

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE UM MATERIAL NANOESTRUTURADO MAGNÉTICO, PARA ADSORÇÃO DE RESÍDUOS DE CORANTES EM MEIO LÍQUIDO

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A NANOSTRUCTURED MAGNETIC MATERIAL, FOR ADSORPTION OF DYE RESIDUES IN LIQUID MEDIUM

Ellen Oliveira de Assis Alencar¹
Ana Cláudia Vaz de Araújo²

RESUMO

A região do agreste de Pernambuco tem se desenvolvido com o crescimento da indústria têxtil local, esse crescimento trouxe consigo a poluição de alguns rios da região. Uma das etapas do processo de fabricação de tecidos é o tingimento, que utiliza corantes sintéticos, com alta estabilidade e resistência à degradação. No processo de lavagem dos tecidos o excesso de corantes se desprende das fibras e geram efluentes contaminados. Em virtude disso muitos estudos têm sido desenvolvidos visando novas metodologias eficientes para a descontaminação desses efluentes. A adsorção tem sido amplamente empregada no tratamento de efluentes têxteis com a utilização de nanomateriais magnéticos que funcionam como adsorventes de corantes têxteis e são facilmente removidos do meio, através da aplicação de um campo magnético externo. Nesse trabalho foram sintetizadas nanopartículas magnéticas (NPs) de óxido de ferro com tamanho médio de cristalito entre 30 e 35 nm. Essas NPs foram utilizadas como adsorventes de resíduos do corante *Reactive Black 5* (RB5) em meio aquoso. As eficiências de descoloração e de remoção do RB5 pelas NPs, ficaram em torno de 100% e 40%, respectivamente. A cinética de adsorção ajustou-se melhor ao método de Pseudo Segunda Ordem com coeficiente de correlação $R^2 = 0,95$. Para as isotermas de adsorção os modelos de Langmuir e Freundlich foram ajustados aos resultados obtidos de forma satisfatória.

Palavras-chave: adsorção; nanopartículas magnéticas; efluentes industriais; corantes têxteis.

ABSTRACT

Pernambuco's agreste region has developed with the growth of the local textile industry, this growth has brought with it the pollution of some rivers in the region. One of the steps in the fabric manufacturing process is dyeing, which uses synthetic dyes with high stability and resistance to degradation. In the fabric washing process, excess dye is released from the fibers and generates contaminated effluents. As a result, many studies have been developed aiming at new efficient methodologies for the decontamination of these effluents. Adsorption has been widely used in the treatment of textile effluents with the use of magnetic nanomaterials that work as adsorbents for textile dyes and are easily removed from the medium, through the application of an external magnetic field. In this work, iron oxide magnetic nanoparticles (NPs) with average crystallite size between 30 and 35 nm were synthesized. These NPs were used as adsorbents for Reactive Black 5 (RB5) dye residues in aqueous medium. The decolorization

¹Bacharelada em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal Rural de Pernambuco – Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho, 2022.

²Doutora em Química – Universidade Federal Rural de Pernambuco – Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho, 2016.

and removal efficiencies of RB5 by the NPs were around 100% and 40%, respectively. The adsorption kinetics was better adjusted to the Pseudo Second Order method with correlation coefficient $R^2 = 0,95$. For the adsorption isotherms, the Langmuir and Freundlich models were satisfactorily adjusted to the results obtained.

Keywords: adsorption; magnetic nanoparticles; industrial effluents; textile dyes.

INTRODUÇÃO

O setor têxtil é caracterizado pelo enorme consumo de recursos naturais e insumos, devido à sua alta demanda e crescimento exponencial. Segundo dados da UNIDO (*United Nations Industrial Development Organization*) em 2020 a China se destacou como maior produtor têxtil mundial apresentando uma arrecadação de mais de U\$80 bilhões, e o Brasil ocupa o décimo lugar desse mesmo *raking*, com mais de U\$3 bilhões.

O “polo têxtil” do agreste Pernambucano se desenvolveu economicamente com a sedimentação de várias empresas do ramo têxtil. Em contrapartida, a contaminação dos rios da localidade aumentou de forma significativa. Cerca de 40% dos efluentes líquidos são despejados no esgoto público, 38% nos canais e 18% diretamente no Rio Ipojuca (AMARAL e SILVA *et al.*, 2012). Na fabricação de tecidos, os processos de tingimento e lavagem geram grandes volumes de efluentes contaminados por resíduos de corantes (COMETTI *et al.*, 2016). Os corantes utilizados na indústria têxtil apresentam alta estabilidade e resistência à água e ao suor do corpo, sendo assim, são menos suscetíveis à biodegradação (THEMIS *et al.*, 2008).

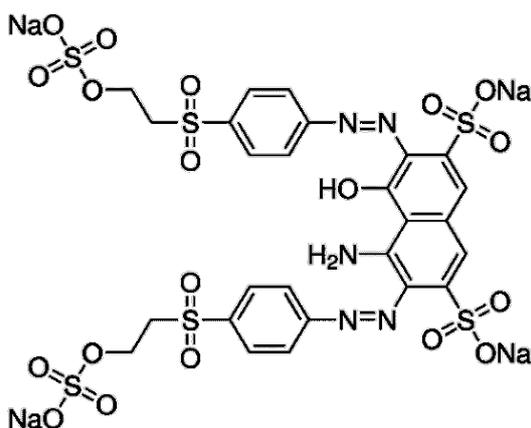
No processo de tingimento dos tecidos, os corantes em meio aquoso são reduzidos quimicamente para se tornarem solúveis, e deveriam ser regenerados após a fixação na fibra celulósica. Nesse processo cerca de 5 a 20% dos corantes são perdidos durante a lavagem (PASCHOAL, TREMILIOSE-FILHO, 2005). Isso ocorre pelo fato desses processos apresentarem caráter reversível, ou seja, as moléculas de corante presentes no banho são transferidas para a fibra, e

então desprendidas destas voltando para o banho, que podem resultar em efluentes com quantidades significativas de corantes solúveis residuais (REVELLO, 2002). Esses processos são os principais responsáveis por grande parte da contaminação dos rios na região do agreste de Pernambuco.

Atualmente há uma grande variedade de métodos físicos, químicos e biológicos para o tratamento de águas residuárias, como os processos de precipitação, degradação química, eletroquímica (NETO *et al.*, 2011), fotoquímica (HACHEM *et al.*, 2001), biodegradação, floculação e adsorção (ORLANDI *et al.*, 2017). A técnica de adsorção é caracterizada por sua eficiência no tratamento de águas e efluentes e pode ser empregada como meio de fracionamento de fluidos que são difíceis de separar por outros métodos (CLARK, 2010). A adsorção é um processo físico-químico que envolve uma fase líquida ou gasosa, adsorvato, e uma fase sólida, adsorvente, em que o adsorvato pode ser transferido para a superfície do adsorvente. Forças atrativas do tipo Van der Waals, pontes de hidrogênio e interações dipolo-dipolo podem influenciar na eficiência da adsorção (BRUCH, COLE, ZAREMB, 1997; ANDIA, 2009). Quanto maior for a superfície de contato disponível do adsorvente, mais eficiente será o processo de adsorção (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Dentre os corantes utilizados na indústria têxtil, podemos destacar o corante *Reactive Black 5* (RB5), também conhecido como *Remazol Black B*. Este é amplamente utilizado por apresentar estabilidade e facilidade no tingimento dos tecidos, sendo um dos principais corantes para o tingimento do algodão. O RB5 é considerado tóxico, cancerígeno e

mutagênico, e mesmo em concentrações baixas (27,5 mg.L⁻¹) traz consequências indesejadas aos organismos vivos (GOTTLIEB *et al.*, 2003). Apresenta caráter aniônico, sistemas aromáticos e fórmula molecular C₂₆H₂₁N₅Na₄O₁₉S₆, na Figura 1 é apresentada a estrutura química do corante RB5.

Figura 1 – Estrutura molecular do RB5.



Por apresentar alta estabilidade química, o RB5 é considerado de difícil degradação (VANDEVIVERE *et al.*, 1998).

Dentro da perspectiva do processo de adsorção podem ser avaliados modelos cinéticos e termodinâmicos para entender as interações e efeitos de um dado processo. A cinética de adsorção descreve a velocidade de remoção do soluto, ou velocidade de adsorção, a depender das características físicas e químicas do adsorvato, adsorvente e do sistema. Essa velocidade de adsorção possibilita a investigação da interação entre adsorvato e adsorvente, e essa interação é avaliada através da determinação dos dados cinéticos. Segundo a literatura, são utilizados os modelos cinéticos de Pseudo Primeira Ordem (PPO), que demonstra a taxa de adsorção em sistemas de fase líquida, e Pseudo Segunda Ordem (PSO), sugerindo que a adsorção pode ser controlada pela quimissorção. O PPO pode ser determinado através da Equação 1 e o PSO pode ser descrito e calculado através da Equação 2.

$$qt = q(1 - e^{-kt}) \quad (1)$$

$$qt = \frac{kq^2t}{(1 + kqt)} \quad (2)$$

em que: qt é a quantidade de corante adsorvida no tempo (mg.g⁻¹); q é a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg.g⁻¹); k (min⁻¹) é a constante da taxa de adsorção e t é o tempo (min).

Outro dado que possibilita a verificação da eficiência dos sistemas adsorptivos é a determinação do percentual de remoção (%R) em função do tempo de interação entre adsorvente/adsorvato. O percentual de remoção é determinado através da Equação 3.

$$\%R = \frac{(C_o - C_f)}{C_o} \times 100 \quad (3)$$

em que: C_o é a concentração real inicial (mg.L⁻¹) e C_f é a concentração real final (mg.L⁻¹).

A partir dos dados experimentais da cinética de adsorção é possível identificar o tempo em que o sistema alcança o equilíbrio. No equilíbrio o adsorvente é saturado pelo adsorvato e a quantidade adsorvida se mantém constante. No equilíbrio é possível determinar a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e) através da Equação 4.

$$q_e = \frac{(C_o - C_f)V}{m} \quad (4)$$

em que: C_o é a concentração real inicial (mg.L⁻¹) e C_f é a concentração real final (mg.L⁻¹), V é volume de adsorvato utilizado e m é a massa de adsorvente.

No equilíbrio termodinâmico são construídas curvas que mostram a interação entre adsorvente e adsorvato, podendo ainda se indicar as concentrações finais das soluções de corante (soluto) versus a capacidade adsorptiva das NPs (adsorvente). Existem diversos tipos de isothermas de adsorção que representam comportamentos diferentes a depender do adsorvente e do adsorvato. Dentre essas, podemos destacar as mais comuns, Langmuir e Freundlich,

que serão utilizadas para descrever os comportamentos dos sistemas neste trabalho.

A isoterma de Langmuir assume que o adsorvente apresenta área disponível limitada para que ocorra o fenômeno da adsorção. Assim, esse modelo presume que durante a adsorção as moléculas formadas assumem uma única camada e não interagem entre si. Assim, admite-se que a adsorção é um processo reversível, sendo alcançado um estado de equilíbrio entre adsorção e dessorção (COELHO *et al.*, 2014). A equação não linearizada de Langmuir é expressa através da Equação 5.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

em que: q_e é a capacidade máxima de adsorção; K_L é a constante de Langmuir; q_m é a capacidade de adsorção em monocamada; C_e é a concentração no equilíbrio (mg.L^{-1}).

Já o modelo isotérmico de Freundlich é mais comumente aplicado a sistemas heterogêneos, descrevendo processos não ideais com adsorventes de superfície heterogênea e adsorção em multicamadas (MACIEL, 2012; SCHÄFER, 2017). Esse modelo se baseia na suposição de que a concentração de adsorvato na superfície do adsorvente diminui, de modo que há inicialmente uma monocamada de adsorção, e posteriormente há a deposição de camadas do adsorvato em camadas de adsorvato e adsorvente (NASCIMENTO *et al.*, 2014; SCHÄFER, 2017). O modelo matemático que expressa esse tipo de isoterma é dado pela Equação 6.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

em que: $1/n$ e K_F são as constantes de Freundlich.

Os nanomateriais estruturados tem se destacado como adsorventes de poluentes devido à sua escala nanométrica e elevada área superficial. Na adsorção, são empregados diversos tipos de materiais e,

dentre estes podemos destacar as nanopartículas magnéticas de óxido de ferro (NPs) (OLIVEIRA *et al.*, 2013) que se caracterizam pela facilidade de síntese e baixo custo quando comparadas à outros nanomateriais (NGOMSIK *et al.*, 2005).

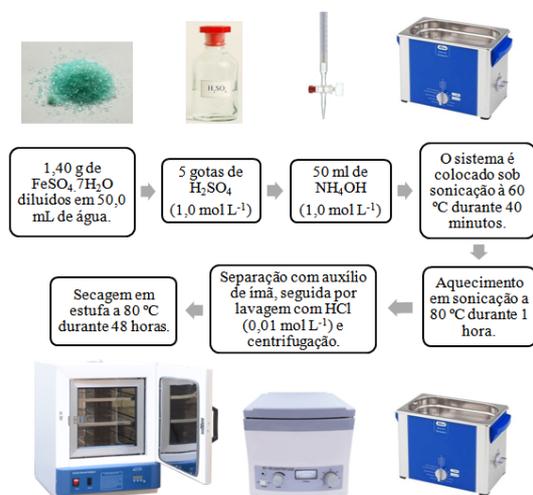
Neste trabalho estudou-se o desempenho e eficiência da adsorção do corante têxtil *Reactive Black 5*, por nanopartículas magnéticas (NPs) de óxido de ferro, em meio aquoso. O estudo do efeito do pH do meio frente a eficiência de adsorção foi executado, assim como os estudos dos comportamentos cinéticos e termodinâmicos do sistema. Para as análises das cinéticas de adsorção utilizaram-se os modelos de Pseudo Primeira ordem (PPO) e Pseudo Segunda ordem (PSO). Já nas análises das isotermas de adsorção, foram usados os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich.

METODOLOGIA

Síntese das nanopartículas magnéticas de óxido de ferro

As nanopartículas magnéticas foram sintetizadas pela técnica de coprecipitação química utilizando soluções aquosas de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e NH_4OH sob ultrassom (ARAUJO, 2011). Em um béquer, colocouse 50,0 mL da solução aquosa de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, recém preparada acidificada com H_2SO_4 ($1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, 5 gotas). Essa solução foi colocada no banho de ultrassom a 60°C , e 50,0 mL de NH_4OH ($1,0 \text{ mol.L}^{-1}$) foram lentamente adicionados (~ 40 min). A mistura foi mantida sob ultrassom com aquecimento a 80°C durante 60 minutos. Com o auxílio de um ímã, as nanopartículas foram separadas e o líquido residual foi desprezado. As NPs foram lavadas HCl ($0,01 \text{ mol.L}^{-1}$) sob centrifugação (2000 rpm durante 10 min), secas em estufa, durante 24 h a 85°C . A Figura 2 apresenta o esquema de síntese utilizado.

Figura 2 – Esquema da síntese de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro.



Fonte: Autor (2022)

Caracterização das Nanopartículas

As nanopartículas sintetizadas foram caracterizadas por difratometria de raios-X de pó (DRX). O tamanho médio de cristalito foi calculado utilizando os difratogramas obtidos através da equação de Scherrer, (Equação 7).

$$D_{DRX} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (7)$$

em que D_{DRX} corresponde ao tamanho do cristalito, k é uma constante que depende da forma da partícula, sendo igual a 0,9 para partículas esféricas e 1,0 para as demais formas (neste trabalho utilizou-se $k = 1,0$), λ corresponde ao comprimento de onda da radiação eletromagnética utilizada ($k_{\alpha} \text{ Cu} = 0,1542 \text{ nm}$), θ é o ângulo de difração de Bragg e β a largura à meia altura do pico experimental de difração de maior intensidade.

As amostras também foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho (IV) e análises de magnetometria. Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro *Bruker* com transformada de *Fourier*, e os resultados foram analisados através do *Spectroscopic Software OPUS*

da *Bruker*. As análises de magnetometria foram realizadas no equipamento *Microsense*, com sensibilidade 10^{-6} emu em temperatura ambiente do Departamento de Física da UFPE.

Ponto de carga zero das nanopartículas

Para determinar o pH_{pcz} das nanopartículas magnéticas de óxido de ferro foram adicionados 0,01 g das NPs a 10 mL de solução aquosa de NaCl ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) e os pHs foram regulados entre 1-14. As amostras foram agitadas em agitador tipo *shaker* a 800 rpm durante 60 min e os valores de pHs finais foram medidos.

Análises espectroscópicas das soluções de corante e construção das curvas de calibração

Preparou-se 1,0 L de um solução aquosa do corante RB5, a $50,0 \text{ mg.L}^{-1}$, pesando-se 50,0 mg do corante, dissolvendo-o em água destilada, transferindo-se para um balão volumétrico de 1,0 L e completando-se o volume do mesmo.

Uma alíquota desta solução foi colocada em uma cubeta de vidro com caminho ótico de 1,0 cm e o comprimento de onda de máxima absorvância na região do visível para o corante foi medido na região do visível. Utilizou-se um espectrofotômetro de duplo feixe modelo *N6000/N6000PLUS*. Foram preparadas diluições dessas soluções com concentrações de 5,0; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0 mg.L^{-1} . As absorvâncias para todas as soluções foram medidas no comprimento de onda máximo de absorção e a curva analítica foi construída.

Efeito do pH na interação adsorvato/adsorvente

Alguns valores de pHs foram escolhidos para um estudo da influência do pH do meio na interação entre adsorvente (NPs) e adsorvato (corante). Foram adicionados a 60,0 mg de adsorvente, 40,0 mL da solução de corante a $50,0 \text{ mg.L}^{-1}$ em seu respectivo

pH. Foram obtidos os espectros na região do visível para a determinação da absorbância inicial (Abs_o) e após intervalos de 120, 240, 360 e 480 min, novos espectros foram adquiridos e as absorbâncias finais (Abs_f), foram medidas.

O percentual de descoloração (%D) para o sistema foi calculado através da Equação 8.

$$\%D = \frac{(Abs_o - Abs_f)}{Abs_o} \times 100 \quad (8)$$

em que: Abs_o é a absorbância inicial e Abs_f é a absorbância final.

O sistema que apresentou o maior %D no pH analisado, foi escolhido para efetuar as análises de cinética de adsorção.

Cinética de Adsorção

Com a determinação do pH no qual o sistema apresentou o maior, alíquotas de 40,0 mL da solução do adsorvato (50,0 mg.L⁻¹) foram adicionadas a 60,0 mg do adsorvente em *erlenmeyers*. Esses frascos foram colocados em uma incubadora *shaker* e agitados a 300 rpm. Num intervalo de tempo total de 3 h e 10 min, dividido em intervalos de 1, 4, 9, 16, 25, 36, 67, 90, 120, 135, 150, 180, 185 e 190 min, foram medidas as absorbâncias de cada sistema, até que se alcançasse a saturação do adsorvente pelo adsorvato.

Foram calculados os valores de %R, qt e q_e .

Isotermas de adsorção

A partir da determinação do tempo de equilíbrio, foi possível construir as isotermas de adsorção.

Foram preparadas soluções do corante RB5 a 5,0: 10,0: 20,0: 30,0 e 40,0 mg.L⁻¹, os pHs foram regulados para 7,0 e as absorbâncias iniciais foram medidas. Em *erlenmeyers* foram adicionados 40,0 mL de cada solução a 60,0 mg de NPs. Ademais da etapa anterior, foi incluída a variação de temperatura para análise do efeito desta na adsorção. Os sistemas foram submetidos à agitação pelo tempo determinado através da

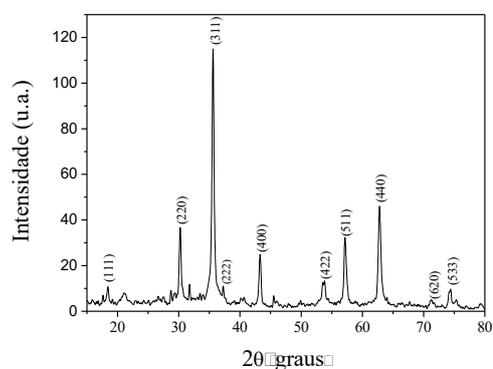
cinética de adsorção a temperatura de 35°C. Em seguida, as NPs foram removidas do meio com a ajuda de um ímã para que as absorbâncias finais fossem medidas. Os resultados obtidos foram analisados através dos modelos de Langmuir e Freundlich.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Síntese das nanopartículas magnéticas de óxido de ferro

As NPs sintetizadas se apresentaram como um pó escuro finamente dividido e que respondeu a um campo magnético externo. A Figura 3 apresenta o DRX para as NPs sintetizadas com os respectivos índices de Miller dos planos que apresentaram maiores intensidades de difração. Através das análises por DRX a fase tetragonal da maguemita γ -Fe₂O₃ (JCPDS n°: 89-5892) foi indexada. Através da equação de Scherrer (Equação 7) foi possível calcular o tamanho médio de cristalito (D_{DRX}) para esta amostra que ficou entre 30 a 35 nm. Partículas nas dimensões nanométricas são mais propícias ao processo de adsorção, pois quanto menores são as partículas, maior será a área superficial total.

Figura 3 – DRX para as nanopartículas de maguemita γ -Fe₂O₃, destacando-se os índices de Miller para a fase referente a carta n°: 89-5892 indexada.

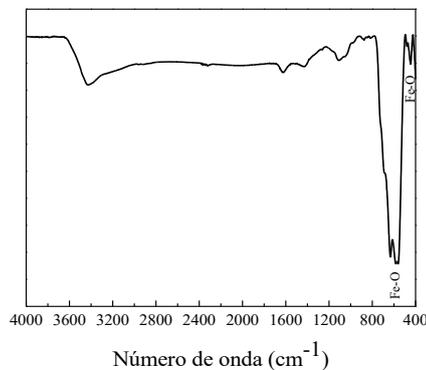


Fonte: Autor (2020).

O espectro na região do infravermelho (FTIR) para a maguemita sintetizada é

apresentado na Figura 4. Observam-se bandas em torno de 3300, 890 e 795 cm^{-1} características do estiramento O-H que podem ser atribuídas a moléculas de água adsorvidas na superfície das nanopartículas (KRYSZEWSKI, JESZKA, 1998). Observaram-se também bandas em torno de 636 cm^{-1} e 586-592 cm^{-1} , correspondentes às vibrações Fe-O (CORNELL e SCHWERTMANN, 1998).

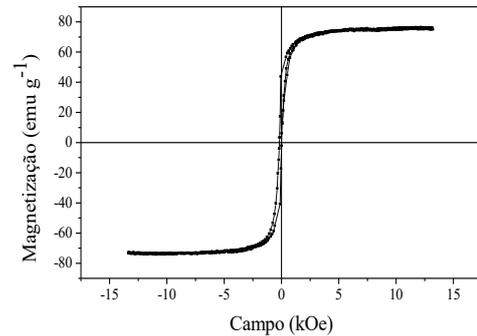
Figura 4 – FTIR para as nanopartículas de maghemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, destacando-se os modos vibracionais Fe-O.



Fonte: Autor (2020).

Através de análises de magnetometria para as nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, observou-se a presença de campo coercitivo, característico do comportamento ferromagnético. O valor de magnetização de saturação (M_s) ficou em torno de 76 emu g^{-1} . O comportamento ferromagnético das NPs é extremamente vantajoso, esta propriedade possibilita a remoção das NPs junto com o poluente adsorvido do meio, pela aplicação de um campo magnético externo (ARAUJO, 2011; DAMASCENO, 2018).

Figura 5 – Curva de magnetização para as nanopartículas de maghemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.



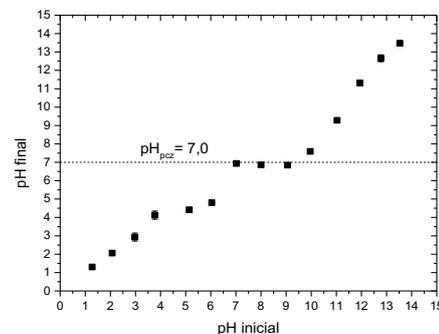
Fonte: Autor (2020).

Ponto de carga zero das nanopartículas

O pH_{pcz} é relacionado com a carga superficial no adsorvato e descreve a condição em que a densidade de carga elétrica na superfície deste é neutra. A carga superficial das NPs funcionalizadas com íons de hidrogênio (H^+) e grupos hidroxilas (OH^-) depende do pH_{pzc} e da interação entre os sítios superficiais e as espécies eletrolíticas. Quando as NPs são colocadas em contato com soluções de cloreto de sódio (NaCl), sal inerte, grupos presentes em sua superfície podem adsorver íons OH^- ou H^+ , estes determinarão o potencial de densidade de carga do material.

O pH_{pcz} (região onde os diferentes pHs iniciais se ajustaram e apresentaram pHs finais próximos) das NPs foi de 7,0. O gráfico obtido para a determinação do pH_{pcz} está apresentado na Figura 6.

Figura 6 – Gráfico do pH_{pcz} .



Fonte: Autor (2022).

Damasceno (2020) em trabalho semelhante afirma que o caráter aniônico do corante Índigo Carmim e a superfície das NPs para $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$, sugerindo que a adsorção pode ser prejudicada em $\text{pH} > 4,0$. Porém, em estudos prévios de degradação foi possível concluir que o RB5 apresenta instabilidade e possível degradação em $\text{pH} < 5,0$.

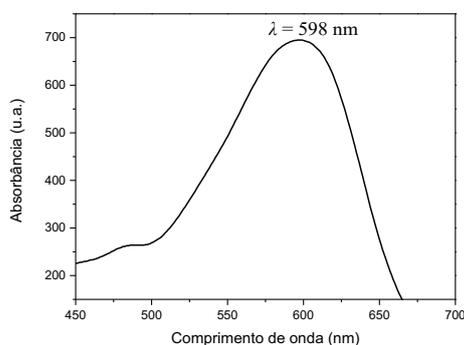
Assim, para que ocorra uma maior interação eletrostática durante a adsorção, a carga do RB5, corante aniônico, deve ser oposta à das NPs. Dessa forma, podemos afirmar que cargas iguais desfavorecem o processo em razão da repulsão eletrostática. Por isso, o pH do adsorvato, deve ser menor do que o pH_{pcz} do adsorvente.

Análises espectroscópicas das soluções de corante e construção das curvas de calibração

Através da análise dos espectros de absorção obtidos na região do visível, foi determinado o comprimento de onda máximo de absorção para RB5, $\lambda = 598 \text{ nm}$, como expresso na Figura 7.

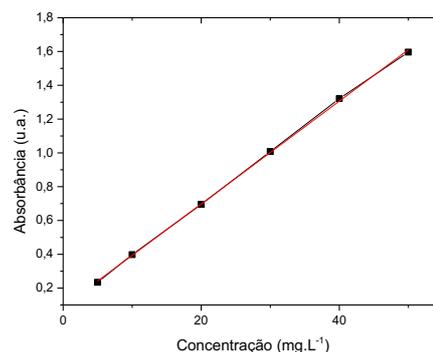
Com as diluições preparadas para análise termodinâmica deste trabalho, foi possível construir a curva analítica do RB5, Figura 8.

Figura 7 – Espectro de absorção na região do ultravioleta visível.



Fonte: Autor (2022).

Figura 8 – Curva analítica.



Fonte: Autor (2022).

Pode-se observar que o sistema obedeceu à lei de Lambert-Beer, pois os dados experimentais se adequam a um sistema linear. O parâmetro $R^2 = 0,99$ explicita essa linearidade ao se aproximar do numeral 1 (ATKINS, JONES 2006).

Efeito do pH na interação adsorvato e adsorvente

O pH afeta o processo de adsorção, uma vez que a superfície do adsorvente pode estar carregada positiva ou negativamente dependendo do pH do meio. Foi realizado um estudo do pH do meio *versus* a adsorção, com o intuito de se encontrar o ponto de maior eficiência do adsorvente na remoção do RB5, Tabela 1. As eficiências de descoloração de cada ponto foram calculadas de acordo com a Equação 8.

Tabela 1 – Análise do efeito do pH na interação adsorvato e adsorvente.

| Tempo (min) | % D | | |
|----------------|-------|-------|-------|
| | pH 3 | pH 7 | pH 9 |
| 120 | 29,13 | 29,74 | 31,23 |
| 240 | 99,96 | 99,96 | 99,94 |
| 360 | 34,29 | 99,96 | 99,94 |

Fonte: Autor (2022).

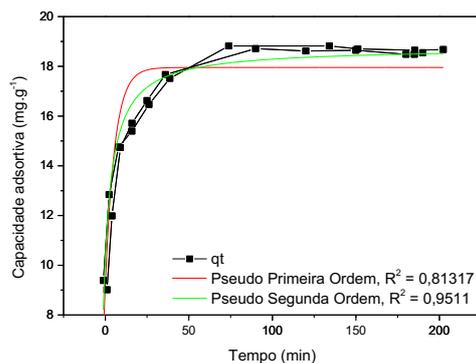
Embora no estudo do pH_{pcz} se tenha chegado à conclusão de que o melhor pH para o processo de adsorção seja abaixo do pH_{pcz} (7,0). Durante a análise do efeito do pH na interação entre adsorvato e adsorvente, foi possível concluir que o pH ideal para que o processo de adsorção

ocorra de forma eficiente é $\text{pH} = \text{pH}_{\text{pcz}} = 7$. Como os valores de %D se mantiveram os mesmos após 120 minutos, podemos concluir que foi alcançado o equilíbrio da reação. Embora o pH 9 tenha apresentado resultados semelhantes ao pH 7, durante o procedimento experimental foi de extrema dificuldade se alcançar pHs básicos, maiores do que 7, e ácidos, abaixo de 7. Assim, como o %D para o $\text{pH} = 7$ ficou em torno de 100% e, durante o procedimento experimental foi o pH de mais fácil obtenção, este foi privilegiado nas análises cinéticas.

Cinética de adsorção

Para análise da cinética de adsorção, os modelos baseados em processos de regressão não linear de Pseudo Primeira Ordem – PPO (Equação 1) e Pseudo Segunda Ordem – PSO (Equação 2) referente a velocidade de adsorção foram aplicados aos dados experimentais para o sistema RB5-NPs. Os resultados obtidos estão representados na Figura 10.

Figura 10 – Adequação do sistema aos modelos de PPO e PSO.



Fonte: Autor (2022).

Tabela 2 – Constantes obtidas pela modelagem das isotermas de PPO e PSO da velocidade de adsorção do RB5 nas NPs.

| Isoterma | Q | K | R ² |
|----------|---------|---------|----------------|
| PPO | 16,4434 | 0,20282 | 0,81317 |
| PSO | 17,4394 | 0,01852 | 0,95110 |

Fonte: Autor (2022).

A curva obtida pelo modelo de Pseudo Segunda Ordem apresentou o melhor coeficiente de determinação, $R^2 = 0,95$. Como esse modelo assume que o processo adsorptivo apresenta natureza química e envolve ligações covalentes ou iônicas entre adsorvente e adsorvato, há um forte indicativo que ocorre a formação de ligações químicas mais fortes, favorecendo o processo adsorptivo (HO e MCKAY, 1999; AKSU, 2001).

Os resultados confirmam os dados do efeito do tempo em que a velocidade da reação é acelerada nos instantes iniciais de contato do adsorvente com o adsorvato e reduzida à medida que os sítios ativos são preenchidos. Foi possível observar também que os resultados obtidos demonstram que os níveis de remoção do corante foram rápidos nos primeiros minutos do experimento, compreendendo valores de capacidade adsorptiva de aproximadamente $20,0 \text{ mg.g}^{-1}$.

Isotermas de adsorção

Para o estudo do equilíbrio de adsorção, foram ajustados aos dados experimentais os modelos de Langmuir e Freundlich (Siddiqui *et al.*, 2018; Damasceno *et al.*, 2020; Yagmur e Kaya, 2021). Os parâmetros obtidos para os modelos isotérmicos são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros isotérmicos relevantes derivados da adsorção do RB5 usando os modelos de Langmuir e Freundlich.

| Modelo | Parâmetro | |
|------------|----------------|---------|
| | Langmuir | q |
| | K | 0,04815 |
| | R ² | 0,96002 |
| Freundlich | n | 0,5034 |
| | K | 2,0516 |
| | R ² | 0,92083 |

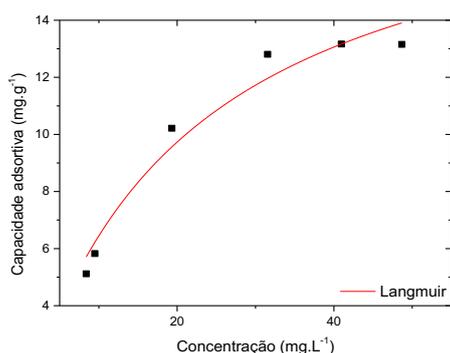
Fonte: Autor (2022).

Os resultados apresentados na Tabela 3 indicam um bom ajuste dos dados experimentais aos modelos de Langmuir e Freundlich, uma vez que quanto mais próximo de 1 for o coeficiente de correlação

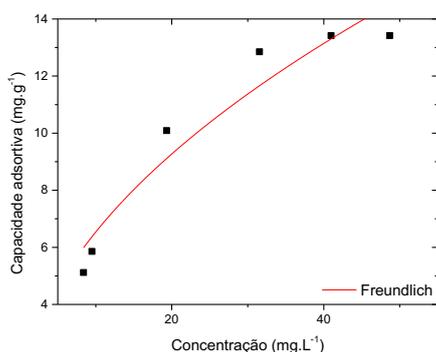
de determinação (R^2), melhor será esse ajuste.

Assim, é possível observar que o sistema apresentou ajustes em torno de 96% para o modelo de Langmuir e de 92% para o modelo de Freundlich.

Figura 11 – Isotermas de equilíbrio de adsorção a 35°C (a) Modelo de Langmuir (b) Modelo de Freundlich.



(a)



(b)

Fonte: Autor (2022).

A Figura 11 demonstra a representação gráfica do ajuste do sistema aos Modelos de (a) Langmuir e (b) Freundlich. Através da análise gráfica é possível observar que foi alcançada uma capacidade adsorptiva (q_e) de aproximadamente $15,0 \text{ mg.g}^{-1}$ até que se alcançasse o equilíbrio em, aproximadamente, 95 min. Apesar disso, os experimentos seguiram até 190 min, para que houvesse garantia de que as modelagens isotérmicas levariam em conta qualquer tipo de interferência.

Como os dois modelos foram bem ajustados ao sistema, podemos concluir que a

adsorção ocorre em monocamada (Langmuir) e em multicamada (Freundlich). Além da temperatura de 35°C, foi feita uma análise do equilíbrio a 25°C, porém os resultados obtidos foram inconclusivos e houve falha no ajuste aos modelos de Langmuir e Freundlich.

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Nanopartículas magnéticas foram sintetizadas com eficiência, através do método de coprecipitação química, e caracterizadas por DRX, onde a fase tetragonal foi indexada. Também foi possível calcular o tamanho médio dos cristalitos, obtendo-se valores em torno de 30 – 35 nm. Através da espectroscopia na região do infravermelho identificou-se o espectro característico do óxido de ferro. Foram observadas bandas em torno de 636 cm^{-1} e $586\text{-}592 \text{ cm}^{-1}$, correspondentes às vibrações Fe-O quando os átomos de ferro se encontram em sítios octaédricos e tetraédricos. Assim, as NPs apresentaram comportamento ferromagnético que viabiliza sua remoção e reaproveitamento com auxílio de um campo magnético externo. Essas NPs foram testadas como adsorventes do corante têxtil *Reactive Black 5* em meio aquoso.

Foi possível concluir que para valores de pH neutro (7,0) há um favorecimento na eficiência de descoloração (%D) e, conseqüentemente, um aumento no percentual de remoção (%R).

O estudo cinético indicou que o modelo de PSO apresentou melhor ajuste ($R^2 = 0,95$). O estudo do equilíbrio de adsorção foi conclusivo para os modelos de Langmuir e Freundlich, apresentando ajustes favoráveis para ambos ($R^2 > 0,9$), sugerindo que o comportamento adsorptivo ocorre em monocamada e multicamada simultaneamente.

REFERÊNCIAS

- AKSU, Z. Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modelling. **Biochemical Engineering Journal**, v. 7, n. 1, p. 79-84, 2001. [https://doi.org/10.1016/S1369-703X\(00\)00098-X](https://doi.org/10.1016/S1369-703X(00)00098-X). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1369703X0000098X?via%3Dihub>
- AKSU, Z. Equilibrium and kinetic modelling of cadmium (II) biosorption by *C. vulgaris* in a batch system: effect of temperature. **Separation and Purification Technology**, v. 21, n. 3, p. 285-294, 2001. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(00\)00212-4](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(00)00212-4). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1383586600002124?via%3Dihub>
- AMARAL, M. V., A. L. da Silva, D. J. M. de Brito, D. K. S. Branco e M. de Oliveira Ferreira (2012). A questão ambiental no pólo de confecções de Caruaru: um primeiro ensaio à luz dos instrumentos econômicos de proteção ambiental. **Estudos do CEPE**, n. 35, p. 108-132, 2012. <https://doi.org/10.17058/cepe.v0i35.2389>. Disponível em: <https://online.unisc.br/seer/index.php/cepe/article/view/2389>
- ANDIA, J. P. M. **Remoção de boro de águas e efluentes de petróleo por adsorção**. 2009. 20f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC, Rio de Janeiro, 2009. <https://doi.org/10.17771/PUCRio.acad.14605>. Disponível em: <https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/colecao.php?strSecao=resultado&nrSeq=14605@1>
- ARAUJO, Ana Claudia Vaz De. **Síntese de nanopartículas de Fe₃O₄, nanocompósitos de Fe₃O₄ com polímeros e materiais carbonáceos**. 2011. Tese (Doutorado em Programa de pós-graduação em Química) - Universidade Federal de Pernambuco – UFPE, Recife/PE, 2011. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/9226>
- ATKINS, P.W.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3.ed. Porto Alegre: Bookman, 2006, 965 p.
- BRUCH, L.; COLE, M.; ZAREMBA, E. Physical adsorption: forces and phenomena. International Series of Monographs on Chemistry, v. 75, n. 12, 1998. <https://doi.org.ez45.periodicos.capes.gov.br/10.1021/ed075p1557>. Disponível em: <https://pubs-acsc.org.ez45.periodicos.capes.gov.br/doi/abs/10.1021/ed075p1557>
- COELHO, Gustavo Ferreira et al. Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em águas. **Journal of Agronomic Sciences, Umuarama**, v. 3, p. 291-317, 2014. Disponível em: <https://www.revista.ueg.br/index.php/biociencia/article/view/6161/4695>
- COMETTI, J. L. S.; Da Silva, F. L.; Dos Santos, F. J. H.; Lima, V. A. Diagnóstico ambiental comparativo entre 2014 e 2015 das indústrias têxteis (lavanderia de jeans) do município de Toritama-PE. **VII Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental**. Campina Grande/PB, 2016. Disponível em: <https://www.ibeas.org.br/congresso/Trabalhos2016/II-024.pdf>
- CORNELL, R.M.; SCHWERTMANN, U. The Iron Oxides Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses. **Wiley-VCH**, n. 2, pp. 4, 141, 142, 175, 176, 1998. <https://doi.org/10.1002/3527602097>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/3527602097>

DAMASCENO, B. S. **Produção de nanopartículas magnéticas aplicada ao processo de tratamento de efluentes oriundos das indústrias têxteis**. 2018. Trabalho de conclusão de curso (Tecnólogo em Gestão da Produção Industrial) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, 2018. Disponível em: <https://repository.ufrpe.br/handle/123456789/2128>

DAMASCENO, B. S.; Da Silva, A. F. V.; ARAÚJO, A. C. V. Dye adsorption onto magnetic and superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles: A detailed comparative study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, 103994. 2020
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103994>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2213343720303420?via%3Dihub>

EREN, Z., ACAR, F. N. Adsorption of reactive black 5 from an aqueous solution: equilibrium and kinetic studies. **Desalination**, v. 194, n. 1, p. 1-10, 2006.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.10.022>
Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0011916406003559?via%3Dihub>

FERREIRA, P. C. **Estudos sobre a adsorção do corante reativo preto 5 de solução aquosa usando zeólita de cinzas de carvão**. 2011. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011. doi:10.11606/D.85.2011.tde-04082011-082151. Disponível em: <https://teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-04082011-082151/pt-br.php>

GOTTLIEB, A; SHAW, C; SMITH, A; WHEATLEY, A; FORSYTHE, S. The toxicity of textile reactive azo dyes after hydrolysis and decolourisation. **Journal of Biotechnology**, v. 101, n. 1, p. 49–56, 2003.
[https://doi.org/10.1016/S0168-1656\(02\)00302-4](https://doi.org/10.1016/S0168-1656(02)00302-4). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0168165602003024?via%3Dihub>

HACHEM, C.; BOCQUILLON, F.; ZAHRAA, O.; BOUCHY, M. Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process. **Dyes and Pigments**, v. 49, n. 2, p. 117–125, 2001.
[https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(01\)00014-6](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(01)00014-6). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0143720801000146?via%3Dihub>

HO, Y.-S. e G. MCKAY (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451-465, 1991. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0032959298001125?via%3Dihub>

KRYSZEWSKI, M.; JESZKA, J. K. Nanostructured conducting polymer composites — superparamagnetic particles in conducting polymers. **Synthetic Metals**, v. 94, n. 1, p. 99-104, 1998.
[https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(97\)04152-0](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(97)04152-0). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0379677997041520?via%3Dihub>

MACIEL, S. E. d. L. **Avaliação da adsorção de manganês na zeólita sintética ZSM-5 antes e após a sua utilização como catalisador do craqueamento de petróleo**. 2012. 78f. Dissertação (Mestrado em Engenharia

Ambiental) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2012. Disponível em: <http://www.repositorio.ufop.br/handle/123456789/3573>

NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Imprensa Universitária, 2014. 256 p. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/10267>.

NETO, S. A.; MAGRI, T. C.; SILVA, G. M.; ANDRADE, A. R. Treatment of waste dye by electroflocculation: an experiment for undergraduate in chemistry. **Química Nova**, v. 34, n. 8, 2011. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000800030>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/KGGWSDdTmKWz4Xmbg6YWK7C/?lang=pt>

NGOMSIK, A. F.; Bee, A.; Draye, M.; Cote, G.; Cabuil, V. Magnetic nano-andmicroparticles for metal removal and environmental applications: a review. **Comptes Rendus Chimie**, v. 8, n. 6-7, p. 963-970, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2005.01.001>. Disponível em: <https://comptes-rendus.academie-sciences.fr/chimie/articles/10.1016/j.crci.2005.01.001/#article-div>

OLIVEIRA, L. C.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Iron oxides and their applications in catalytic process: a review. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 123-130, 2013. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000100022>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/TGq5yqgBn6vsCxqJYHmnQsN/?lang=pt>

ORLANDI, G. *et al.*. An adsorbent with a high adsorption capacity obtained from the cellulose sludge of industrial residues. **Chemosphere**, v. 169, p. 171-180, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.11.071>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/arti>

<cle/abs/pii/S004565351631606X?via%3Dihub>

PASCHOAL, F. M. M., TREMILIOSE-FILHO, G. Aplicação da tecnologia de eletrofloculação na recuperação do corante indigo blue a partir de efluentes industriais. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 766-772, 2005. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000100022>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/TGq5yqgBn6vsCxqJYHmnQsN/?lang=pt>

REVELLO, J. H. P. **Tingimento de fios têxteis em bobinas - uma abordagem numérica e experimental**. 2002. Tese (Doutorado – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina – Florianópolis/SC, 2002. Disponível em: <http://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/84354>

THEMIS, T. A. O.; De OLIVEIRA, H. F. S.; Portela, R. R.; Oliveira, M. S. Estudo da degradação do corante vermelho congo por processos oxidativos avançados via fenton. **Congresso Técnico Científico da Engenharia e da Agronomia**. Fortaleza-CE, set. 2015. Disponível em: <https://periodicos.unipampa.edu.br/index.php/SIEPE/article/view/91409>

VANDEVIVERE, P.C.; BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W. Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 72, n. 4, p. 289-302, 1998. [https://doi.org/ez45.periodicos.capes.gov.br/10.1002/\(SICI\)1097-4660\(199808\)72:4<289::AID-JCTB905>3.0.CO;2-%23](https://doi.org/ez45.periodicos.capes.gov.br/10.1002/(SICI)1097-4660(199808)72:4<289::AID-JCTB905>3.0.CO;2-%23). Disponível em: <https://analyticalsciencejournals-onlinelibrary-wiley.ez45.periodicos.capes.gov.br/doi/10.1002/%28SICI%291097-4660%28199808%2972%3A4%3C289%3A%3AAID-JCTB905%3E3.0.CO%3B2-%23>

AGRADECIMENTOS

A Deus, por todas as bênçãos. Aos meus pais e irmã por todo incentivo, apoio, cuidado e, acima de tudo, amor. Ao meu noivo por toda compreensão nos dias ausentes, incentivo e cuidado. Aos meus queridos colegas do grupo de pesquisa, em especial Maryanne e Arthur, que auxiliaram de forma direta na realização deste trabalho. À professora e orientadora Ana Cláudia pela orientação, dedicação e respeito. Aos queridos professores da UFRPE, em especial, Marcos, Verônica, Renalle e Daniela pela excelência no ensino e cuidado com os alunos. À UFRPE, FACEPE, ao CNPq e à UFPE. A todos que de forma direta e indireta contribuíram para minha formação e desenvolvimento deste trabalho.