fotoquímica, biodegradação, adsorção, entre outros (GUARATINI; ZANONI, 2000).

De acordo com Bujdák (2006), novas investigações podem ser direcionadas para a otimização dos tratamentos de rejeitos têxteis através de novas tecnologias à base de argilas, incluindo nanomateriais híbridos. Neste contexto, os adsorventes com propriedades magnéticas vêm ganhando bastante atenção por parte de vários pesquisadores (Rocher et al., 2008; Gupta et al., 2011), devido a sua habilidade no tratamento de efluentes pela aplicação de um campo magnético externo, além de constituírem uma alternativa de menor custo associado e de possível reutilização. Alguns estudos, como os realizados por Pan et al. (2011) e Xie et al. (2011), descrevem métodos de preparação e de uso de nanomateriais magnéticos à base de HNT. Além disso, Duan et al. (2012) afirmam que combinando as propriedades adsorventes da HNT com as propriedades magnéticas da magnetita, pode-se produzir adsorventes promissores, abrindo novas perspectivas para o tratamento de rejeitos no setor têxtil.

No presente estudo, a capacidade adsorvente de um híbrido à base de HNT e nanopartículas ferromagnéticas de Fe_3O_4 foi avaliada com relação à eficiência na remoção do corante catiônico VM em meio aquoso. O equilíbrio de adsorção foi igualmente investigado, a fim de se determinar a cinética envolvida no processo, bem como a isoterma para o sistema em questão.

2 Materiais e métodos

2.1 Materiais

O corante VM 2B ($\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{Cl}$, *Color Index* 42535) foi adquirido da Vetec – Química Fina. A HNT e os sais de ferro ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) foram adquiridos da Sigma-Aldrich. Os reagentes químicos são de grau analítico e foram utilizados sem prévia

purificação. Todas as soluções aquosas foram preparadas com água deionizada (resistividade de 18,2 MΩ.cm), obtida a partir de um sistema Direct-Q 3 UV da Millipore.

2.2 Preparação do híbrido ferromagnético

O híbrido HNT-Fe₃O₄ foi preparado da seguinte forma: inicialmente, 6,25 g de HNT foram adicionados a 500 mL de uma solução aquosa contendo 7,275 g de FeCl₃.6H₂O e 3,75 g de FeSO₄.7H₂O. Em seguida, a suspensão foi refluxada durante 3 h em um banho de glicerina a 120 °C, sob atmosfera inerte de N₂. Posteriormente, a mistura foi resfriada até 50 °C e, em seguida, sob agitação magnética vigorosa, foi adicionada, gota a gota, uma solução de NaOH 4,0 mol L⁻¹ até pH entre 9,0-10,0. A mistura foi então envelhecida nessa mesma temperatura durante 2,5 h, também sob atmosfera inerte de N₂. Ao término desse procedimento, a mistura foi filtrada e lavada com água deionizada várias vezes. O material obtido foi seco em estufa a 60 °C durante 24 h.

2.3 Caracterização do híbrido HNT-Fe₃O₄

As fases cristalinas da HNT e do híbrido HNT-Fe₃O₄ foram caracterizadas por difração de raios X (DRX). As análises foram realizadas em difratômetro de raios X Shimadzu XRD-6000 à temperatura ambiente e no modo de reflexão (CuKα, 1,5405 Å), nos ângulos de 2 a 80° e com passo de 0,05°.

Os espectros de IV da HNT e do híbrido HNT-Fe₃O₄ foram registrados em um espectrofotômetro NICOLET iS10 com uma resolução nominal de 4 cm⁻¹ e dentro da faixa espectral compreendida entre 4000 e 400 cm⁻¹. A pastilha utilizada na análise foi preparada na proporção de 5 mg de amostra para 95 mg de KBr (grau espectroscópico).

A morfologia da HNT e do híbrido HNT-Fe₃O₄ foi avaliada por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras, antes de serem analisadas, foram recobertas com uma fina camada de ouro, durante 2,5 min. As imagens foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura Shimadzu SSX-550, operando com um feixe de elétrons de 10 kV.

2.4 Experimentos de adsorção

Foram analisados os efeitos da concentração e do volume do corante, do tempo de contato e da massa do adsorvente (híbrido HNT-Fe₃O₄) na adsorção.

O procedimento experimental de adsorção foi otimizado da seguinte maneira: 0,15 g de híbrido e 25 mL de solução aquosa de VM foram colocados em erlenmeyers. Estes foram submetidos a uma rotação de 200 rpm em um agitador mecânico a 25 °C. Após a adsorção, as amostras foram expostas a um campo magnético, por meio da aproximação de um ímã de 4000 G, a fim de separar o híbrido HNT- Fe₃O₄ da solução de VM.

As concentrações da solução inicial de VM e do sobrenadante foram determinadas por espectroscopia de absorção molecular na região do visível, utilizando o comprimento de onda de absorção máxima do VM, que é de 582 nm. As leituras foram realizadas em um espectrofotômetro Thermo Scientific EVOLUTION 60.

A eficiência de remoção (%), a quantidade de VM adsorvido pelo híbrido no instante t (q_t , mg g⁻¹) e no estado de equilíbrio (q_e , mg g⁻¹) foram calculadas por meio das Equações 1, 2 e 3, respectivamente:

$$\% \text{ remoção} = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \cdot 100 \quad (1)$$

$$q_t = \frac{(C_o - C_t)}{m} \cdot V \quad (2)$$

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)}{m} \cdot V \quad (3)$$

onde C_o , C_t e C_e são as concentrações inicial, no tempo t e de equilíbrio de VM (mg L^{-1}), respectivamente; m é a massa do híbrido HNT- Fe_3O_4 (g), V é o volume da solução de VM (L), q_e e q_t representam a capacidade de adsorção do híbrido (mg g^{-1}) no estado de equilíbrio e no instante t (min).

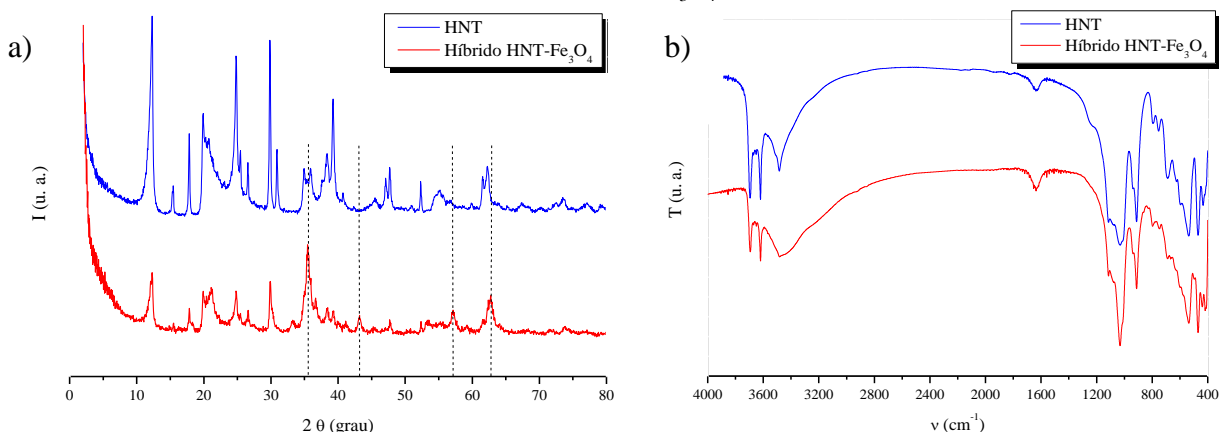
3 Resultados e discussão

3.1 Caracterização

Os difratogramas de raios X da HNT e do híbrido HNT- Fe_3O_4 são mostrados na Fig. 1a. Os picos de difração em $12,29^\circ$, $19,78^\circ$ e $24,99^\circ$ podem ser indexados aos nanotubos de haloisita (DUAN et al., 2012), enquanto os novos picos de difração em $35,45^\circ$, $43,20^\circ$, $57,15^\circ$ e $62,75^\circ$, destacados no mesmo difratograma, são característicos do Fe_3O_4 (XIE et al., 2011). Esses resultados indicam que as nanopartículas de magnetita estão sobre a superfície da HNT.

A Fig. 1b exibe o espectro de FTIR da HNT e do híbrido HNT- Fe_3O_4 , onde as bandas características da HNT aparecem em 3696 e 3619 cm^{-1} , que se referem à vibração de alongamento do grupo hidroxila presente na superfície da HNT. As bandas próximas a 1000 cm^{-1} foram atribuídas aos grupos Si-O presentes na HNT. As deformações dos grupos Si-O-Si, Al-O-Si e O-H das hidroxilas internas exibiram bandas em $469,5$, 537 e 912 cm^{-1} , respectivamente (XIE et al., 2011). As bandas mencionadas acima apareceram no espectro do HNT- Fe_3O_4 . A banda alargada em 3482 cm^{-1} se deve às vibrações de alongamento do grupo -OH do óxido de ferro. A banda de Al-O-Si da HNT em 536 cm^{-1} e a banda característica do Fe_3O_4 por volta de 580 cm^{-1} podem estar sobrepostas no espectro do híbrido HNT- Fe_3O_4 .

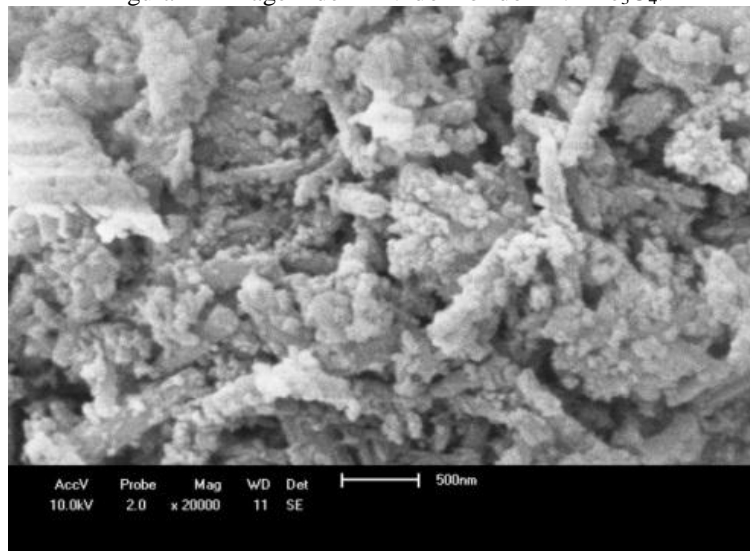
Figura 1 – (a) Difratograma de raios X da HNT e do híbrido HNT- Fe_3O_4 ; (b) espectro de FT-IR da HNT e do híbrido HNT- Fe_3O_4 .



A imagem de MEV do híbrido HNT- Fe_3O_4 está apresentada na Fig. 2, na qual pode ser visualizada a superfície dos nanotubos de HNT recoberta por partículas de Fe_3O_4 . Além

disso, os nanotubos têm as extremidades abertas, permitindo que a adsorção do corante também ocorra na superfície interna dos mesmos (DUAN et al., 2012).

Figura 2 – Imagem de MEV do híbrido HNT-Fe₃O₄.



3.2 Adsorção do corante

3.2.1 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção descreve a taxa de VM (adsorvato) adsorvida pelo adsorvente (híbrido). De acordo com Liu et al. (2011), para se identificar o mecanismo, o potencial de taxa e o controle das etapas envolvidas no processo de adsorção, dois modelos cinéticos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem podem ser adotados. A equação de pseudoprimeira ordem pode ser expressa por meio da Equação 4:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (4)$$

onde q_e e q_t representam a capacidade de adsorção do VM (mg g^{-1}) no estado de equilíbrio e no instante t (min), respectivamente; e k_1 é a constante de pseudoprimeira ordem (min^{-1}). Os parâmetros k_1 e q_e podem ser determinados a partir da inclinação e da intersecção das retas de $\log(q_e - q_t)$ em função de t . Os valores calculados estão apresentados na Tabela 1.

Os valores do coeficiente de determinação (R^2) do modelo de pseudoprimeira ordem variaram de 0,3951–0,8946, para concentrações iniciais de VM iguais a 60, 90, 120 e 150 mg L^{-1} . Além disso, os valores experimentais de $q_{e,exp}$ (mg g^{-1}) divergem dos valores calculados $q_{e,cal}$ (mg g^{-1}), conforme pode ser observado na Tabela 1. Isso indica que a adsorção do VM pelo híbrido não segue o modelo de cinética de pseudoprimeira ordem, ou seja, não é um fenômeno de difusão controlada.

O modelo de cinética de pseudossegunda ordem, por sua vez, pode ser expresso pela Equação 5:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5)$$

onde k_2 é a constante de pseudossegunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$). Os valores de q_e e k_2 podem ser obtidos a partir da inclinação e da intersecção de t/q_t em função de t . O valor de R^2 das parcelas lineares em diferentes concentrações é superior a 0,998, o que sugere que a adsorção de VM pelo híbrido segue esse modelo cinético. Além disso, os dados calculados ($q_{e,cal}$) são consistentes com os dados experimentais ($q_{e,exp}$), conforme pode ser observado na Tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros cinéticos para adsorção do VM pelo híbrido.

Modelo cinético	Concentração do corante (mg L^{-1})			
	60	90	120	150
$q_{e, exp} (\text{mg g}^{-1})$	7,76	10,18	12,04	15,41
Pseudoprimeira ordem				
$q_{e, cal} (\text{mg g}^{-1})$	0,64	4,52	4,63	3,51
$k_1 (\text{min}^{-1})$	0,0097	0,0675	0,0371	0,0219
R^2	0,3951	0,8946	0,8922	0,6659
Pseudossegunda ordem				
$q_{e, cal} (\text{mg g}^{-1})$	7,75	10,57	13,08	15,71
$k_2 (\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1})$	0,1180	0,0360	0,0115	0,0123
R^2	0,9999	0,9999	0,9987	0,9992

3.2.2 Isotermas de adsorção

O modelo de isoterma e o mecanismo de adsorção são fundamentais na descrição da interação que ocorre entre o adsorvente e o adsorvato. Os dados de equilíbrio foram analisados utilizando-se os modelos de Freundlich e de Langmuir.

A equação empírica de Freundlich é aplicável à adsorção em superfícies heterogêneas, onde a interação entre as moléculas adsorvidas não é limitada à formação de uma monocamada. A constante de Freundlich (k_F) está relacionada com a capacidade de adsorção do adsorvente: quanto maior o seu valor, maior será a afinidade pelo adsorvato. O parâmetro empírico $1/n$ está relacionado com a intensidade de adsorção, o qual varia com a heterogeneidade do material. Quando os valores de $1/n$ estão no intervalo de 0,1 a 1,0, o processo de adsorção é favorável (LIU et al., 2011). A forma linearizada da equação de Freundlich é expressa de acordo com a Equação 6:

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (6)$$

onde q_e é a quantidade de VM adsorvida por unidade de massa do híbrido no equilíbrio (mg g^{-1}), C_e representa a concentração de VM no equilíbrio (mg L^{-1}), k_F é a constante isotérmica de Freundlich (L g^{-1}) e $1/n$ é um parâmetro empírico adimensional.

A constante de Freundlich e o parâmetro $1/n$ foram calculados a partir da inclinação e da intersecção da reta, obtidas através da Equação 6, sendo apresentados na Tabela 2. O valor 0,409 para $1/n$ a 25 °C é menor do que 1,0, sugerindo que as condições de adsorção são favoráveis. O valor de R^2 maior que 0,93 mostra que os dados experimentais também são corroborados pelo modelo de Freundlich.

O modelo de Langmuir baseia-se no pressuposto de adsorção em monocamada em um adsorvente estruturalmente homogêneo, onde todos os sítios de sorção são idênticos e

energeticamente equivalentes (SUZUKI, 1990). A forma linear da equação de Langmuir pode ser expressa de acordo com a Equação 7:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m k_L} \quad (7)$$

onde C_e representa a concentração de VM no equilíbrio (mg L^{-1}), q_e é a quantidade de VM adsorvida por unidade de massa pelo híbrido no equilíbrio (mg g^{-1}), q_m é a capacidade de adsorção máxima teórica que corresponde a uma cobertura monocamada (mg g^{-1}) e k_L é a constante isotérmica de Langmuir (L mg^{-1}). Os valores de k_L e q_m foram calculados a partir do gráfico de C_e/q_e em função de C_e .

Com a finalidade de verificar se o processo de adsorção é favorável ou não, a constante adimensional R_L (fator de separação) foi definida. Diz-se que a adsorção é um processo irreversível quando R_L é 0; favorável, quando R_L está entre 0 e 1,0; linear, quando R_L é igual a 1,0, e desfavorável quando R_L é superior a 1,0 (DUAN et al., 2012). O fator de separação R_L pode ser definido com base na Equação 8:

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_o} \quad (8)$$

onde k_L é a constante de Langmuir (L mg^{-1}) e C_o é a concentração inicial de VM (mg L^{-1}).

Os dados experimentais concordam melhor com o modelo de Langmuir, apresentando um valor de R^2 maior do que 0,94, (Tabela 2). A capacidade de adsorção máxima da monocamada do híbrido foi de $20,72 \text{ mg g}^{-1}$. O valor calculado de R_L situa-se entre 0,129–0,307, confirmando que o processo de adsorção é favorável. Estes resultados revelam que adsorção ocorre em monocamada, ou seja, o híbrido apresenta uma estrutura homogênea, onde todos os sítios de sorção são idênticos e energeticamente equivalentes.

Tabela 2 – Constantes das isotermas de adsorção do VM pelo híbrido.

Modelo isotérmico		Temperatura (°C)
Freundlich	$k_F (\text{L g}^{-1})$	2,645
	$1/n$	0,409
	R^2	0,9359
Langmuir	$q_{max} (\text{mg g}^{-1})$	20,72
	$k_L (\text{L mg}^{-1})$	0,0376
	R_L	0,129–0,307
	R^2	0,9425

4 Conclusões

No presente estudo, o híbrido HNT- Fe_3O_4 foi preparado pelo método de precipitação química, sendo utilizado como adsorvente para remoção do corante VM em solução aquosa. O adsorvente apresentou elevada capacidade de adsorção para o corante catiônico VM,

removendo cerca de 80%, além de ser facilmente separado da solução aquosa, por meio da aplicação de um campo magnético externo. A isoterma de adsorção a 25 °C se ajusta melhor ao modelo de Langmuir, enquanto que os dados cinéticos obedecem ao modelo de pseudosegunda ordem. Portanto, os resultados preliminares obtidos neste trabalho mostram que o material em questão pode ser utilizado como um adsorvente eficaz para remoção do corante catiônico VM.

5 Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES pelo apoio financeiro.

Referências

ALLÈGRE, C et al. Treatment and reuse of reactive dyeing effluents. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, v. 269, n. 1-2, p.15-34, fev. 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738805004709>>. Acesso em: 21 ago. 2013.

DUAN, Jingmin et al. Halloysite nanotube-Fe₃O₄ composite for removal of methyl violet from aqueous solutions. **Desalination**, Amsterdam, v. 293, p. 46-52, 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916412001233>>. Acesso em: 24 ago. 2013.

FORGACS, Esther; CSERHÁTI, Tibor; OROS, Gyula. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. **Environment International**, Elmsford, v. 30, n. 7, p. 953-971, set. 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412004000340>>. Acesso em: 21 ago. 2013.

GUPTA, V K; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. **Journal of Environmental Management**, Londres, v. 90, n. 8, p.2313-2342, jun. 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479708003290>>. Acesso em: 21 ago. 2013.

LIU, Ruichao et al. Adsorption of methyl violet from aqueous solution by halloysite nanotubes. **Desalination**, Amsterdam, v. 268, n. 1-3, p. 111-116, 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916410007216>>. Acesso em: 24 ago. 2013.

SUZUKI, Motoyuki, **Adsorption engineering**. Tokyo: Kodansha; 1990. ix, 295 p.

XIE, Yanfang et al. Magnetic halloysite nanotubes/iron oxide composites for the adsorption of dyes. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 168, n. 2, p. 959-963, 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894711001999>>. Acesso em: 24 ago. 2013.