



AVALIAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA SINTETIZADAS POR MICRO-ONDAS E BANHO TÉRMICO NA REMOÇÃO DO CORANTE REATIVO LARANJA 16

H. Holland¹; M. Yamaura²; M. O. Damasceno³

1- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN - SP) – USP/SP
Av. Professor Lineu Prestes, 2242 – CEP: 05508-000 - São Paulo – SP – Brasil

Telefone: (11) 3133-9346 - Email: h.holland@ipen.br

2- idem ao 1. - Email: myamaura@ipen.br

3- idem ao 1. - Email: marcos956@bol.com.br

RESUMO

O tratamento de efluentes provenientes de indústrias têxteis tem chamado atenção devido ao grande número de corantes despejados no ambiente. Estes corantes possuem grupos químicos reativos e de difícil degradação. Devido à suas baixas concentrações, seu tratamento torna-se custoso e a eficiência não é satisfatória. Nanopartículas magnéticas, como a magnetita, tem sido empregadas na remoção de corantes em baixas concentrações como alternativa aos métodos tradicionais sobretudo pela alta eficiência em baixas concentrações, facilidade de aplicação e baixo custo financeiro. Neste trabalho, nanopartículas de magnetita foram sintetizadas a partir de Fe^{2+} e tratadas termicamente via banho-maria e irradiação de micro-ondas. Estudou-se a remoção do corante reativo laranja 16. Investigaram-se os efeitos da dose, do pH, do tempo de contato e modelos cinéticos. Os ensaios de adsorção mostraram que a cinética da reação da magnetita com o corante é rápida e é descrita pelo modelo de pseudo segunda ordem.

PALAVRAS-CHAVE: nanopartículas; magnetita; irradiação de micro-ondas; modelos cinéticos; reativo laranja 16.

ABSTRACT

The treatment of effluents from textile industries has drawn attention due to the large number of dyes discarded into the environment. These dyes have chemical reactive groups and they are difficult to degrade. Due to their low concentrations, the treatment becomes costly and the efficiency is not satisfactory. Magnetic nanoparticles, such as magnetite, have been used in the removal of coloring substances in low concentrations as an alternative to traditional methods mainly by the high efficiency at low concentrations, ease of application and low cost. In this work, magnetite nanoparticles were synthesized from Fe^{2+} and heat treated via water bath and microwave irradiation. Removal of the orange reactive dye 16 was studied. Effects of dose, pH and contact time and kinetic models were investigated. The adsorption experiments showed that the reaction kinetics of magnetite with the dye is rapid and is described by the pseudo-second order.



1. INTRODUÇÃO

No setor industrial, uma alta consumidora de água e fonte produtora de rejeitos é a indústria têxtil, principalmente pelo processamento químico durante o acabamento têxtil. Estes efluentes industriais tem uma composição muito complexa e heterogênea, contendo ambos os compostos inorgânicos e orgânicos em diferentes quantidades. Para o seu tratamento antes do descarte no sistema de esgoto ou para a reciclagem em processos tecnológicos, muitos métodos diferentes, tais como adsorção, troca iônica, osmose inversa, oxidação química, precipitação, coagulação-floculação, etc., tem sido aplicados. Muitos destes procedimentos são muitas vezes complicados e demorados, geram rejeitos sólidos ou outros resíduos tóxicos e podem ser ineficazes ou caros para sistemas com soluções diluídas (Suteu, 2009). Entre esses procedimentos, a adsorção se destaca por causa de sua numerosas vantagens como facilidade de aplicação e baixo custo de implementação.

Nanopartículas magnéticas com tamanho e forma controlados são de grande interesse para a ciência fundamental e aplicações tecnológica devido a suas propriedades química, física e, especialmente, magnéticas (Heuser, 2007). Entre as nanopartículas magnéticas, as ferritas, das quais se destaca a magnetita – Fe_3O_4 , constituem um grupo de materiais de alta permeabilidade e magnetização de saturação (Cullity, 1972). Abaixo de um diâmetro crítico ao qual as partículas passam a possuir monodomínios magnéticos, nanopartículas de magnetita exibem a propriedade superparamagnética, caracterizada pela magnetização espontânea na presença de campo magnético.

Uma forma de obter o controle sobre o tamanho de nanopartículas é a utilização de irradiação de micro-ondas durante a etapa de

aquecimento. Do ponto de vista químico, as micro-ondas dão maior precisão e controle sobre o aquecimento. Além disso, o aquecimento é seletivo, a dispersão de calor na amostra é volumétrica, o que melhora a qualidade e as propriedades do material, e ocorre supressão de subprodutos (Tu, 2000).

No presente trabalho, nanopartículas de magnetita foram sintetizadas pelo método da precipitação em meio alcalino a partir de íons Fe^{2+} como precursor da reação e foi avaliado dois métodos de tratamento térmico, via banho-maria e via irradiação de micro-ondas em forno doméstico convencional. Estudou-se a aplicação do material sintetizado na remoção do corante reativo laranja 16. Investigaram-se os efeitos da dose, do pH, do tempo de contato, e estudaram-se os modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem na cinética da reação.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiais e Equipamentos

Todos os reagentes químicos usados foram de grau analítico da Merck, Vetec e Aldrich. Os equipamentos utilizados foram um pHmetro Metrohn Herison mod E512, um dispersor de soluções, uma chapa de aquecimento IKA, um forno micro-ondas Consul, mod. Facilite, uma mesa agitadora Quimis e um espectrofotômetro da Micronal, mod. B582.

2.2 Síntese da Magnetita

Amostras de 1,81 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidas em 100 mL de água destilada. A solução contendo os íons Fe^{2+} foi levada ao dispersor sob alta rotação. Um volume de 5 mL NaOH $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$ foi lentamente adicionado na taxa de 250 μL a cada 30 s, até a solução atingir pH 11. Após a estabilização do pH, o sistema foi colocado sob aquecimento para completar a reação de formação da magnetita via banho

térmico à 98 °C durante 30 minutos (magnetita BM) e via irradiação de micro-ondas à 280 W, 2,45 GHz durante 10 minutos (magnetita MO). O precipitado foi lavado com água destilada e etanol p.a. e o precipitado foi lavado à capela para secagem à temperatura ambiente durante 24 h.

2.3 Corante Reativo Laranja 16

O corante reativo laranja 16 (RL16) - $C_{20}H_{17}N_3Na_2O_{11}S_3$ - possui massa molar 617,54 $g \cdot mol^{-1}$ e comprimento de onda de máxima absorção em 494 nm. Em sua estrutura química, Figura 1, possui dois grupos sulfonatos os quais têm cargas negativas em solução aquosa (Won, 2006).

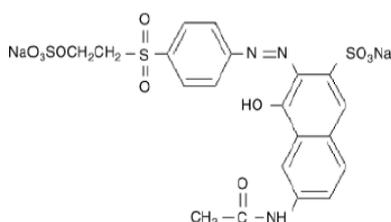


Figura 1 – Estrutura química do RL16

Traçou-se uma curva de calibração no intervalo de concentração de 1 a 70 $mg \cdot L^{-1}$ (Figura 2) e o coeficiente de correlação linear da curva encontrada foi 0,999.



Figura 2 – Corante reativo laranja 16 em várias concentrações. Reagente com pureza 50%.

2.4 Ensaios de Adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados em batelada (*batch*) e efetuados no mínimo em duplicata, à temperatura ambiente ($25^{\circ}C \pm 2^{\circ}C$) e pH 2. A quantidade de adsorvente utilizada foi fixada em 5 $g \cdot L^{-1}$ e a etapa de contato foi realizada sob 360 rpm com 3 mL de solução de

corante por amostra. O pH das soluções foi ajustado com HCl e NaOH diluídos. Após o contato do corante com o adsorvente, o sistema foi colocado sobre um ímã para separação sólido-líquido por atração magnética da magnetita e o sobrenadante transferido e analisado no espectrofotômetro.

A quantidade de corante adsorvida pela magnetita foi avaliada pela equação 1a, onde q é a quantidade adsorvida ($mg \cdot g^{-1}$), C_0 e C_f são as concentrações no início e no final ($mg \cdot L^{-1}$), m e a massa de adsorvente (g) e V é o volume de corante (L). A eficiência da reação foi calculada pela equação 1b, onde C_0 e C_f são as concentrações inicial e final.

$$q = \frac{(C_0 - C_f)}{m} \times V \quad (1a)$$

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \times 100 \quad (1b)$$

2.5 Modelos Cinéticos

Para caracterizar o mecanismo de adsorção do RL16 nas nanopartículas de magnetita e compreender a dinâmica do processo em termos da ordem da reação, os modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem foram aplicados aos dados de cinética.

O modelo de pseudo primeira ordem é descrito pela equação 2 (equação linear):

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

onde: q_{eq} e q_t ($mg \cdot g^{-1}$) são as quantidades de adsorbato removidas no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente, e k_1 (min^{-1}) é a constante de primeira ordem. O valor de q_{eq} é extrapolado (q_{extra}) da curva de quantidade adsorvida e tempo de agitação.

O modelo de pseudo segunda ordem é expresso pela equação 3 (equação linear):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{eq}^2} + \frac{t}{q_{eq}} \quad (3)$$

onde: k_2 ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) é a constante de segunda ordem. Este modelo presume que a etapa limitante da adsorção é a adsorção química envolvendo forças de valência ou covalente entre o adsorvente e o adsorbato.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Nanopartículas de Magnetita

As nanopartículas de magnetita foram obtidas na forma de um pó preto cristalino que na presença de um campo magnético apresentaram magnetização instantânea e ao se retirar o campo perderam totalmente esta magnetização. Ambas as amostras sintetizadas via irradiação de micro-ondas e via banho térmico apresentaram as mesmas características (Figura 3). O tamanho médio das partículas para ambos os processos de aquecimento foi de aproximadamente 20 nm e a magnetita (Fe_3O_4) foi a fase predominante encontrada. Trabalhos do Holland e Yamaura (2010, 2011) descreveram caracterizações detalhadas da estrutura das nanopartículas de magnetita.



Figura 3 – Nanopartículas de magnetita sob ação de campo magnético

3.2 Efeito do pH

Observou-se que altas quantidades de corante são removidas em pH ácido tanto para a

magnetita sintetizada via banho térmico (BM) quanto para micro-ondas (MO), atingindo valores próximos de 90% (Figura 4). À medida que o pH aumenta, a quantidade de corante removida decresce rapidamente e atinge valores muito baixos. Este fenômeno está relacionado, sobretudo pelas cargas na superfície da magnetita. Em valores baixos de pH, a magnetita adquire resultante de carga positiva a qual que se torna negativa com o aumento do pH. Como o RL16 apresenta sítios negativos em meio aquoso, ele fica mais suscetível a ligar-se à magnetita quando esta possuir excesso de cargas positivas disponíveis para ligação (Won, 2009).

3.3 Efeito da Dose

Para valores de dose da ordem de 1 mg, observou-se uma pequena, porém não desprezível porcentagem removida de 35 %. Valores de dose de 1,7 a 5 g.L^{-1} apresentaram maiores quantidades de remoção, próximas à 90 %. Com o aumento da dose, a quantidade de corante removida passou a ser reduzida provavelmente pela ausência de ligações disponíveis devido às interações entre as próprias partículas de magnetita. Comparativamente, a magnetita sintetizada via banho térmico (BM) apresentou resultados superiores à magnetita aquecida via micro-ondas (MO) em doses maiores que 5 g.L^{-1} , Figura 5.

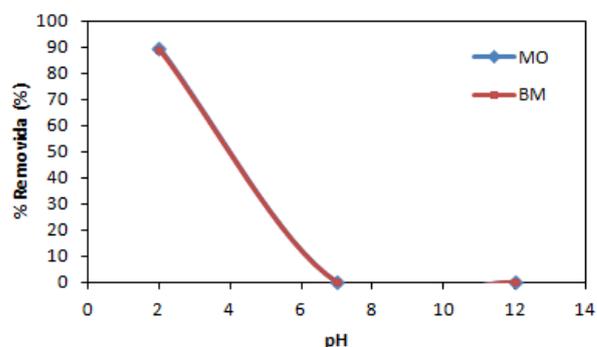


Figura 4 – Efeito do pH na adsorção do corante RL16 nas magnetitas BM e MO. Dose: 5 g.L^{-1} de magnetita em 3 mL de RL16 de 30 mg.L^{-1} . Agitação de 30 min.

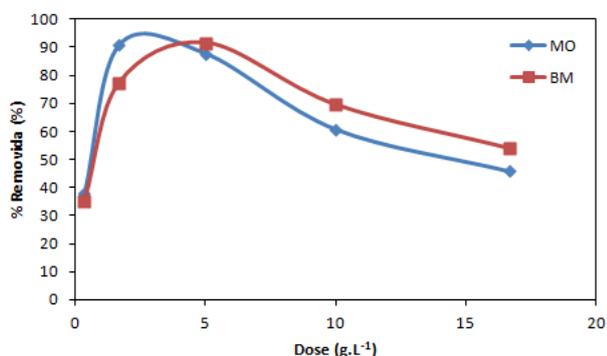


Figura 5 - Efeito da dose de adsorvente na adsorção do RL16. Concentração de 30 mg.L⁻¹ em pH 2 e agitação de 30 min.

3.4 Efeito do Tempo de Contato

O intervalo de tempo de agitação de 5 min a 120 min foi considerado para avaliar a cinética do processo de adsorção de RL16 nas BM e MO. Apesar das oscilações observadas entre 90% e 98% na adsorção de RL16, pode-se considerar que o sistema atingiu o equilíbrio termodinâmico em todo o intervalo de tempo considerado. A cinética do fenômeno de adsorção na magnetita é rápida sendo um fator altamente favorável para o processo de tratamento de águas contaminadas com RL16. Posteriormente, tempos menores que 5 min e outras concentrações de RL16 serão avaliados a fim de complementar o estudo de cinética.

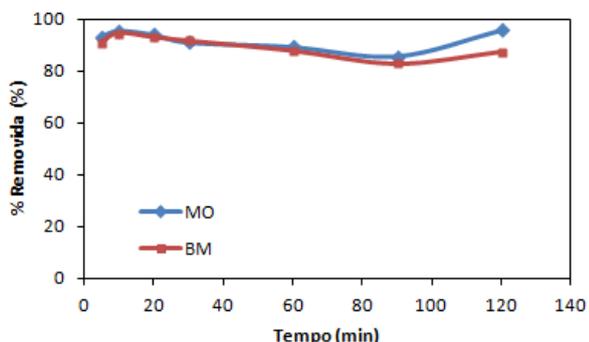


Figura 6 – Efeito do tempo de agitação na adsorção do RL16. Dose: 5 g.L⁻¹ de magnetita em 3 mL de RL16 de 30 mg.L⁻¹ em pH 2.

3.7 Modelos Cinéticos

A cinética da Figura 6 foi avaliada quanto aos modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem apresentados nas Figuras 7 e 8, respectivamente. Os valores de q_{extra} calculados com q_{eq} obtidos experimentalmente foram apresentados na Tabela 1.

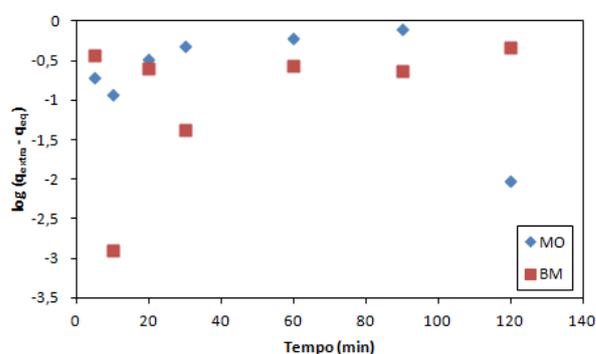


Figura 7 – Curvas do modelo cinético de pseudo primeira ordem (equação linear).

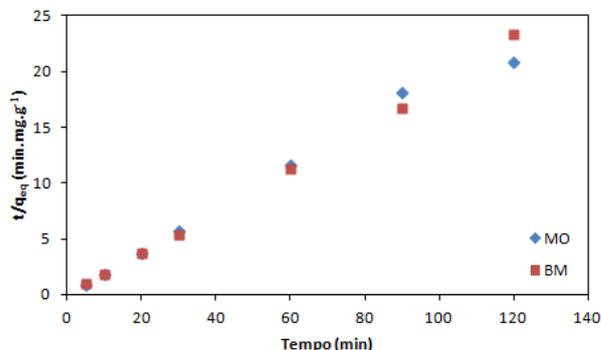


Figura 8 – Curvas do modelo cinético de pseudo segunda ordem (equação linear).

Tabela 1. Parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem e segunda ordem.

Pseudo primeira ordem				
	R^2	q_{extra} (mg.g ⁻¹)	q_{eq} (mg.g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)
BM	0,225	5,61	0,036	0,014
MO	0,145	5,76	0,375	0,022
Pseudo segunda ordem				
	R^2	q_{extra} (mg.g ⁻¹)	q_{eq} (mg.g ⁻¹)	k_2 (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)
BM	0,999	5,61	5,18	0,179
MO	0,989	5,76	5,47	0,163



O modelo de pseudo segunda ordem melhor descreveu a cinética do processo de adsorção segundo os valores de R^2 muito próximos de 1 e aos valores de q_{eq} próximos ao valor extrapolado. O modelo presume que a etapa limitante da adsorção depende da ligação do adsorbato ao adsorvente no equilíbrio.

4. CONCLUSÃO

As magnetitas preparadas por aquecimento térmico em banho-maria ou em forno micro-ondas apresentaram as mesmas propriedades de adsorção do RL16.

A magnetita é um efetivo adsorvente de RL16 de meio ácido (pH 2) com uma remoção de 90% e cinética rápida de maneira que apresenta grande potencial de aplicação em processos de tratamento de efluentes têxteis.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores são gratos pelo suporte financeiro fornecido pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

6. REFERÊNCIA

SUTEU, D.; ZAHARIA, C.; BILBA, D.; MURESAN, R.; POPESCU, A.; MURESAN, A. Decolorization waste waters from the textile industry - physical methods, chemical methods. *Ind. Text.*, v. 60, p. 254-263, 2009.

HEUSER, J. A.; SPENDEL, W. U.; PISARENKO, A. N. Formation of surface magnetite nanoparticles from iron-exchange zeolite using microwave radiation. *J. Mater. Sci.*, v. 42, p. 9057-9062, 2007.

CULLITY, B. D. *Elements of X-ray Diffraction*, Nova York: Addison-Wesley Publishing Co., 1972.

TU, W.; LIU, H. Continuous synthesis of colloidal metal nanoclusters by microwave

irradiation. *Chem. Mater.* v.12, p.564-567, 2000.

WON, S. W.; CHOI, S. B.; YUN, Y. S. Performance and mechanism in binding of Reactive Orange 16 to various types of sludge. *Biochem. Eng. J.*, v.28, p.208-214, 2006.

CALVETE, T.; LIMA, E.; CARDOSO, N.; VAGHETTI, J. C. P.; DIAS, S. L. P.; PAVAN, F. A. APPLICATION of carbon adsorbents prepared from Brazilian-pine fruit shell for the removal of reactive orange 16 from aqueous solution: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *J. Environ. Manage.*, v.91, p.1695-1706, 2010.

HOLLAND, H.; YAMAURA, M. Comportamento magnético de nanopartículas de magnetita sintetizadas por micro-ondas. *2010 Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CbeCiMat*, Campos do Jordão, SP, 2010.

HOLLAND, H.; YAMAURA, M. Evaluation of magnetite nanoparticles as molybdenum ions adsorbent. *International Nuclear Atlantic Conference – INAC*, Belo Horizonte, MG, 2011.

WON, S. W.; YUN, H. J.; YUN, Y. Effect of pH on the binding mechanisms in biosorption of Reactive Orange 16 by *Corynebacterium glutamicum*. *J. Colloid and Interf. Sci.* v. 331, p. 83-89, 2009.

WANG, L.; LI, J.; WANG, Y.; ZHAO, L.; JIANGA, Q. Adsorption capability for Congo red on nanocrystalline MFe_2O_4 (M=Mn, Fe, Co, Ni) spinel ferrites. *Chem. Eng. J.*, v. 181-182, p. 72-79, 2012.