

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE UNB PLANALTINA

**Elaboração e Aplicação de Nanoadsorventes
Magnéticos do Tipo $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@ \text{CTAB}$
para Remoção de *Direct Yellow 12*
de Soluções Aquosas**

PLANALTINA
2016

PAULO HENRIQUE MICHELS BRITO

**Elaboração e Aplicação de Nanoadsorventes
Magnéticos do Tipo $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@ \text{CTAB}$
para Remoção de *Direct Yellow 12*
de Soluções Aquosas**

Dissertação apresentada à Faculdade UnB de Planaltina da Universidade de Brasília como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciências Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Alex Fabiano Cortez Campos

**PLANALTINA
2016**

Ficha catalográfica elaborada automaticamente,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

BB862 Brito, Paulo Henrique Michels
Elaboração e Aplicação de Nanoadsorventes
Magnéticos do Tipo MnFe₂O₄@γ-Fe₂O₃@CTAB para Remoção
de Direct Yellow 12 de Soluções Aquosas / Paulo
Henrique Michels Brito; orientador Alex Fabiano
Cortez Campos. -- Brasília, 2017.
83 p.

Dissertação (Mestrado - Mestrado em Ciência de
Materiais) -- Universidade de Brasília, 2017.

1. Química. 2. Ciência de Materiais. 3. Águas
Residuais. 4. Remoção de Poluentes. 5. Nanopartículas
magnéticas. I. Campos, Alex Fabiano Cortez, orient.
II. Título.

**Elaboração e Aplicação de Nanoadsorventes Magnéticos do Tipo
MnFe₂O₄@γ-Fe₂O₃@CTAB Para Remoção de *Direct Yellow* 12 de Soluções
Aquosas**

Dissertação apresentada à Faculdade UnB de Planaltina da Universidade de Brasília como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciências Materiais.

Aprovada em 13 de Junho de 2017.

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Alex Fabiano C. Campos
Faculdade UnB Planaltina – UnB
Orientador

**Profa. Dra. Andressa Regina Vasques
Mendonça**
Instituto de Química – UnB
Membro

Profa. Dra. Ariuska Karla Barbosa Amorin
Faculdade de Tecnologia – UnB
Membro

Brasília, 13 de Junho de 2017.

“O futuro não pode ser previsto, mas pode ser inventado. É a nossa habilidade de inventar o futuro que nos dá a esperança para fazer de nós o que somos.”

(Dennis Gabor)

AGRADECIMENTOS

Inicialmente, agradeço a **DEUS**, por ter colocado pessoas tão especiais e maravilhosas na minha vida, sem as quais provavelmente não teria conseguido. Agradeço à minha esposa Andressa, pelo seu amor, compreensão e apoio nos momentos mais difíceis, e, principalmente, no seu amor e dedicação, sem o que não me seria possível concretizar esta dissertação. TE AMO MUITO!

À minha filha Valentina, minha querida "xuxu", que logo após o seu primeiro ano de vida suportou a ausência do papai a cada 15 dias durante vários meses, motivando-me com seus sorrisos, beijos, abraços e alegria com que recebia a cada retorno. O meu muito obrigado! TE AMO MUITO "xuxu"!

Aos meus queridos pais, Marli e Paulo João, por todo amor, carinho, compreensão, paciência e aconselhamento, que me levou a procurar dar sempre o melhor de mim em todas as situações. Muito obrigado por sempre me apoiarem em tudo e por todo amor incondicional que me deram e dão. AMO MUITO vocês!

Aos meus queridos sogros, Geneide e Arnoud, por todo o carinho, compreensão e apoio. Obrigado por acreditarem que tudo daria certo. Vocês são como uns pais. Amo vocês!

Agradeço às minhas irmãs, Adriane e Andréa, que sempre me apoiaram e motivaram em tudo que fiz na minha vida, sempre se orgulharam de mim e confiaram no meu trabalho. Muito obrigado pela confiança! Amo vocês!

Ao meu sobrinho Leander, pelo incentivo e orientação que me levou a descobrir o curso de Mestrado em Ciências de Materiais na UnB. Por toda a ajuda para me preparar para a prova de seleção, por tirar as minhas dúvidas, por me incentivar, apoiar e acreditar no meu potencial, por toda paciência e ajuda durante o curso, o meu muito obrigado. Tenho em você uma grande referência como pessoa e como profissional. Amo-te meu moleque!

À minha tia Maria, *in memoriam*, que sempre me apoio, acreditou, incentivou e ajudou. Muito Obrigado por ter sido essa pessoa maravilhosa, sempre alegre, companheira e amiga. Te amo!

Ao meu amigo e orientador, Alex Fabiano, por ter acreditado na minha capacidade e potencial de uma forma que eu não acreditava ser capaz de

corresponder. Sempre disponível e disposto a ajudar, querendo que eu aproveitasse cada momento do mestrado para absorver conhecimento. Que me fez enxergar que existe mais que pesquisadores por de trás de uma dissertação, que existem vidas humanas... Você é uma referência profissional e pessoal para meu crescimento. Muito Obrigado por estar ao meu lado e acreditar em mim.

Ao meu amigo e professor Geraldo, por ter disponibilidade e paciência na transmissão de conhecimento desde a graduação e por todo apoio, ajuda, incentivo, conversas, risos e conselhos. Você também é uma referência profissional e pessoal para meu crescimento. Muito Obrigado!

Aos amigos e professores, Franciscarlos e Renata, por terem disponibilidade e paciência na transmissão de conhecimento e sanar dúvidas, que, me ajudaram ativamente ou passivamente nesse trabalho. Vocês também são referências para mim.

A todos os meus amigos e colegas do curso de mestrado, pelos momentos divididos, pelo apoio, risos, estudos e amizade, em especial Emilson, Fábria e Sumara, foi muito bom poder contar com vocês. Muito Obrigado!

A todos os professores e membros do laboratório 3Nano, em especial Alex, Josué, in memoriam, Jerome, Renata, Fábio, Franciscarlos, Rafael, Guilherme, Tiago, Vanessa, Priscila, Cynara, Rodolfo, Tatiane e Valdir, que foram de maior convivência durante esses 2 anos Muito obrigado pelos momentos de troca de experiências, ensinamentos, alegria e descontração, conversas, apoio e amizade.

A todos os funcionários do colegiado da pós graduação da FUP, em especial, Aristides e Jorivê, pela disponibilidade, simpatia e gentileza. Muito obrigado pela ajuda.

Por fim, a todos os meus irmãos e irmãs de religião, em especial aos amigos Richarlisson, Emilene, Antônio e Wendell, e todos os espíritos de luz, que sempre me incentivaram, torceram, aconselharam e apoiaram. Muito Obrigado!

RESUMO

O presente estudo objetivou a proposição de uma nova nanotecnologia para remoção do corante *Direct Yellow 12* de meios aquosos, baseada no uso de nanoadsorventes magnéticos de custo reduzido, com pouca geração de resíduos e baixo potencial de impactos ambientais. Indústrias têxteis e de tintas utilizam uma grande quantidade de corantes, pigmentos e metais perigosos com alto potencial de poluição dos efluentes. Métodos tradicionais para a remoção da coloração das águas residuais incluem: separação por membranas, degradação biológica, oxidação química, coagulação e floculação. Mais recentemente, alguns métodos com base na separação química magneticamente assistida têm sido propostos, por serem mais eficientes e gerarem menos resíduos. Nesse contexto, foi proposta a síntese, a caracterização e a aplicação de nanoadsorventes magnéticos à base de nanopartículas de ferrita funcionalizadas com brometo de cetiltrimetilamônio. Os nanoadsorventes foram sintetizados a partir do método de coprecipitação em meio alcalino, com posterior tratamento de superfície, resultando em nanopartículas *core-shell* do tipo $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. O controle do pH do meio permitiu a obtenção de amostras de dois tamanhos médios distintos. A funcionalização da superfície das nanopartículas se deu com a adição de brometo de cetiltrimetilamônio em meio aquoso em $\text{pH} = 10$. O estudo da cinética de adsorção, e da influência do pH, da concentração inicial de corante e da taxa de agitação no processo de adsorção foram estudados em soluções padronizadas de poluente com 0,5 g / L de nanoadsorvente. Após o processo de adsorção, os nanoadsorventes carregados com os poluentes foram separados com ímã de Nd-Fe-B, e a concentração final de *Direct Yellow 12* na solução decantada foi determinada por espectroscopia UV-VIS em comprimento de onda de 396 nm. Os resultados foram analisados a partir dos modelos de Langmuir e Freundlich, evidenciando-se que o tamanho médio das nanopartículas possui influência importante sobre a adsorção do *Direct Yellow 12*. Os nanoadsorventes se mostraram mais eficientes em $\text{pH} = 5,0$. O tempo de contato necessário para atingir o equilíbrio foi de 30 minutos. Constatou-se que a capacidade máxima de adsorção foi aproximadamente 108% maior para o nanoadsorvente de menor tamanho médio (58,49 mg/g contra 28,10 mg/g) devido a sua maior área superficial. Finalmente, os nanoadsorventes foram recuperados a partir de ciclos de lavagens e reutilizados em testes de remoção com eficiência entre 50% e 55%.

PALAVRAS CHAVES: Nanoadsorventes magnéticos; remoção de amarelo direto 12; águas residuais.

ABSTRACT

The present study is aimed to propose a new nanotechnology for the removal of Direct Yellow 12 dye from aqueous media, in order to allow a reuse of nanoadsorbents in treatment plants, reducing the cost, waste generation and environmental impact potential. The textile and paint industries use a large quantity of dyes, pigments and dangerous metals with high pollution potential of the effluents. In this context, some methods for removal of these contaminants are available: separation by membrane, biologic degradation, chemical oxidation, coagulation and flocculation. Recently, chemical separation methods with magnetic assistance have been propose, since they are more efficient and produce fewer residues. In this context, it is proposed a synthesis, characterization and application of magnetic nanoadsorbents based on ferrite nanoparticles functionalized with cetyltrimethylammonium bromide. The nanoadsorbents were synthetized using the coprecipitation methods in alkaline medium, and later surface treated resulting in core-shell nanoparticles of the type $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. The pH control allowed obtention of two distinct particle sizes. The functionalization of the nanoparticle surfaces was done adding cetyltrimethylammonium bromide in an aqueous solution of pH = 10. The adsorption kinetics, the pH influence, and the initial dye concentration were investigated in standard solutions of pollutant with 0.5 g / L of nanoadsorbent. After the adsorption process, the nanoadsorbents loaded with the pollutants were separated with Nd-Fe-B magnet, and the final concentration of Direct Yellow 12 in the decanted solution was determined by UV-VIS spectroscopy with wavelength of 396 nm. The results were analyzed using the Langmuir and Freundlich models, illustrating the importance of the average particle size in the Direct Yellow 12 adsorption. Nanoadsorbents revealed to be more efficient at pH = 5.0. The contact time required to reach equilibrium was 30 minutes. It was found that the maximum adsorption capacity was approximately 108% higher for smaller sized nanoadsorbent (58.49 mg / g vs. 28.10 mg / g) due to its higher surface area. Finally, the nanoadsorbents were recovered from wash cycles and reused in removal tests with efficiency between 50% and 55%.

KEYWORDS: Magnetic nanoadsorbents, Removal of direct yellow 12, Wastewater.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Corantes em pó em diversas cores.....	22
Figura 2 –	Tipos de Azocorantes.....	26
Figura 3 –	Adsorção magneticamente assistida.....	32
Figura 4 –	Ilustração da nanopartícula do modelo <i>core-shell</i> . Núcleo de ferrita de manganês ($MnFe_2O_4$) coberto por uma camada de maghemita (Fe_2O_3).....	33
Figura 5 –	Esquema global da síntese da ferrita de Manganês: (a) com metilamina (b) com hidróxido de sódio.....	36
Figura 6 –	Ferrofluido.....	39
Figura 7 –	Nanopartícula em pó sobre ímã.....	39
Figura 8 –	Estrutura e Representação do CTAB.....	40
Figura 9 –	Ilustração da nanopartícula funcionalizada.....	40
Figura 10 –	FTIR do CTAB e NP – CTAB.....	41
Figura 11 –	Ilustração da Lei de Bragg.....	42
Figura 12 –	Difratogramas de raios X com indexação dos planos cristalográficos das nanopartículas: (a) PHMnS e (b) PHMnSM.....	43
Figura 13 –	Estrutura cristalina do espinélio da $MnFe_2O_4@γ-Fe_2O_3$	44
Figura 14 –	Curva de magnetização dos nanoadsorventes PHMnSM e PHMnS em temperatura ambiente. No <i>inset</i> é mostrado o ajuste da curva de magnetização em baixo campo a fim de se determinar a susceptibilidade magnética das amostras pelo ajuste linear.....	46
Figura 15 –	Espectros FTIR do DY12 e da NP-DY12.....	49
Figura 16 –	Fluxograma dos testes de adsorção.....	51
Figura 17 –	Curvas de Calibração e Equação da Reta: (a) pH = 3,0; (b) pH = 5,0; (c) pH = 8,0; (d) pH = 10,0; (e) pH = Original.....	54
Figura 18 –	Porcentagem de Remoção de DY 12 em função do pH da solução.....	55

Figura 19 –	Estrutura química do DY12.....	55
Figura 20 –	Estrutura química CTAB.....	56
Figura 21 –	Determinação da Quantidade de Nanoadsorvente PHMnSM..	57
Figura 22 –	Determinação da Quantidade de Nanoadsorvente PHMnS.....	57
Figura 23 –	Influência da Taxa de agitação.....	60
Figura 24 –	Influência do Tempo de Contato de PHMnSM e PHMnS.....	61
Figura 25 –	Ajuste dos resultados com o modelo Pseudo Segunda Ordem.....	65
Figura 26 –	Fotos do teste da concentração inicial. (a) antes do teste de adsorção. (b) após a adsorção magneticamente assistida.....	66
Figura 27 –	Ajuste dos resultados pelo modelo da isoterma de Langmuir..	68
Figura 28 –	Ajuste dos resultados pelo modelo da isoterma de Freundlich.	69
Figura 29 –	Gráfico da influência da temperatura para concentração de 10 mg/L de DY12.....	72
Figura 30 –	Gráfico dos ciclos recuperação dos nanoadsorventes.....	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Classificação dos corantes segundo as classes químicas e por aplicação.....	24
Tabela 2 –	Azocorantes: (a) Vermelho Congo; (b) Laranja G; (c) Azul Direto.....	25
Tabela 3 –	Corante utilizado no estudo: Direct Yellow 12.....	28
Tabela 4 –	Relação comparativa de esferas com diferentes raios.....	34
Tabela 5 –	Resultados obtidos para a magnetização de saturação (M_s) e da susceptibilidade dos nanoadsorventes.....	47
Tabela 6 –	LD e LQ calculados para faixa de pH estudada.....	52
Tabela 7 –	Resultados do estudo Cinético para os modelos de Pseudo Primeira Ordem e Pseudo Segunda Ordem.....	64
Tabela 8 –	Parâmetros obtidos pelo modelo Pseudo Segunda Ordem.....	64
Tabela 9 –	Taxa adsorção inicial e tempo de meia vida.....	66
Tabela 10 –	Parâmetros obtidos pelos modelos de isotermas.....	69
Tabela 11 –	Comparativo da remoção de DY12 em diferentes adsorventes.....	70
Tabela 12 –	Parâmetros Termodinâmicos calculados para temperatura $T = 300,15$ K.....	72
Tabela 13 –	Remoção (%) de DY12 após cada ciclo de dessorção.....	74

LISTA DE SÍMBOLOS

A	: Absorbância
a.C.	: Antes de Cristo
C	: Concentração do soluto
C_0	: Concentração inicial
C_e	: Concentração de equilíbrio do soluto
$C_{solvente}$: Concentração molar do solvente
D	: Diâmetro médio das nanopartículas
d	: Distância interplanar
da/dt	: Variação de fração de sítios ocupados ao longo do tempo
H	: Campo magnético
h	: Taxa de adsorção inicial
hkl	: Índice de Miller
k	: Constante associada à geometria
K_1	: Constante da Pseudo Primeira Ordem
K_2	: Constante da Pseudo Segunda Ordem
K_a	: Constantes de equilíbrio da adsorção
K_d	: Constantes de equilíbrio da dessorção
K_e	: Constante termodinâmica no equilíbrio
K_F	: Constante de Freundlich
K_L	: Constante de Langmuir
LD	: Limite de Detecção
LQ	: Limite de Quantificação
M	: Magnetização
m	: Massa de nanoadsorvente
m_c	: Massa do adsorvente
M_w	: Massa mola do soluto
n	: Intensidade da adsorção
q_e	: Quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio
Q_{max}	: Capacidade máxima de adsorção
q_t	: Quantidade de soluto adsorvido no tempo t

R	: Constante universal dos gases
R^2	: Coeficiente de correlação
R_L	: Fator de separação
$S_{(aq)}$: Soluto em solução
S_{bco}	: Desvio padrão do branco
SM	: Sensibilidade da calibração
t	: Tempo
T	: Temperatura
$t_{1/2}$: Tempo de meia vida
V	: Volume de solução
α	: Fração de superfície coberta
α_e	: Fração da superfície coberta no equilíbrio
β	: Quantidade de superfície coberta pelo adsorvato
ΔG^0	: Variação da energia livre e Gibbs
η	: Ordem de difração
μ	: Momento magnético
θ	: Ângulo de difração
λ	: Comprimento de onda
λ_{max}	: Comprimento de onda de máxima
φ	: Largura a meia altura do pico de difração
χ	: Susceptibilidade magnética
ν_a	: Taxa de adsorção
ν_d	: Taxa de dessorção

Sumário

AGRADECIMENTOS	V
RESUMO.....	VII
ABSTRACT	VIII
LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE TABELAS	XI
LISTA DE SÍMBOLOS.....	XII
INTRODUÇÃO	16
OBJETIVOS	21
Capítulo 1 – Revisão da Literatura	22
1.1 Breve história dos corantes.....	22
1.2 Classificação dos corantes orgânicos.....	23
1.3 Azocorantes	25
1.4 Os corantes e o meio ambiente	27
1.5 A escolha do corante	28
1.6 As formas de remoção	29
Capítulo 2 – Nanoadsorvente magnético proposto ($\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@ \text{CTAB}$)	32
2.1 A escolha dos nanoadsorventes e da funcionalização.....	32
2.2 Síntese dos nanoadsorventes.....	35
2.3 Funcionalização dos nanoadsorventes	39
2.4 Caracterização estrutural	42
2.5 Caracterização magnética	45
Capítulo 3 – Estudo remoção de DY12 com os nanoadsorventes	48
3.1 Limite de detecção e limite de quantificação.....	51
3.2 Curvas de calibração e limite de detecção.....	52
3.3 Influência do pH na adsorção	55
3.4 Determinação da quantidade de nanoadsorvente no pH ideal	57
3.6 Estudo Cinético	60
3.7 Influência da concentração inicial de DY12	66
3.8 Estudo termodinâmico	70
3.9 Estudo de recuperação	73

Conclusão e Perspectivas	75
Referências Bibliográficas	77

INTRODUÇÃO

As atividades industriais são as principais fontes de contaminação de água no mundo, e continuam crescendo ano após ano, tornando este bem tão precioso algo impróprio para utilidades específicas, afetando diretamente o homem, fauna e flora. Uma fonte poluidora de água é o setor industrial, que faz uso de corantes, sendo o responsável por grandes lançamentos de resíduos em corpos hídricos, por consumir grandes quantidades de água durante a produção e pela baixa degradação de seus poluentes^[1].

Os corantes são utilizados em diversas indústrias, tais como: têxtil, farmacêutica, cosméticos, plástico, fotográfica, papel, alimentos e tintas^[2]. O sucesso comercial de muitos seguimentos está relacionado diretamente com cor de seus produtos e, muitos desses corantes, são empregados apenas para tal fim^[3]. A produção mundial de corante é superior a 700.000 toneladas por ano. Atualmente existem mais de 10.000 tipos de corantes produzidos em escala industrial no mundo, sendo que 2.000 destes estão disponíveis para as indústrias têxteis^{[4] [5] [6] [7]} – as maiores consumidoras de corantes. Acredita-se que entre 10% a 15% desses corantes são descartados nos efluentes industriais^{[5] [8] [9]}. Os corantes sintéticos são os mais empregados em todo mundo e, por possuírem estruturas químicas complexas e alta resistência à degradação, estabilidade, baixa toxicidade e variedade de cores^[10], são classificados de acordo com sua estrutura (antraquinona, azo etc.) ou uso (corantes diretos, ácidos etc.).

Devido aos grandes impactos ambientais ocorridos ao longo de várias décadas, e com o avanço do conhecimento humano nas áreas ambientais, governos de várias nações passaram a se preocupar e cuidar do meio ambiente – aspecto essencial à existência da vida. Assim, fez-se uma imposição de normas e ditames mais severos, a fim de reduzir a emissão de vários poluentes pelas indústrias. Em 2007 foi lançado o livro *Environment, Health and Safety Handbook*, que trata, em seu Apêndice 5, das Diretrizes Globais de Efluentes (*Global Effluent Guidelines*), ao estabelecer os principais parâmetros limites para o lançamento de efluentes industriais em recursos hídricos, tais como: cor, Potencial Hidrogeniônico (pH), temperatura, Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO),

Demanda Química de Oxigênio (DQO), entre outros, além de determinar quais as técnicas e os métodos de análise de cada parâmetro^[11].

No Brasil, é preciso destacar alguns ditames que tratam sobre a questão. A Constituição Federal (CF) de 1988 impõe ao poder público e à sociedade o dever de defender o meio ambiente ecologicamente equilibrado e preservá-lo para as presentes e futuras gerações, combatendo severamente a poluição. A Resolução n. 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA)^[12], estabelece os parâmetros e padrões de qualidade da água doce, salobra e salgada para o uso e consumo humano. A Resolução n. 430, de 13 de maio de 2011, também da CONAMA, estabelece os parâmetros e padrões para lançamento de efluentes em recursos hídricos. Esta modificou a resolução anterior e a complementou na parte referente aos efluentes^[12].

A Diretriz Global de Efluentes^[11] e a Resolução CONAMA n. 430/2011^[12] não apresentam valores limites para concentração de corantes presentes nos efluentes industriais, mas apenas a citação de ausência de cor. A comparação entre os referidos documentos destaca as divergências existentes, tais como: a temperatura de lançamento do efluente, a faixa de pH, entre outros. A Diretriz Global de Efluentes não trata e nem determina concentrações limites de solventes orgânicos, ao contrário da Resolução CONAMA n. 430/2011.

Vale destacar que além das normas federais, os Estados também podem legislar nos quesitos e questão, porém, sem contrariar o que se disciplina na resolução federal, podendo, no entanto, reduzir as concentrações limites dos poluentes e adicionar outras técnicas de controle e substâncias pertinentes.

Os corantes sintéticos são de difícil remoção de efluentes industriais por métodos convencionais de tratamento, e o lançamento de efluentes não tratados ou com baixa eficácia no tratamento no meio ambiente geram altos impactos ambientais, principalmente nos sistemas hídricos, por reduzirem ou até impedirem a penetração da luz – o que causa redução e/ou inibição da fotossíntese, acarretando em baixa disponibilidade de oxigênio. E ainda, por serem, em sua maioria, xenobióticos, tendem a ser persistentes no ambiente, uma vez que os microrganismos presentes nos rios e lagos não possuem enzimas para a degradação desses compostos em condições aeróbicas e, em condições

anaeróbicas, tal degradação é muito lenta^{[7] [10] [13]}. Todavia, muitos corantes potencialmente tóxicos tiveram sua produção descontinuada e, em relação àqueles que estão no mercado, poucos são perigosos, porém, o risco está na decomposição desses corantes por certos tratamentos em que se obtêm intermediários mutagênicos e teratogênicos, que são compostos orgânicos formados por múltiplos anéis aromáticos^{[3] [10]}.

Com o grande descarte de corantes nos efluentes industriais e por possuírem uma extensa variedade de corantes e outros compostos, o tratamento de efluentes torna-se um dos principais problemas que as indústrias enfrentam na atualidade. A crescente preocupação mundial com o meio ambiente e o surgimento de ditames, fiscalização e resoluções mais rígidas obrigam as empresas ao uso de processos de tratamento complexos e de alto custo, sendo que as principais técnicas utilizadas para o tratamento dos efluentes podem envolver adsorção, precipitação, oxidação química, eletrodegradação, fotodegradação, biodegradação, ultrafiltração, osmose reversa, entre outros aspectos. Entretanto, alguns métodos possuem inconvenientes por se tornarem inviáveis em larga escala, devido aos custos elevados de investimentos, manutenção, energética, além de processos de tratamento de alta complexidade e grandes volumes de fluxo de efluente. Neste contexto, a adsorção é uma das técnicas mais empregadas por possuir alta eficiência da remoção dos corantes (cor) dos efluentes industriais, e o carvão ativado (*Activated Carbon – AC*), atualmente, é o adsorvente mais empregado nas estações de tratamento de efluentes, por possuir grande eficiência, baixa reatividade térmica, resistência a grandes variações de pH do meio e capacidade regenerativa, porém, considerado um processo de alto custo. Atualmente, as pesquisas passaram a ser focadas em adsorventes alternativos ou não convencionais de baixo custo^{[1] [5] [14] [15] [16] [17]}.

Na revisão de Crini e colaboradores^[21] foi discutido o uso de adsorventes não convencionais para remoção de corantes. Foi verificado que a adsorção pela serragem possui uma forte dependência com o pH e uma grande capacidade de adsorção para corantes básicos em comparação aos para corantes ácidos e iônicos e elevada dependência da concentração de corante. Por ser um adsorvente baixíssimo custo, sua regeneração é inviabilizada.

A bauxita também pode ser utilizada como adsorvente de corantes, porém após o processamento industrial esse minério pode conter diversas substâncias perigosas, como metais pesados^[17]. A sílica também pode ser usada como adsorvente para remoção de corantes, por possuir poros, grande área superficial e estabilidade mecânica. Todavia, somente pode ser utilizada em pHs inferiores a 8 e se os grupos ácidos silanos não forem removidos, em pré-tratamento, tornam a adsorção irreversível^[17].

A capacidade adsortiva dos adsorventes depende diretamente da sua área superficial^[5]. Com o desenvolvimento da nanotecnologia recentemente, tornou se possível aliar a capacidade adsortiva dos adsorventes com a escala nanométrica, conferindo um aumento abrupto da área superficial e da capacidade adsortiva desses materiais^[18].

Atualmente têm sido propostos os nanoadsorventes magnéticos que, combinam a capacidade adsortiva dos nanoadsorventes com a manipulação magnética, facilitando a separação dos adsorventes das soluções poluentes, reduzindo drasticamente o tempo de tratamento de águas residuais e aumentando a quantidade de efluentes que poderão ser tratados nesse período^[18]. Esses nanoadsorventes magnéticos se tornam mais atrativos que os adsorventes convencionais por sua praticidade de uso nas estações de tratamento de efluentes.

É de destaque que as novas nanotecnologias demandarão estudos de ecotoxicidade, para conhecimento, uso, descarte e possíveis impactos ambientais, métodos e técnicas de prevenção e/ou remoção dos nanopoluentes. Na Europa já se tem certa preocupação com os impactos trazidos pela nanotecnologia ao meio ambiente e para seres vivos, o que pode ser evidenciado pelo projeto *NanoReg* – uma proposta europeia comum para os testes regulamentares de nanomateriais fabricados –, que é uma parceria entre as indústrias e os governos para criar uma regulamentação para o uso e descarte de nanocompostos. A criação desta legislação, ainda em processo, tem acarretado na existência de estudos sobre a toxicidade, a segurança do uso, o impacto ambiental, entre outros aspectos, utilizados para a criação de parâmetros e limites no uso e no descarte destas substâncias^[19]. No Brasil, já transita na Câmara dos Deputados os Projetos de Lei

(PLs) números 5.133/2013 e 6.741/13 – que irão regulamentar a nanotecnologia no país. O primeiro PL busca a regulamentação na rotulagem dos produtos, onde deverá constar a informação do uso de nanotecnologia. Já o segundo PL está sendo largamente criticado pelos especialistas por criar excessos de regras que irão dificultar ou até paralisar as pesquisas do setor. Para que a regulamentação seja bem feita, faz-se importante uma boa discussão dos projetos com pesquisadores, indústrias e especialistas do governo; e ainda, o projeto também abrange as questões ambientais que deverão ser mais profundamente estudadas. Várias rodadas de discussão do assunto deverão ser realizadas para se construir uma Lei sólida e coerente com as realidades econômica, social e ambiental do Brasil^[20].

Inserido nessa temática, o presente estudo teve como principal objetivo o desenvolvimento de um nanoadsorvente para remoção do corante Crisofenina (*Direct Yellow 12* ou DY12) de meio aquoso de forma segura, rápida (magneticamente assistida), de baixo custo e com possibilidade de recuperação das nanopartículas adsorventes e de DY12, reduzindo, assim, a produção de resíduos e de custos para indústrias do setor. A remoção foi realizada por nanopartículas magnéticas do tipo *core-shell*, do tipo (MnFe₂O₄@ γ -Fe₂O₃) funcionalizada com Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTAB).

Para efeito didático, o presente trabalho foi subdividido conforme se segue:

- Capítulo 1: estudo dos tipos de corantes industriais, dos impactos ambientais, da legislação e das normas ambientais, bem como dos limites de descarte e métodos de remoção dos efluentes.
- Capítulo 2: discussão da síntese, da funcionalização e do estudo das propriedades e caracterização dos nanoadsorventes.
- Capítulo 3: determinação dos parâmetros do estudo de adsorção, discussão e demonstração dos resultados obtidos em condições ideais.
- Conclusão da pesquisa, bem como apresentação das propostas de estudos futuros.

OBJETIVOS

Objetivo geral

O presente estudo teve por objetivo geral propor uma nova nanotecnologia para a remoção do corante *Direct Yellow 12* de meios aquosos, bem como promover sua reutilização na cadeia produtiva, para reduzir o custo, a geração de resíduos e o potencial de impactos ambientais.

Objetivos específicos

- Elaborar e caracterizar dois nanoadsorventes magnéticos do tipo *core-shell* de tamanhos médios distintos;
- Determinar as condições ideais de adsorção (no pH, concentração inicial de DY 12, taxa de agitação);
- Estudar o comportamento cinético da adsorção do DY 12 utilizando os modelos de Pseudo Primeira Ordem e Pseudo Modelo de Segunda Ordem;
- Estudar o comportamento termodinâmico de adsorção do DY 12;
- Estudar a influência do tamanho médio dos nanoadsorventes na capacidade de adsorção do DY12; e
- Estudar a recuperação dos nanoadsorventes utilizados na adsorção do DY 12 utilizando o método da dessorção e posterior reutilização para análise da eficiência de regeneração.

Capítulo 1 – Revisão da Literatura

1.1 Breve história dos corantes

A cor sempre fascinou o ser humano, desde a era mais primitiva até os dias atuais. O primeiro corante a ser conhecido pela humanidade foi o Negro de Fumo ou *Carbon Black*. As pinturas rupestres feitas em cavernas comprovam o uso do Negro de Fumo e do Ocre. Na jornada humana foram descobertos vários pigmentos naturais, como, por exemplo, o corante vermelho utilizado nas capas dos centuriões do Império Romano – extraído do molusco *Murex*, – bem como o índigo natural – extraído da planta *Isatistinctoria*. Tem-se ainda o conhecimento de que, por volta de 3000 a.C., surgiram alguns corantes inorgânicos sintéticos, como, por exemplo, o Azul Egípcio^[21].

Em 1856, o químico William H. Perkin sintetizou o primeiro corante orgânico, o *Mauve*, com uma técnica mais apurada através da oxidação da fenilamina ou anilina com dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$). Perkin criou a primeira indústria de corante orgânico sintético e, via pesquisa, desenvolveu novos corantes sintéticos^[21].

A Figura 1^[22], a seguir, exemplifica a diversidade de cores proporcionada pelos corantes sintéticos.



Figura 1: Corantes em pó em diversas cores^[22].

Desde então, o setor químico de corante encontra-se em nítida expansão. Após os primeiros polos produtores de corantes terem sido criados na Alemanha, Inglaterra, França e Suíça no final do século XIX, nos anos de 1994 e 1995, as grandes corporações implantaram unidades fabris próprias ou com parceiros econômicos locais em diversos países asiáticos (China, Índia e Indonésia, por exemplo)^[21].

O Brasil também possui algumas indústrias do setor, tais como: BASF, Clariant, Brancotex, Dry Color etc., que são as principais fornecedoras do mercado nacional para o segmento de tintas e vernizes^[21].

1.2 Classificações dos corantes orgânicos

Existem diversos tipos de corantes em uso nos mais diversos segmentos econômicos, que são largamente empregados em tintas, vernizes utilizados nas indústrias automotivas, de construção civil, em tinta gráfica, cosméticos, domissanitários, alimentos, plásticos, papel, borracha, farmacêutico etc. Como há uma grande variedade de corantes, que ultrapassam a ordem de 10.000 tipos, tem-se a necessidade da classificação destes em grupos^{[2] [21] [23] [24] [25]}. Tendo em vista que os corantes, pigmentos e branqueadores ópticos são compostos complexos, sua classificação em fórmulas químicas é dificultada, pois alguns são misturas de vários compostos, e outros não possuem uma estrutura química definida. Portanto, o uso da nomenclatura química é raramente utilizada. Assim, os corantes são identificados pelos nomes comerciais. Entretanto, vários corantes são comercializados com nomes diferentes. Para identificar o mesmo corante entre os fabricantes foi criado o *Colour Index* (CI), publicado no *American Association of Textile Chemists and Colorists*, bem como a *British Society of Dyers and Colorists*, que contém uma lista organizada de nomes e números para os mais diversos corantes^{[10][21]}.

Antes de iniciar a classificação dos corantes, faz-se importante conhecer a estrutura básica de tais compostos, que apresentam dois grupos principais, a saber:

- Cromóforo: é um grupo funcional ou um conjunto de grupos funcionais responsável(is) pela absorção de luz na faixa do visível e da cor, normalmente compostos por múltiplos anéis aromáticos combinados com alquenos, carbonila ($>C=O$), azo ($-N=N-$), nitro ($-NO_2$), e grupos que formam grandes cadeias de ligações duplas conjugadas^[10]. Vale destacar que um corante pode ter mais de um tipo de cromóforo; e
- Auxocromo: é um grupo funcional que tem a característica de modificar o comprimento de ondas da luz que o cromóforo absorverá, modificando a cor e a intensidade desta. Normalmente são grupos hidroxila ($-OH$), amino ($-NH_3$) e sulfonato ($-SO_3^-$). Os auxocromos tornam o corante mais hidrofílico e, conseqüentemente, mais solúvel em água, através dos grupos já citados na estrutura dos corantes^{[10] [26]}.

Classe	Classificação por aplicação
Acridina	Básicos, pigmentos orgânicos
Aminocetona	À tina, mordentes
Antraquinona	Ácidos, mordentes, à tina, dispersos, azóicos, básicos, diretos, reativos, pigmentos orgânicos
Ao enxofre	Enxofre, à cuba
Azina	Ácidos, básicos, solventes, pigmentos orgânicos
Azo	Ácidos, diretos, dispersos, básicos, mordentes, reativos
Azóico	Básicos, naftóis
Bases de oxidação	Corantes especiais para tingimento de pelo, pelegos, cabelos
Difenilmetano	Ácidos, básicos, mordentes
Estilbeno	Diretos, reativos, branqueadores ópticos
Ftalocianina	Pigmentos orgânicos, ácidos, diretos, azóicos, à cuba, reativos, solventes
Indamina e Indofenol	Básicos, solventes
Indigóide	À tina, pigmentos orgânicos
Metina e Polimetina	Básicos, dispersos
Nitro	Ácidos, dispersos, mordentes
Nitroso	Ácidos, dispersos, mordentes
Oxazina	Básicos, mordentes, pigmentos orgânicos
Quinolina	Ácidos, básicos
Tiazina	Básicos, mordentes
Tiazol	Branqueadores ópticos, básicos, diretos
Triarilmetano	Ácidos, básicos, mordentes
Xanteno	Ácidos, básicos, mordentes, branqueadores ópticos, solventes

Tabela 1: Classificação dos corantes segundo as classes químicas e por aplicação^[21].

Os corantes podem ser classificados de acordo com as classes químicas a que pertencem ou conforme as aplicações a que se destinam. Entretanto, aqui se utilizará a classificação pelo critério das classes químicas, que são 20 tipos, conforme apresentado na Tabela 1^[21].

1.3 Azocorantes

A grande variedade de cores disponíveis no mercado é atribuída aos corantes orgânicos sintéticos, sendo estes amplamente empregados no setor industrial de tintas e vernizes, por se tratarem de um elemento fundamental que, muitas vezes, expressam o gosto, a personalidade e diversas sensações aos mais diversos tipos de consumidores. A tabela 2 apresenta algumas estruturas de azocorantes.

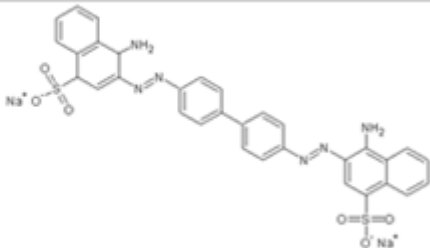
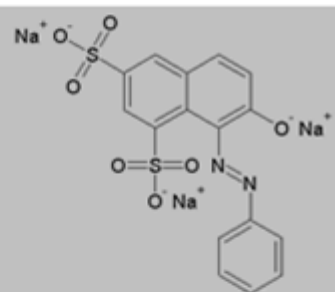
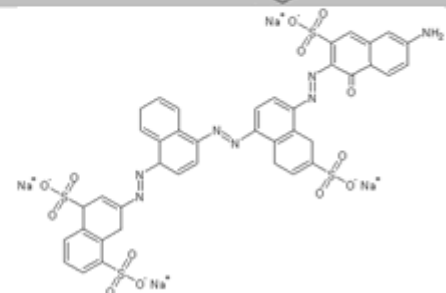
Azocorantes				
Corante	Estrutura	Massa Molar	Solubilidade em Água	λ_{max}
Vermelho Congo		696,664 g/mol	116 g/L	350 nm
Laranja G		452,363 g/mol	80 g/L	474 nm
Azul Direto 71		1029,88 g/mol	20g/L	594 nm

Tabela 2: Azocorantes: (a) Vermelho Congo; (b) Laranja G; (c) Azul Direto^[27].

Este é o grupo de corante mais diversificado e utilizado no mercado mundial, por ser de uso fácil, versátil e de menor custo, uma vez que boa parte dos corantes produzidos possui em sua estrutura química um grupo funcional Azo, sendo, assim, a classe de corante mais empregada nas indústrias.

Os azocorantes apresentam em sua estrutura um anel naftaleno ligado a um segundo anel benzeno, por um grupo azo (-N=N-). Tal grupo de corante também é subdividido em relação à quantidade de ligações azo existentes, a saber: monoazo, diazo, b-naftol, naftol AS, azo toners, benzoimidazol, diazo de condensação, azo complexado com metais e isoindolinona/isoindolina^{[2] [28]}. A figura 2 apresenta a estrutura química dos azocorantes^[28].

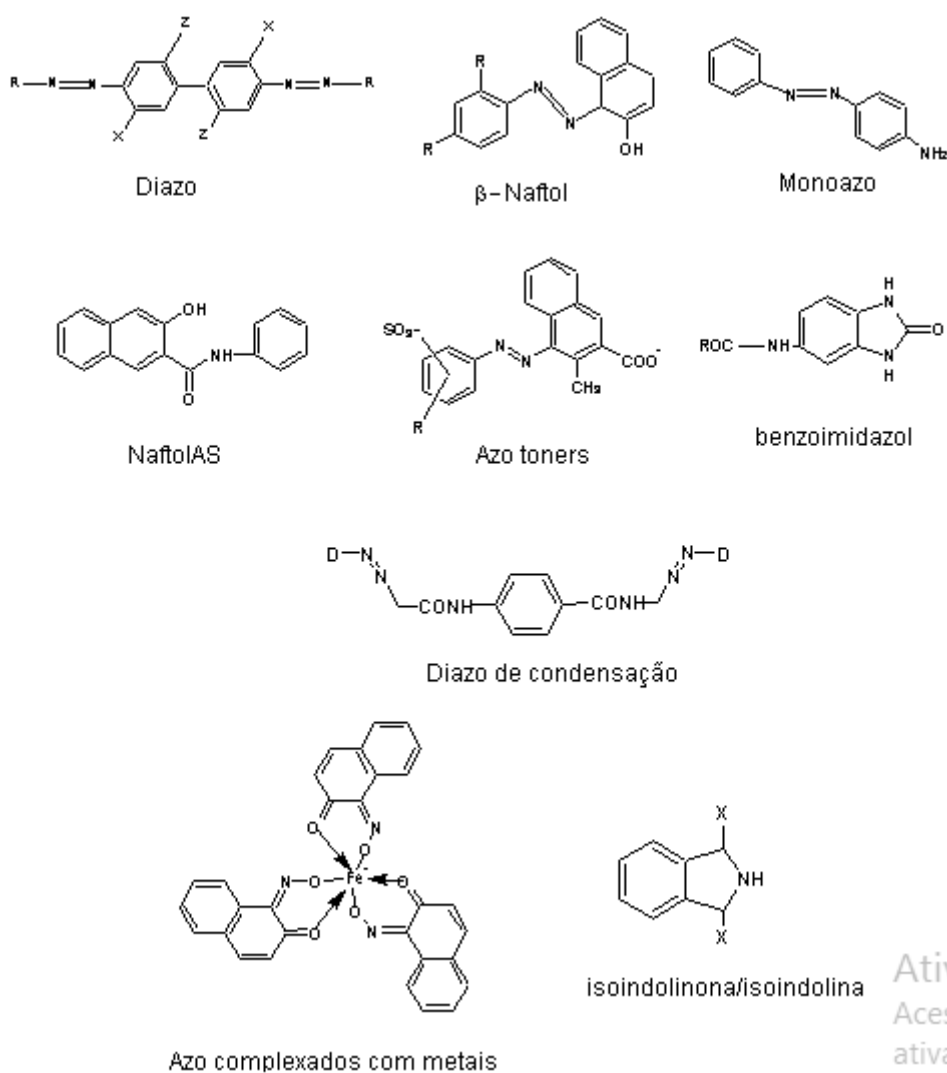


Figura 2: Tipos de Azocorantes.

Ativ
Aces
ativa

1.4 Os corantes e o meio ambiente

A poluição da água vem crescendo em muitas nações, tornando-se um grande problema ambiental, tendo em vista que a crescente demanda por água pela humanidade também torna o assunto de maior relevância, o que demanda mais investimentos e esforços científicos em busca de métodos mais eficientes de tratamento de resíduos industriais, além de economicamente favoráveis em relação aos métodos atuais^{[1][13]}.

Os corantes possuem uma peculiaridade particular por deterem elevado grau de toxicidade, com diversos efeitos para o meio ambiente e os organismos vivos e seres humanos, principalmente quando descartados antes do tratamento de efluentes. Muitos dados não levam em conta as contaminações feitas pelos consumidores, que descartam produtos (tintas e vernizes, por exemplo) contendo diversos contaminantes, inclusive, os corantes, através da lavagem de equipamentos de trabalho e embalagens, contaminando, de algum modo, os recursos hídricos (lençóis freáticos, rios, lagos, lagoas e oceanos).

Quando da contaminação de rios e lagos por corantes, que podem até ser identificados pela coloração, têm-se vários danos à fauna e flora desses locais, causando um grande impacto ambiental, pois, até nas menores concentrações e com suas intensas colorações, os corantes restringem ou bloqueiam a passagem da radiação solar, diminuindo, assim, a fotossíntese natural, provocando alterações na biota aquática, causando toxicidade aguda e crônica de ecossistemas, reduzindo a quantidade de oxigênio disponível no meio. Alguns corantes também podem aumentar a demanda biológica de oxigênio dos recursos hídricos contaminados^{[4][5][13]}.

Enquanto poucos tipos de corantes não possuem uma toxicidade aguda significativa, uma grande parte, em especial, os azocorantes, são conhecidos por serem mutagênicos, carcinogênicos e teratogênicos; sobretudo, os azocorantes que possuem em sua estrutura anéis aromáticos e por produzirem, em sua rota de decomposição, aminas aromáticas – altamente tóxicas – podendo ainda apresentar riscos explosivos após a clivagem redutora do grupo azo dentro das estações de tratamento^{[5][7]}.

Por outro lado, também se tem os efeitos desses corantes nos seres humanos, pois, se os recursos hídricos são contaminados, de algum modo haverá a ingestão destes corantes por humanos, e a contaminação por via oral é a mais preocupante, sendo que um grupo reduzido de corantes apresentam toxicidade oral, LD50 (dose letal para matar 50% da população) de 5 g por kg, e são encontrados nos azos corantes, particularmente, nos bis-azo e catiônicos.

Estudos apontam que os corantes que são ingeridos podem ser metabolizados por duas rotas no organismo. O metabolismo dos corantes solúveis se dá pela flora intestinal, e os insolúveis, pelo fígado. Entretanto, em ambos os casos, pode haver formação dos intermediários tóxicos, mutagênicos, carcinogênicos e teratogênicos, dependendo da estrutura do corante^[7], podendo ocorrer os mesmos efeitos nos ecossistemas aquáticos.

Os corantes diazos, que possuem em sua estrutura grupos sulfonados, foram desenvolvidos para reagirem com grupos amina e hidroxila, como, por exemplo, as resinas acrílicas que possuem diversos grupos hidroxilas, as resinas a base de nitrocelulose, tecidos etc., que também estão presentes em todos os organismos vivos constituídos de proteínas, enzimas, entre outras^[9].

1.5 A escolha do corante

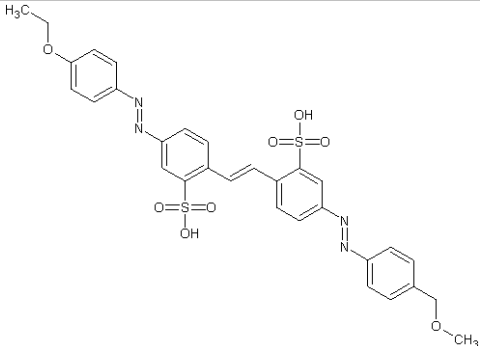
<i>Direct Yellow 12</i>				
Classe	Estrutura	Massa Molar	Solubilidade em Água	λ_{\max}
Azo		680.099 g/mol	30 g/L	350 nm

Tabela 3: Corante utilizado no estudo: *Direct Yellow 12*^[29].

O corante escolhido para a realização do presente estudo foi o *Direct Yellow 12* ou Amarelo Direto 12 ou Crisofenina (Tabela 3), por ser utilizado largamente em indústrias de tintas, vernizes, papel, têxtil etc., e ainda, por ser um

corante da classe azo, do grupo diazo, aromático, e por possuir o grupo auxocromo sulfonato, incrementando a sua solubilidade em água em 1,5 g/L, o que favorece a contaminação dos ecossistemas e seres vivos.

1.6 As formas de remoção

Com o conhecimento dos impactos ambientais e os riscos impostos à sociedade, tem-se a pressão sobre os descartes indevidos de resíduos de corantes não tratados nos recursos hídricos, impondo às empresas do setor a necessidade e obrigatoriedade do tratamento eficiente dos efluentes, para não haver qualquer tipo de contaminação. Com a obrigatoriedade do tratamento de resíduos, as empresas necessitam de estações de tratamentos com diversos métodos e controle de qualidade dos efluentes lançados, agregando mais custo para os mais diversos seguimentos^[5].

Os governos, ao redor do mundo, criaram diversas legislações que impõem maior controle e redução dos riscos ambientais, reduzindo drasticamente o impacto ambiental. Porém, tais medidas acresceram no custo das estações de tratamento, uma vez que alguns corantes são capazes de ser identificados a olho nu pela mudança da coloração de rios e lagos nas concentrações de até 1 ppm (1 mg/L). Consequentemente, os investimentos em pesquisa crescem a cada ano em busca de métodos alternativos de menor custo e de maior eficiência para o tratamento de águas residuais^{[5] [7] [30]}.

Atualmente tem-se o conhecimento de várias técnicas de tratamento, como: coagulação, floculação, eletrocoagulação, foto-fenton, fotocátalise, floculação-coagulação química, ultrafiltração, oxidação enzimática, biológica, adsorção e outras^{[5] [1]}, que podem ser divididas em três categorias: 1) biológica; 2) química; e, 3) física, sendo que cada qual possui vantagens e desvantagens. É de notório saber que o tratamento adotado pelas empresas sempre será aquele que forneça o melhor custo benefício, uma vez que muitos tratamentos se tornam inviáveis, em grande escala, pelo custo de infraestrutura, equipamentos e/ou reagentes, e/ou demanda energética, e/ou tempo do processo, devido à alta complexidade dos efluentes gerados. Muitos processos de tratamento são

complexos, requerendo várias etapas, sendo assim, uma combinação de diferentes métodos em prol dos resultados desejados^[17].

A adsorção é um dos métodos mais eficientes para remoção de poluentes de efluentes, por ser de fácil operação e não possuir nenhuma toxicidade dos adsorventes, além da alta capacidade de adsorver poluentes. Alguns adsorventes oferecem a vantagem de realizar a dessorção para recuperação do nanoadsorvente para reaproveitamento destes em vários ciclos do processo, tornando o seu uso prático e de baixo custo^{[1] [30]}. Existem vários tipos adsorventes, tais como: carvão ativado, sílica gel, bauxita, resinas de troca iônica, derivados de celulose, nanopartículas, entre outros^{[5] [7]}. Em geral a adsorção é um método lento, não econômico, porém, efetivo, principalmente, para volumes de pequenas escalas^[7]. No caso da remoção de DY12 de meios aquosos, são encontradas na literatura algumas técnicas de adsorção inovadoras que combinam diferentes materiais.

Ghaedi e colaboradores estudaram a adsorção de DY12 de meio aquoso com carvão ativado carregado com nanopartícula de prata^[31]. As condições ideais do processo foram estabelecidas em pH = 1 e tempo de equilíbrio de 10 minutos. A adsorção ajustou-se ao modelo de isoterma de Langmuir, em que a capacidade máxima de adsorção encontrada foi de 454,54 mg/g. A cinética do processo de adsorção ajustou-se melhor ao modelo de Pseudo Segunda Ordem e o estudo termodinâmico apontou para uma adsorção espontânea e endotérmica.

Um outro estudo de adsorção de DY12 de águas residuais com carvão ativado carregado com nanofios de cádmio foi conduzido por Ghaedi e colaboradores^[32]. Foi verificado que o pH ótimo de adsorção foi 1 e constatou-se a dependência do tempo de equilíbrio com a concentração inicial de poluente. Os resultados ajustaram-se melhor ao modelo de isoterma de Langmuir, em que a capacidade máxima de adsorção encontrada foi de 357,14 mg/g. Quanto à cinética da adsorção, os autores verificaram novamente um bom ajuste ao modelo de Pseudo Segunda Ordem envolvendo difusão intrapartícula. O estudo termodinâmico revelou um processo de adsorção também espontânea e endotérmica.

Aljeboree e colaboradores estudaram a adsorção de DY12 de meio aquoso com carvão ativado da casca do coco^[33]. Os autores também evidenciaram uma adsorção via modelo de Langmuir, mais favorável em pH = 1, porém com uma baixa capacidade máxima de adsorção (9,9 mg/g). O estudo cinético mostrou o melhor ajuste ao modelo de Pseudo Primeira Ordem e o estudo termodinâmico apontou uma adsorção espontânea e exotérmica.

Hajati e colaboradores investigaram a adsorção de DY12 de meio aquoso com carvão ativado carregado com nanopartícula de ZnS:Mn^[34]. A máxima adsorção foi observada em pH = 2, para 90,05 mg/g, de acordo com o modelo de Langmuir. O modelo de Pseudo Segunda Ordem foi o que melhor ajustou os resultados cinéticos. Já os ensaios termodinâmicos apontaram uma adsorção espontânea e endotérmica.

Em outro artigo, Revathi e colaboradores estudaram a adsorção de DY12 de meio aquoso com carvão ativado de *Jatropha Curcus*^[35]. Diferentemente dos estudos anteriores, a adsorção foi mais favorável em pH levemente alcalino (7,8). Os autores verificaram um processo de adsorção em multicamadas, bem ajustado pelo modelo de isoterma de Freundlich, e a capacidade máxima de adsorção foi estimada em 39,31 mg/g. O estudo cinético mostrou que o tempo de equilíbrio foi de 20 minutos e a cinética da adsorção seguiu o modelo de Pseudo Primeira Ordem.

A remoção de DY12 de meios aquosos encontra uma importante lacuna na literatura com relação ao uso de adsorventes magnéticos. Nessa direção, o presente estudo trouxe de forma inovadora o emprego de nanoadsorventes magnéticos do tipo *core-shell*, de tamanhos médios distintos, para promover a separação do poluente orgânico DY12 de soluções aquosas. A parte magnética do nanoadsorvente foi elaborada a partir de nanopartículas de $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, contendo um núcleo de ferrita de manganês, que apresenta valores elevados de magnetização de saturação e susceptibilidade magnética, envolto por uma camada superficial de maghemita, que apresenta alta capacidade adsortiva. Para se obter uma capacidade adsortiva mais efetiva, as nanopartículas foram funcionalizadas com CTAB conduzindo à obtenção do nanoadsorvente $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@ \text{CTAB}$.

Capítulo 2 – Nanoadsorvente magnético proposto ($\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@ \text{CTAB}$)

2.1 A escolha dos nanoadsorventes e da funcionalização

Entre os principais objetivos do presente estudo tem-se a remoção eficiente do corante DY12 de soluções aquosas por separação química assistida magneticamente, com perspectiva para aplicações industriais.

A adsorção magneticamente assistida (Figura 3) oferece os benefícios da facilidade de aplicação, da rápida separação dos nanoadsorventes, da minimização de resíduos gerados e do excelente custo benefício para as indústrias.

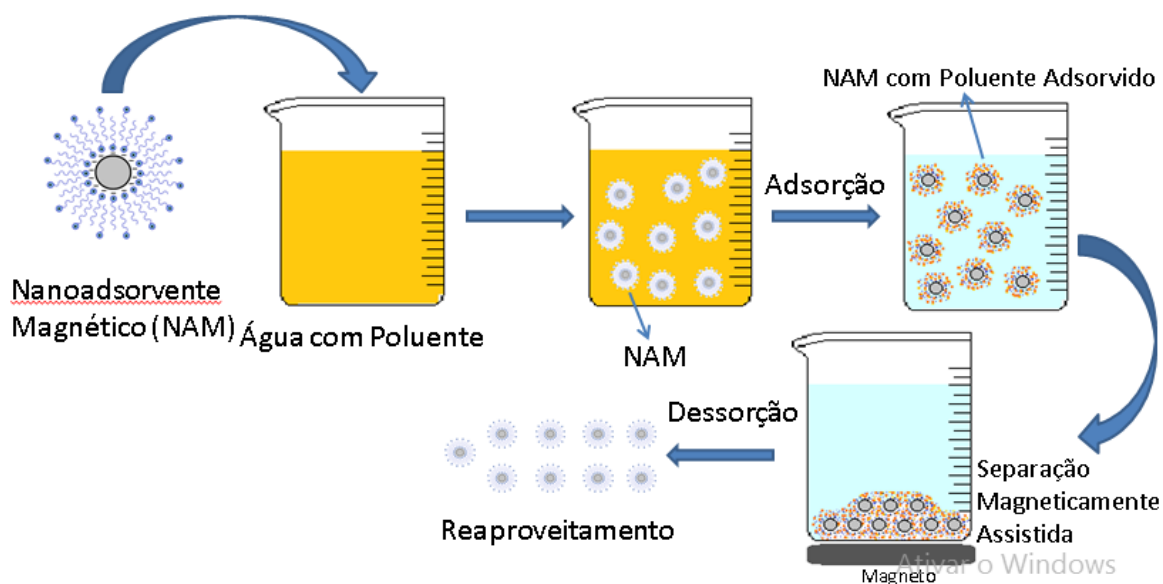


Figura 3: Adsorção magneticamente assistida.

Na literatura, as principais técnicas de remoção de corantes em soluções aquosas por adsorventes alternativos encontrados envolvem o uso de resíduos de sementes, curtumes, cinza de carvão, carvão ativado carregado com nanopartículas e nanopartículas magnéticas, celulose, células de microrganismos com nanopartículas magnéticas, carvão ativado de fontes alternativas, quitosana Fe(III) magnética, nanotubos de carbono revestidos com nanopartículas magnéticas e nanopartículas dentre outros^{[8] [14] [15] [16]}.

Nesse sentido, o presente estudo teve por foco a melhoria da eficiência da separação, fazendo uso do processo de adsorção magneticamente assistido, sendo utilizado um nanoadsorvente precursor alternativo do tipo *core-shell* (Figura 4), do tipo $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

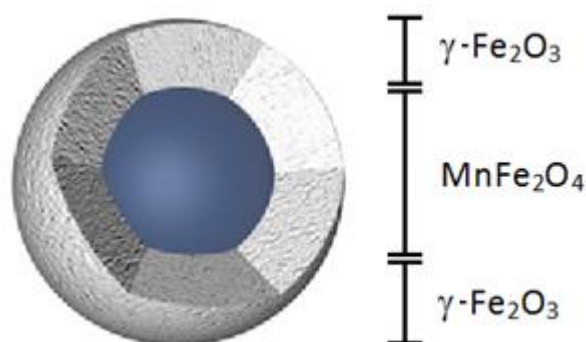


Figura 4: Ilustração da nanopartícula do modelo core-shell. Núcleo de ferrita de manganês (MnFe_2O_4) coberto por uma camada de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)^[36].

A escolha deste adsorvente se justifica por ser um magneto mole, possuir magnetização de saturação e susceptibilidade magnética, em temperatura ambiente, muito mais elevada que a maghemita, e por ser uma nanopartícula do tipo *core-shell*, pois, o *core* (MnFe_2O_4) não possui resistência química em soluções ácidas, e deve ser protegido por uma *shell* de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), por possuir maior resistência química em meios ácidos ($\text{pH} < 2,5$).

Os nanoadsorventes apresentam uma grande vantagem em relação aos macroadsorventes: possuem uma grande área superficial por poucos gramas de partículas, o que lhes confere uma grande razão área superficial/volume, quando comparados às macropartículas, conforme evidenciado na tabela 4.

É na superfície do nanoadsorvente que se tem a adsorção do corante, ou seja, a adsorção ocorre nos sítios ativos ou sítios de adsorção de cada nanopartícula. Conseqüentemente, as partículas menores terão mais sítios ativos disponíveis, tanto por terem maior área superficial, quanto pela maior quantidade de partículas por peso. Como resultado, a capacidade de adsorção de corante tende a ser maior.



Raio (cm)	0,05	0,5	5
Área superficial (cm ²)	0,03142	3,142	314,159
Volume (cm ³)	0,00052	0,524	523,599
Razão entre Área superficial e volume da esfera	6,42:1	5,99:1	0,59:1
Densidade = 1 mg/cm ³			
Peso de cada partícula (mg)	$5,24 \times 10^{-08}$	$5,24 \times 10^{-05}$	$5,24 \times 10^{-02}$
Numero de partícula em 1 g	$1,91 \times 10^7$	$1,91 \times 10^4$	19,1
Área superficial de todas as partículas (cm ²)	$6,00 \times 10^5$	$6,00 \times 10^4$	$6,00 \times 10^3$

Tabela 4: Relação comparativa de esferas com diferentes raios.

É na superfície do nanoadsorvente que se tem a adsorção do corante, ou seja, a adsorção ocorre nos sítios ativos ou sítios de adsorção de cada nanopartícula. Conseqüentemente, as partículas menores terão mais sítios ativos disponíveis, tanto por terem maior área superficial, quanto pela maior quantidade de partículas por peso. Como resultado, a capacidade de adsorção de corante tende a ser maior.

De acordo com as propriedades magnéticas, quanto menor for o tamanho médio da nanopartícula, menor será sua magnetização, uma vez que o momento magnético é proporcional ao volume da nanopartícula. Como a separação dos nanoadsorventes se dá de modo magneticamente assistido, espera-se, então, que tal separação seja mais lenta para as partículas menores em comparação às partículas maiores. A escolha da nanoadsorventes deve ter por base o balanço entre a capacidade de adsorção e as suas propriedades magnéticas. Neste sentido, com intuito de se observar a influência do tamanho dos nanoadsorventes na adsorção do corante, fez-se o estudo com dois nanoadsorventes de tamanhos médios diferentes, porém, de mesma composição.

Em testes preliminares, os resultados obtidos se mostraram ineficazes por indicar que não houve adsorção do corante. Porém, na literatura, foi encontrada

uma solução simples, prática e de baixo custo, com base na funcionalização das nanopartículas com o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB)^[37]. A escolha do CTAB se deu por sua estrutura química, que permite a formação de uma dupla camada de surfactação sobre a nanopartícula, com carga positiva, favorecendo a interação eletrostática com os grupos funcionais sulfonato (SO_3^-) de carga negativa do corante, além de sua longa cadeia carbônica, que permite também interações atrativas hidrofóbicas com as moléculas do corante.

No tópico a seguir tem-se a apresentação da síntese, bem como a funcionalização e as caracterizações (morfológica, estrutural e magnética) dos nanoadsorventes aqui utilizados.

2.2 Sínteses dos nanoadsorventes

As nanopartículas de ferrita de manganês precursoras foram elaboradas pelo método hidrotérmico ($T \approx 100^\circ\text{C}$), a partir da policondensação inorgânica obtida pela coprecipitação de uma mistura de sais de íons bivalentes (Mn^{2+}) e trivalentes (Fe^{3+}) em meio alcalino^[38]. A coprecipitação, em relação a outras técnicas, é mais vantajosa por fornecer baixa polidispersão do tamanho das nanopartículas, custo reduzido de reagentes e equipamentos, possibilidade de realizar sínteses maiores e baixa complexidade^[39].

Para a síntese da nanopartícula de menor tamanho, rotulada como PHMnSM, foram utilizadas as seguintes soluções reagentes: 333 mL de cloreto férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) a 0,5 mol/L, 167 mL de cloreto de manganês tetra hidratado ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) a 0,5 mol/L, 167 mL de ácido clorídrico (HCl) a 2,0 mol/L, 1333 mL de água tipo 1 (obtida com a purificadora Elga Modelo Option - 7BP) e 240 mL de solução de metilamina (CH_3NH_2) a 40%. Em um béquer de 5 L foi adicionado o $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, HCl e água tipo 1, levando-se ao aquecimento até a fervura, em uma chapa sob agitação constante. Em seguida foi adicionada a CH_3NH_2 , permanecendo por 30 minutos sob aquecimento e agitação constante.

Para a síntese da nanopartícula de maior tamanho, rotulada como PHMnS, foram utilizadas as seguintes soluções reagentes: 333mL de cloreto férrico hexa

hidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) a 0,5 mol/L, 167 mL de cloreto de manganês tetra hidratado ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) a 0,5 mol/L, 167mL de ácido clorídrico (HCl) a 2,0 mol/L, 2000mL hidróxido de sódio (NaOH) a 2mol/L. Em um béquer de 5 L adicionou-se o NaOH, levando-se ao aquecimento até a fervura, em uma chapa de aquecimento sob agitação constante. Em seguida, foram adicionados os reagentes $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e HCl àqueles previamente misturados, permanecendo por 30 minutos sob aquecimento e agitação constante.

A coprecipitação se dá quando existe a supersaturação dos íons metálicos (Fe^{3+} e Mn^{2+}) em meio alcalino, resultando na formação de pequenos núcleos cristalinos estáveis. Tais núcleos deslocam o equilíbrio da solução para o sentido do crescimento destes cristais (nanopartículas), reduzindo a concentração dos íons metálicos em solução. A Equação 1 representa simplificada a reação de policondensação com formação da ferrita de manganês, e a figura 5 ilustra o processo de coprecipitação discutido.

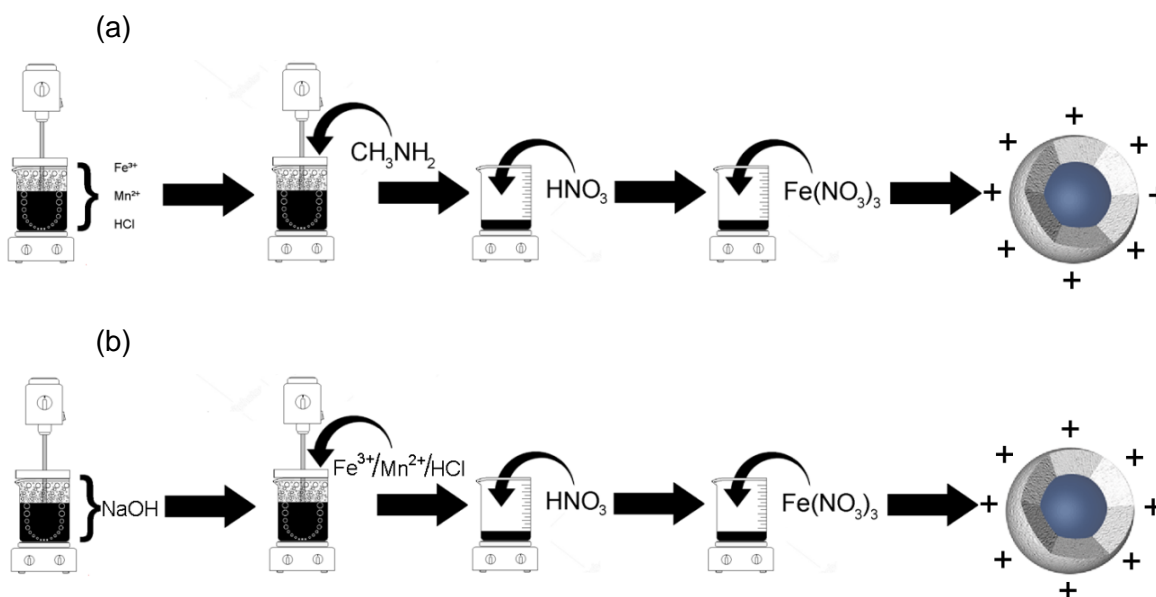


Figura 5: Esquema global da síntese da ferrita de Manganês: (a) com metilamina (b) com hidróxido de sódio.

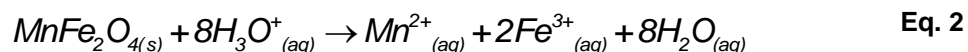


Diante do exposto, a nucleação e o crescimento cristalino ocorrem simultaneamente, porém, têm-se alguns fatores que causam interferência na formação da nanopartícula e que poderão favorecer o crescimento ou a nucleação dos cristais. Um dos parâmetros é o tipo de base utilizada, que determina diretamente o pH alcalino da solução. A adição de bases mais fortes acarreta em um aumento substancial do pH da síntese, favorecendo a desprotonação dos aquocomplexos e promovendo o crescimento cristalino das partículas. Essa foi estratégia utilizada para a síntese das duas amostras de nanopartículas com tamanhos médios distintos ^[39].

Outro fator que influencia o tamanho médio das nanopartículas é a taxa de agitação, que interfere diretamente no tamanho das nanopartículas, pois, quanto maior for a velocidade de agitação, menor será o tamanho médio das partículas por favorecer a formação de núcleos cristalinos^[40]. E ainda, outro fator que também influencia o tamanho médio da partícula durante a síntese é a velocidade de adição dos reagentes durante a fervura da solução inicial. Aqui, adições mais lentas favorecem o crescimento cristalino da nanopartícula e, conseqüentemente, a formação de nanopartículas de maior tamanho médio ^[40].

Após os 30 minutos de reação, o produto da síntese é colocado em repouso até voltar à temperatura ambiente para, em seguida, ser posto sobre um ímã para a completa precipitação das nanopartículas. Concluído tal processo, o sobrenadante é retirado do béquer reacional, e o precipitado é lavado duas vezes com água tipo 1, decantado novamente com auxílio de um magneto, sendo removido o sobrenadante. A importância da lavagem é a remoção de qualquer reagente ou subproduto solúvel do meio reacional. Com o término da lavagem, as nanopartículas coaguladas são cobertas com solução de ácido nítrico (HNO₃) a 2 mol/L, durante 12 horas, sobre um ímã e, após o tempo de repouso, o sobrenadante é novamente removido. O processo em questão se dá em prol da remoção dos óxidos não cristalinos formados durante a reação e dos produtos secundários indesejáveis produzidos durante a reação de síntese – o que implica na degradação de nanopartículas menores, além de conferir uma carga positiva na superfície das nanopartículas.

As nanopartículas de ferrita de manganês ($MnFe_2O_3$) obtidas são suscetíveis ao ataque por ácidos, que causam a dissolução destas, conforme evidenciado na equação 2. Com o objetivo de proteger as nanopartículas de possíveis ataques ácidos, efetua-se um tratamento de superfície com solução de nitrato férrico ($Fe(NO_3)_3$) a 0,5 mol/L à fervura por 30 minutos.



Neste contexto, as nanopartículas sofrem um enriquecimento em ferro devido à formação de uma camada superficial de maghemita ($\gamma\text{-}Fe_2O_3$). Assim, em termos de composição, as nanopartículas precursoras podem ser classificadas como sendo do tipo *core-shell*, onde o *core* corresponde à ferrita de manganês e a *shell* é a camada superficial de maghemita ($MnFe_2O_4@ \gamma\text{-}Fe_2O_3$)^[41]. Após o tratamento de superfície, o sistema é resfriado à temperatura ambiente para, em seguida, realizar diversas lavagens com acetona visando à remoção do excesso de contra-íons dos reagentes utilizados durante a síntese. É nesse ponto que se tem a opção de obter-se o ferrofluido ou as nanopartículas coaguladas.

Para a obtenção do ferrofluido, figura 6, após a lavagem com acetona e a remoção do sobrenadante, é preciso adicionar pequenas alíquotas de água sob agitação e, via aquecimento brando, a remoção completa de acetona do ferrofluido.

Para a obtenção da nanopartícula seca ou em pó, figura 7, realiza-se a completa remoção da acetona sem adição de água, e leva-se à secagem em estufa por 8 horas a 80 °C; e após o resfriamento, faz-se a maceração com almofariz de ágata.

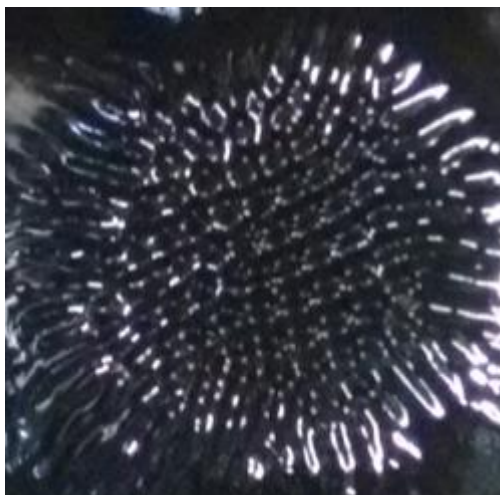


Figura 6: Ferrofluido.



Figura 7: Nanopartícula em pó sobre ímã.

2.3 Funcionalização dos nanoadsorventes

A funcionalização das nanopartículas com CTAB tem por objetivo permitir uma eficiente adsorção do corante, devido às suas características estruturais.

Existem várias técnicas de modificação (funcionalização) da superfície das nanopartículas, com o objetivo de aumentar a capacidade de adsorção destas. Uma das técnicas utilizadas para a funcionalização da superfície se dá com os agentes surfactantes, que favorecem as interações, do tipo van de Waals, entre o composto adsorvido e as nanopartículas^[37].

O processo de funcionalização da nanopartícula com CTAB foi realizado em temperatura ambiente e fez uso dos seguintes reagentes: 800 mL de solução de NaOH a pH 10,0, 100 mg de nanopartícula e 50 mg de CTAB colocados em um béquer. A dispersão foi sonicada por 10 minutos com um dispersor Gehaka DU-15 e, posteriormente, levada ao agitador orbital por 30 minutos a 400 RPM. Finalmente, a dispersão foi colocada em repouso sobre imã por 30 minutos. Em seguida, o sobrenadante foi removido e as nanopartículas funcionalizadas foram secas em temperatura ambiente por 24 horas. O processo de secagem também pode ser feito com a utilização de uma estufa a 30°C. É importante salientar que a quantidade de CTAB, figura 8, adicionada foi bem superior à sua concentração admicelar crítica, o que permitiu a obtenção de uma dupla camada de surfactação, conforme ilustrado na figura 9.

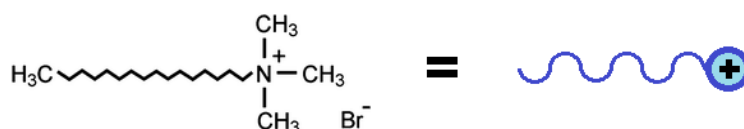


Figura 8: Estrutura e Representação do CTAB.

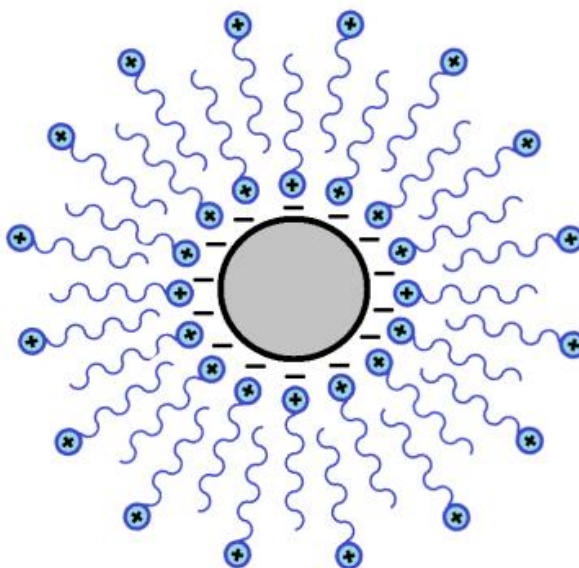


Figura 9: Ilustração da nanopartícula funcionalizada.

Para se verificar a funcionalização das nanopartículas com CTAB foram realizadas medidas de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).

A figura 10 apresenta a comparação entre os espectros de FTIR do CTAB puro e do nanoadsorvente (NP-CTAB). Como se pode observar, o espectro do nanoadsorvente apresenta as frequências características do CTAB puro, com os estiramentos $\text{CH}_3\text{-N}^+$ entre 1395 cm^{-1} a 1488 cm^{-1} , e os estiramentos CH_2 simétrico em 2851 cm^{-1} e assimétrico em 2922 cm^{-1} , confirmando a funcionalização da nanopartícula^[42].

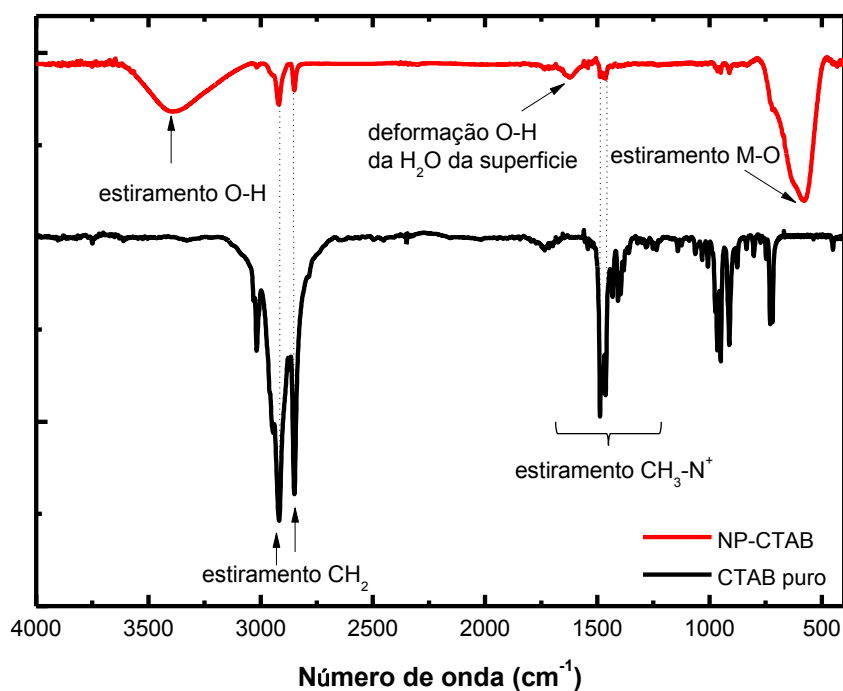


Figura 10: FTIR do CTAB e NP – CTAB.

É importante destacar que o espectro do nanoadsorvente apresenta as frequências características do estiramento (banda larga em 3400 cm^{-1}) e da deformação da ligação H-O (1622 cm^{-1}) da água adsorvida na superfície, e o estiramento da ligação metal oxigênio (M-O) da estrutura cristalina em 572 cm^{-1} ^{[42] [43]}.

2.4 Caracterização estrutural

Os nanoadsorventes funcionalizados – PHMnS e PHMnSM – foram caracterizados pela técnica de Difração de Raio X (DRX) com o difratômetro D8 Focus-Bruker, na tensão de 40kV/30Ma, com radiação Cu-K α com $\lambda = 0,1541$ nm (comprimento de onda) e monocromador de Ge 111. Os raios X atravessam uma amostra de material, o vetor elétrico interage com os elétrons do material para produzir espalhamento e, quando são espalhados por um material com estrutura de cristais, têm-se interferências construtivas e destrutivas entre os raios espalhados, pois, a distância interplanar é da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação, e o resultado de tal processo é a difração. A lei de Bragg, figura 11, relaciona a distância interplanar d com o ângulo θ , onde o ângulo de incidência e de difração, com o λ que é comprimento de onda do raio X e n , é um número inteiro que representa a ordem de difração, conforme demonstrado na equação 3^[44].

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad \text{Eq. 3}$$

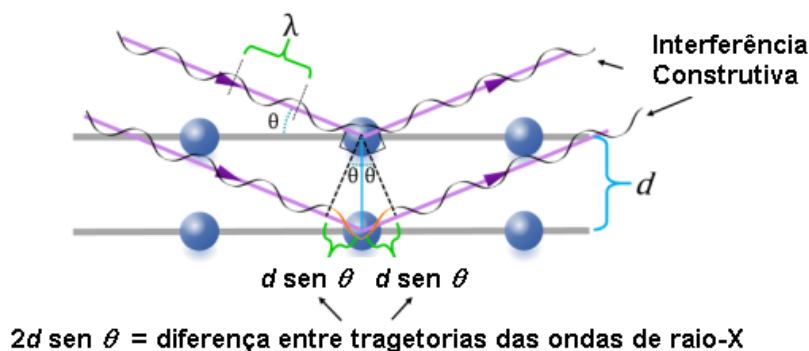


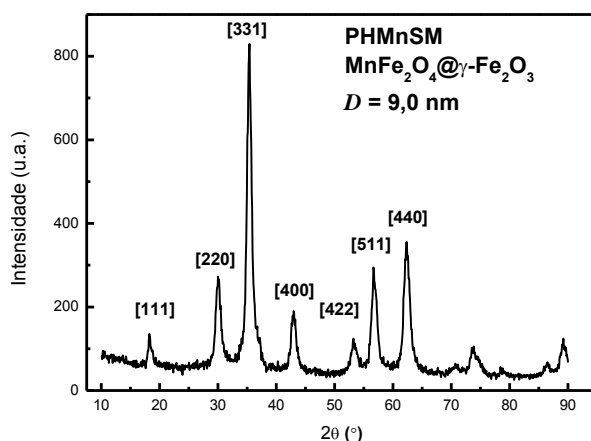
Figura 11: Ilustração da Lei de Bragg^[45].

Observando a figura anterior, em que $2d_{hkl} \sin \theta$ representa a diferença entre as trajetórias das duas ondas de raios-X, se tal diferença for igual a um número inteiro de λ , tem-se uma interferência do tipo construtiva para as demais interferências, que serão do tipo destrutiva. Os raios X somente são refletidos pelo cristal em ângulos de incidência que satisfazem a condição da equação 4, para todos os demais ângulos, ocorrem interferências destrutivas^[44].

$$\text{sen}\theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad \text{Eq. 4}$$

A análise das amostras foi realizada com difratômetro de raios - X empregando-se o intervalo $15^\circ < 2\theta < 120^\circ$ com passo de $0,05^\circ$, com taxa de varredura de $0,1^\circ$ por minuto. Ao observar os resultados da DRX, é possível notar que os topos dos picos são as interferências construtivas nos planos cristalinos e, como a estrutura do cristal, que já é conhecida, é do tipo mineral espinélio (MgAl_2O_4)^[46], sendo os resultados do DRX, bem como as análises destes junto à indexação dos índices de Miller das amostras PHMnS e PHMnSM, conforme evidenciado na Figura 12.

(a)



(b)

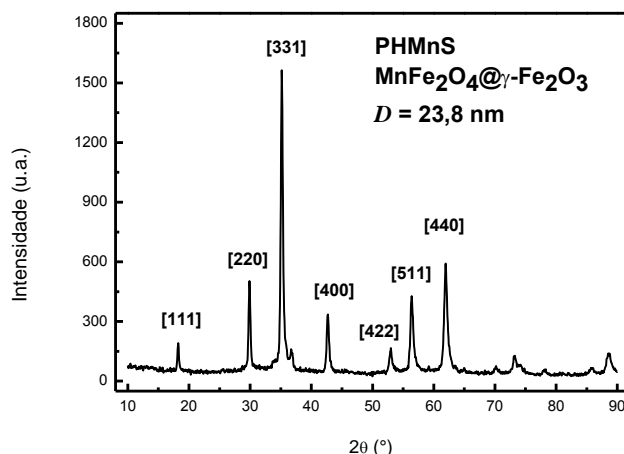


Figura 12: Difratogramas de raios X com indexação dos planos cristalográficos das nanopartículas: (a) PHMnS e (b)PHMnSM.

Os picos indexados, de acordo com os índices de Miller, são características de células cristalinas de estrutura cúbica do tipo espinélio Figura 13.

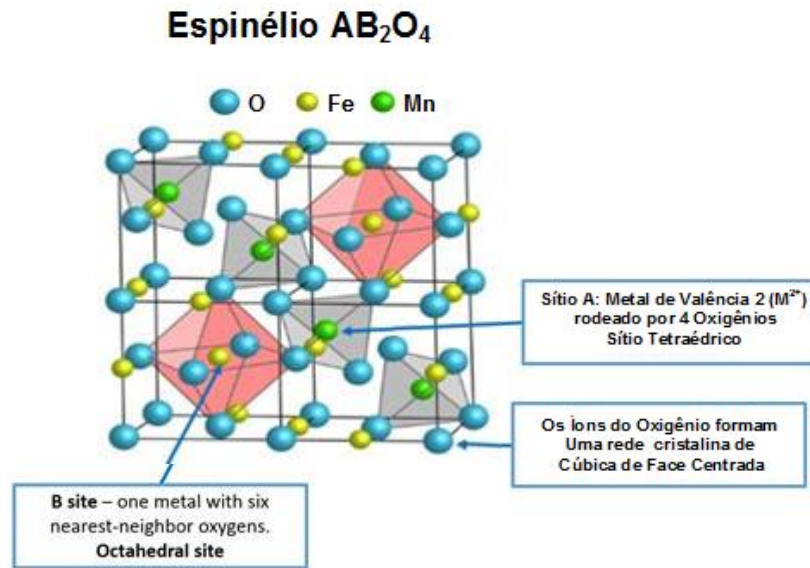


Figura 13: Estrutura cristalina do mineral espinélio^[47].

Fazendo uso das distâncias interplanares, que possuem dependência com os índices de Miller (hkl), e utilizando a equação 5 para simetria cúbicas, é possível provar que as amostras PHMnS e PHMnSM possuem estrutura cristalina do espinélio, onde o valor médio de aresta de cada amostra foi de 0,836 nm e 0,810 nm, respectivamente, de acordo com o valor padrão da *American Society for Testing Material* (ASTM): 0,833 nm.

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \text{Eq.5}$$

Portanto, fazendo uso da equação 6 é possível determinar os tamanhos médios das amostras PHMnS e PHMnSM, demonstrados nos itens (a) e (b), respectivamente.

$$D = \frac{k\lambda}{\varphi \cos\theta} \quad \text{Eq. 6}$$

onde D é o diâmetro médio das partículas, k é a constante associada à geometria – aproximadamente esférica e igual 0,94, λ é o comprimento da radiação incidente, φ é a largura a meia altura do pico de difração, e θ é ângulo de difração.

O tamanho das nanopartículas é obtido pelas médias dos *fittings*, de cada DRX, fazendo uso dos métodos de Lorentz e Gauss. O tamanho médio de PHMnSM e PHMnS foram de 9,0 nm e 23,8 nm, respectivamente.

2.5 Caracterização magnética

O presente estudo teve por proposta remover DY12 por adsorção magneticamente assistida. Assim, as propriedades magnéticas dos nanoadsorventes, magnetização/susceptibilidade magnética foram medidas em temperatura ambiente pela magnetometria SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) de amostra vibrante (VSM – *Vibrating Sample Magnetometer*).

A figura 14 apresentada às curvas de magnetização dos nanoadsorventes à temperatura ambiente. Ali se tem um perfil diferente de magnetização em função do campo magnético aplicado para amostras estudadas, onde na região de baixo campo magnético (< 200 kA/m), a magnetização da amostra PHMnS (23,8 nm) é maior do que a PHMnSM (9,0 nm). Adicionalmente, é preciso observar que a amostra PHMnS atinge a magnetização de saturação em um campo magnético menor (~ 300 kA/m), ao contrário da amostra PHMnSM, que não atinge a saturação magnética em valores de campo – aproximadamente 800 kA/m. As diferenças no comportamento da magnetização das amostras em questão se devem ao fato de que as partículas maiores apresentam momentos magnéticos (μ) superiores às partículas menores, e alinham-se com maior facilidade ao campo magnético aplicado. Além disso, diversos autores reportaram um aumento da desordem dos *spins* de superfície com a diminuição do tamanho das nanopartículas, o que dificulta que as nanopartículas menores atinjam a saturação de magnetização nos regimes de campos magnéticos costumeiramente utilizados (< 800 kA/m)^{[48] [49] [50] [51]}.

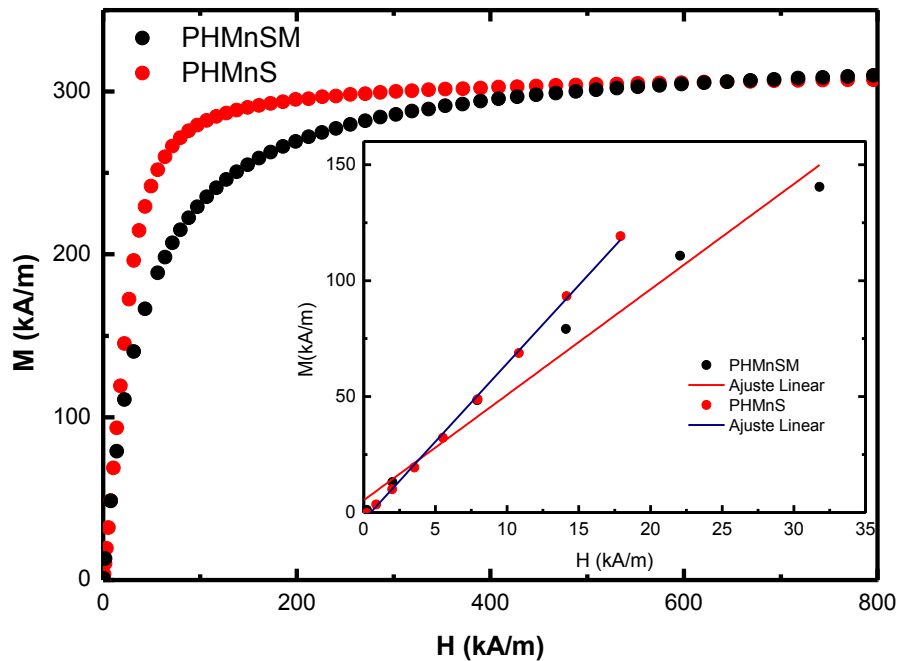


Figura 14: Curva de magnetização dos nanoadsorventes PHMnSM e PHMnS em temperatura ambiente. No *inset* é mostrado o ajuste da curva de magnetização em baixo campo a fim de se determinar a susceptibilidade magnética das amostras pelo ajuste linear.

A magnetização de saturação dos nanoadsorventes é determinada pelo valor máximo obtido da magnetização, quando $H = 800 \text{ kA/m}$ (Tabela 5).

Para a adsorção química magneticamente assistida, a susceptibilidade magnética (χ) é o parâmetro mais importante a ser considerado, uma vez que corresponde a sua capacidade de se magnetizar – de alinhar seus *spins*, na presença de um campo magnético, conforme evidenciado na equação 7,

$$\chi = \frac{M}{H}, \quad \text{Eq. 7}$$

onde M é a magnetização e H é o campo magnético externo aplicado. A susceptibilidade magnética dos nanoadsorventes foi determinada (Tabela5) pelo ajuste linear da curva de magnetização em baixo campo, fazendo uso da equação 7, conforme o *inset* da figura 14.

Amostra	M_s (kA/m)	M_s (emu/g)	χ
PHMnSM	317	61,3	4,5
PHMnS	309	60,1	6,7

Tabela 5: Resultados obtidos para a magnetização de saturação (M_s) e da susceptibilidade dos nanoadsorventes.

Diante do exposto, por um lado, uma magnetização de saturação maior permite uma separação mais rápida dos nanoadsorventes carregados com DY12; por outro lado, pode prejudicar a capacidade de adsorção, uma vez que, devido à interação dipolar magnética, as partículas tendem a se aglomerar reduzindo a área superficial disponível para adsorção e, conseqüentemente, a quantidade de DY12 adsorvido^[52]. O nanoadsorvente ideal é aquele que possui as propriedades magnéticas contrabalanceadas com a capacidade de adsorção para uma maior eficiência do processo de adsorção magneticamente assistida.

Capítulo 3 – Estudo remoção de DY12 com os nanoadsorventes

A base do sucesso de todas as linhas de pesquisa está intrinsecamente relacionada com a padronização das variáveis que, de algum modo, interferem na eficiência de remoção dos nanoadsorventes. Assim, no presente estudo, os testes de adsorção foram realizados em condições ideais. Logo, os resultados refletem a máxima eficiência dos nanoadsorventes na remoção do poluente.

É preciso destacar que os materiais empregados foram os mesmos em toda a pesquisa e estão relacionados conforme se segue:

1) Reagentes:

- DY12 padrão Sigma-Aldrich;
- Água tipo 1;
- HNO₃pHs 2,5 e 5,0; e
- NaOHpHs 8,0 e 10,0.

2) Equipamentos:

- Agitador Orbital;
- pHmetro de Bancada;
- Banho Dubnoff;
- Espectrofotômetro UV-VIS; e
- Cubeta de vidro óptico de 1mm de caminho óptico.

Utilizando o padrão de DY12, preparou-se a solução padrão (solução mãe) de 0,5 g/L de DY12, que foi acondicionada em frasco de vidro âmbar de 1L, hermeticamente fechado e envolto em papel alumínio para o bloqueio total de luz. O frasco foi acondicionado em armário escuro, para evitar qualquer tipo de fotodegradação ou oxidação.

As diluições da solução mãe foram preparadas com valores de pH e concentração inicial (C_0) em mg/L de DY12 determinados para cada teste, com volume de 20mL em erlenmeyer de 25mL e com uma massa de 10 mg

nanoadsorvente (0,5 g/L), levados ao agitador orbital durante o tempo de agitação estipulado para cada teste.

Após a agitação orbital, os *erlenmeyers* foram colocados em repouso sobre sob os ímãs de neodímio (Nd-Fe-B) durante 30 minutos, para que a separação magnética fosse realizada. Após os 30 minutos, uma alíquota do sobrenadante foi coletada para análise no UV-Vis, e o material sólido foi separado e estocado para análises futuras dos testes de recuperação.

Para a determinação da concentração de equilíbrio (C_e) em mg/L de DY12 da solução sobrenadante, fez-se uso de um Espectrofotômetro UV-Vis da Spectrum, modelo SP 1105. Previamente foi determinado o λ_{max} (comprimento de onda de máxima), onde ocorre a maior absorbância do DY12 na faixa do espectro visível. Para tanto, foi empregada uma solução de DY12 a 5mg/L, fazendo uma varredura de 340 nm a 700 nm, sendo que o λ_{max} foi encontrado em 396 nm.

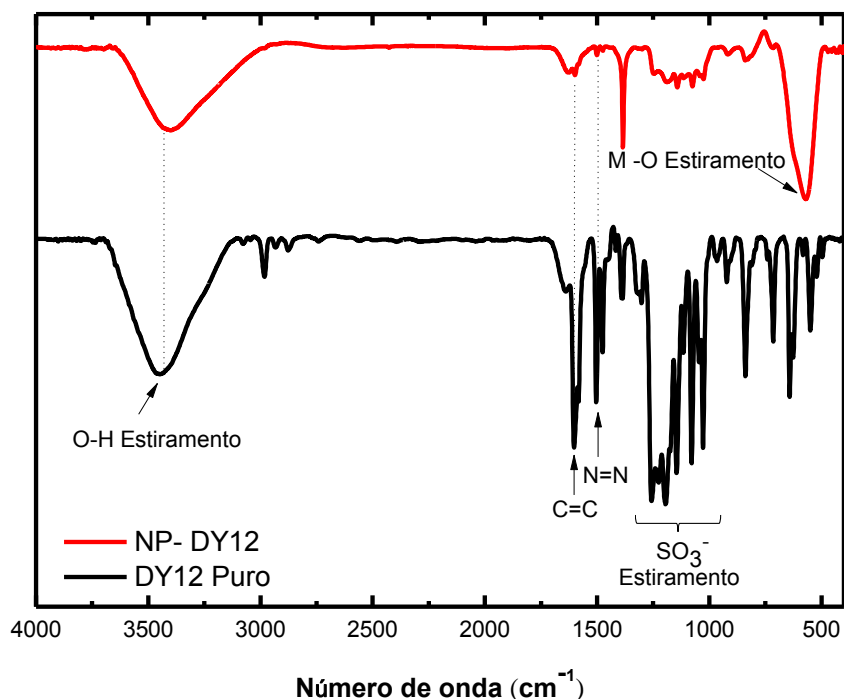


Figura 15: Espectros FTIR do DY12 e da NP-DY12

A fim de calcular a quantidade de DY12 adsorvida no equilíbrio (q_e) em miligrama de corante por grama de nanoadsorvente (mg/g), fez-se uso da equação 8,

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} V, \quad \text{Eq. 8}$$

onde m e V correspondem à massa de nanoadsorvente em g e ao volume de solução em L, respectivamente.

A porcentagem de remoção de DY12 da solução pode ser calculada utilizando a equação 9, a seguir, que fornece a porcentagem de remoção do poluente:

$$\text{Remoção(\%)} = \left[\frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \right] \times 100. \quad \text{Eq. 9}$$

Para caracterizar a adsorção do DY 12 pelo nanoadsorvente foram realizadas medidas de FTIR.

Analisando os espectros de FTIR da figura 15, apresentada anteriormente, confirma-se que o DY12 foi adsorvido pelo nanoadsorvente – fato observado pela presença, em ambos os espectros, dos picos de estiramento característicos do sulfonato (SO_3^-) na faixa de 1016 a 1328 cm^{-1} , grupo azo (N=N) em 1497 cm^{-1} e carbono-carbono (C=C) em 1604 cm^{-1} [53] [54].

Uma vez confirmada a adsorção do DY12 pelo nanoadsorvente proposto, a pesquisa teve por foco primordial determinar as melhores condições para se obter a máxima eficiência de remoção, de acordo com sequencia de processos mostrados no fluxograma (Figura 16).

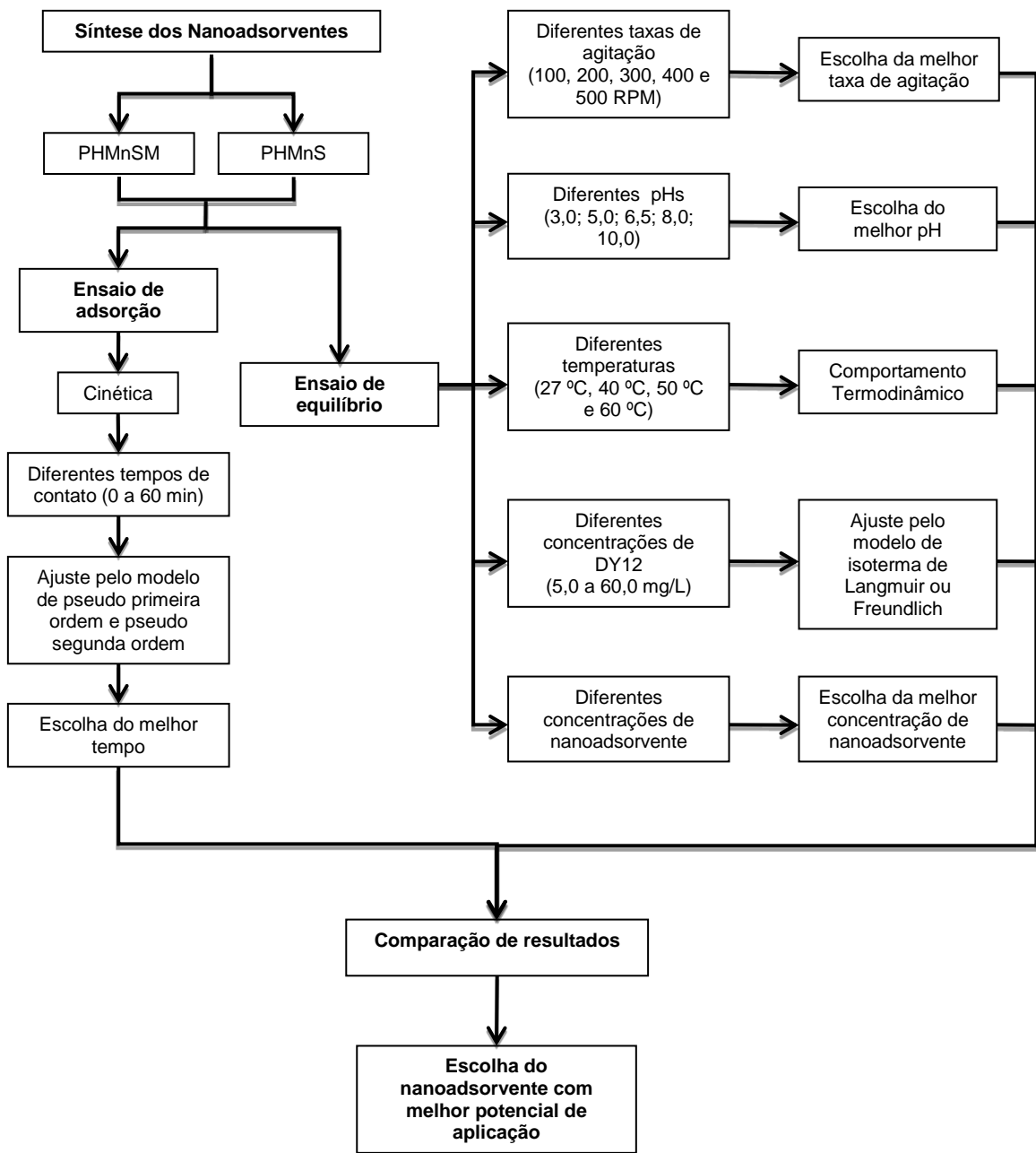


Figura 16: Fluxograma dos testes de adsorção

3.1 Limite de detecção e limite de quantificação

O Limite de Detecção (*LD*) é a quantidade mínima do analito que pode ser detectada em dado nível de confiança, e o Limite de Quantificação (*LQ*) é a menor concentração para quais medidas quantitativas podem ser realizadas^[44].

Assim, LD e LQ foram calculados para cada faixa de pH estudada, a partir das equações 10 e 11^[55], a seguir, sendo que foram realizadas 10 medidas de cada branco. A tabela 6, a seguir, evidencia os valores do LD e LQ obtidos para cada faixa de pH estudada,

$$LD = \frac{3.S_{bco}}{SM} \quad e \quad LQ = \frac{10.S_{bco}}{SM}, \quad \text{Eqs. 10 e 11}$$

onde S_{bco} é o desvio padrão do branco, e SM é a sensibilidade da calibração, que corresponde ao coeficiente angular da curva de calibração

	pH = 3,0	pH = 5,0	pH = 6,5	pH = 8,0	pH = 10,0
LD	0,241 mg/L	0,184 mg/L	0,435 mg/L	0,157 mg/L	0,108mg/L
LQ	0,804 mg/L	0,612 mg/L	1,450 mg/L	0,524 mg/L	0,359 mg/L

Tabela 6: LD e LQ calculados para faixa de pH estudada.

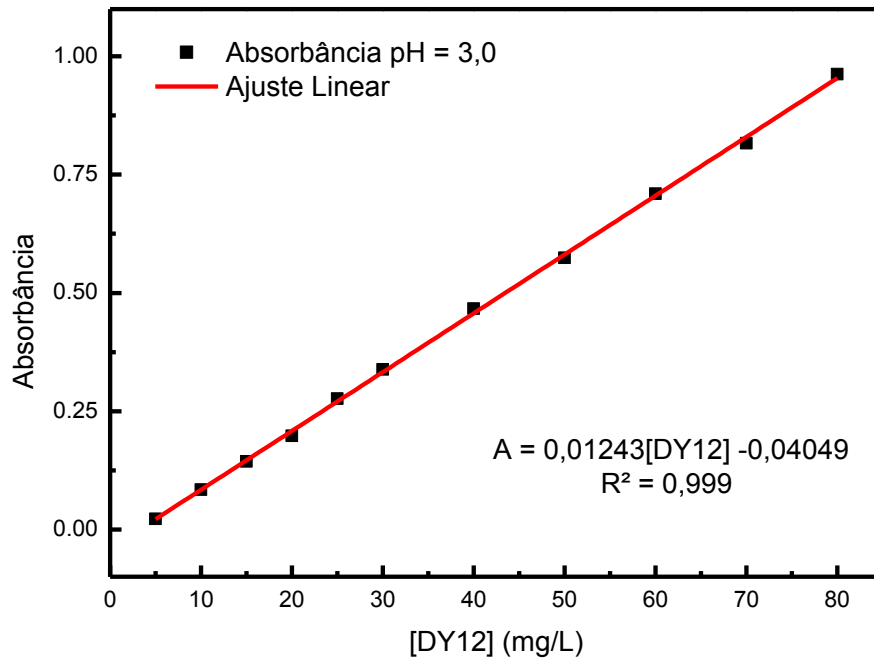
3.2 Curvas de calibração e limite de detecção

Faz-se importante a determinação da concentração de poluente remanente em equilíbrio na solução por calibração externa. Neste sentido, foram construídas cinco curvas de calibração, figura 17, – uma para cada pH estudado –, e a equação característica foi obtida pela regressão linear dos pontos.

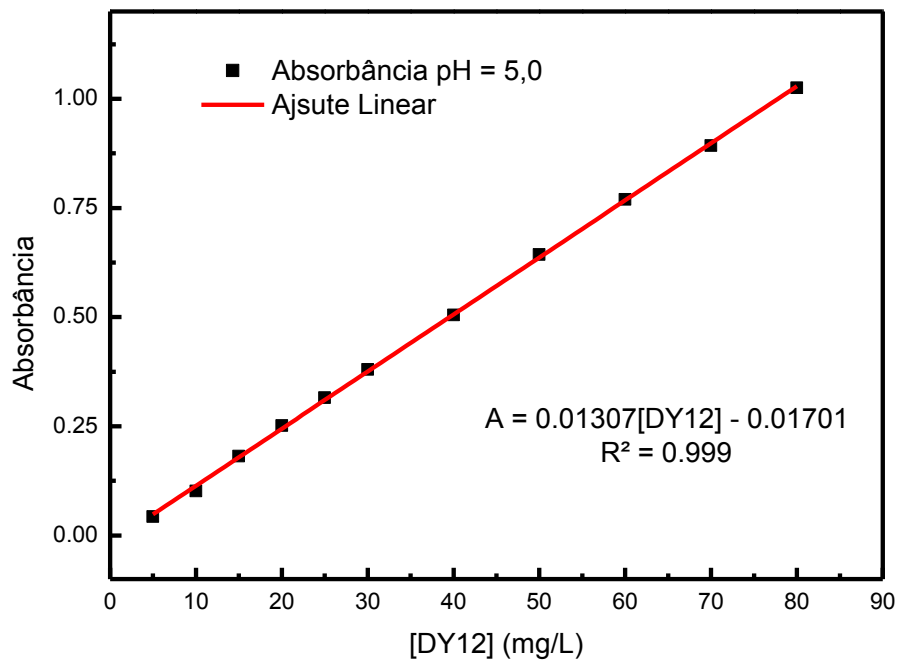
As soluções empregadas para a construção da curva de calibração do espectrofotômetro e realização dos testes foram preparadas utilizando a solução padrão em diferentes pHs (pH = 3,0; 5,0; 6,5; 8,0 e 10,0) para a curva de calibração e concentrações (5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70 e 80 mg/L) para o estudo da adsorção, sendo o pH original igual a 6,5.

Fazendo uso da equação da reta da curva de calibração, foi possível calcular a concentração de DY12 em solução, bastando utilizar os dados experimentais da absorbância.

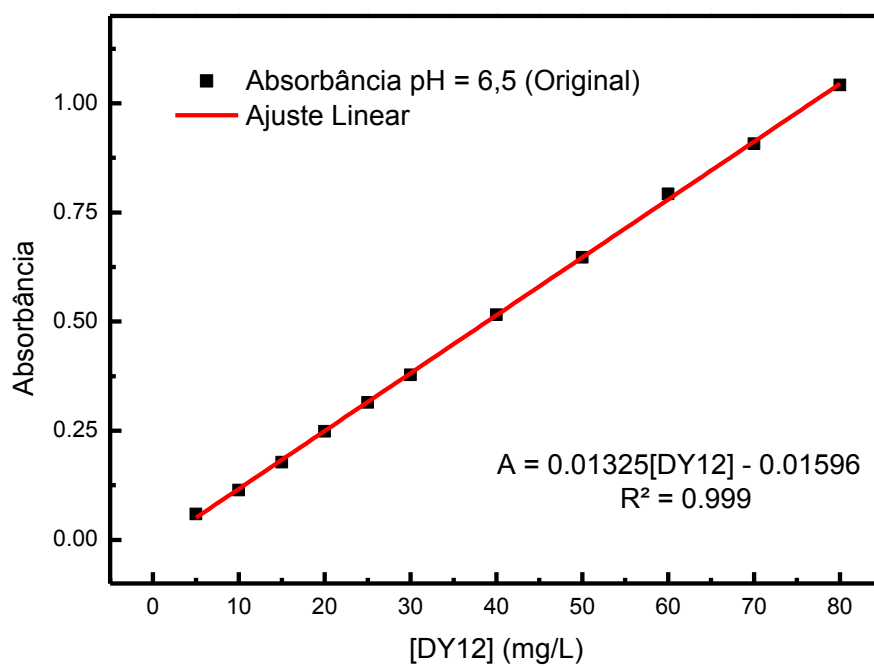
(a)



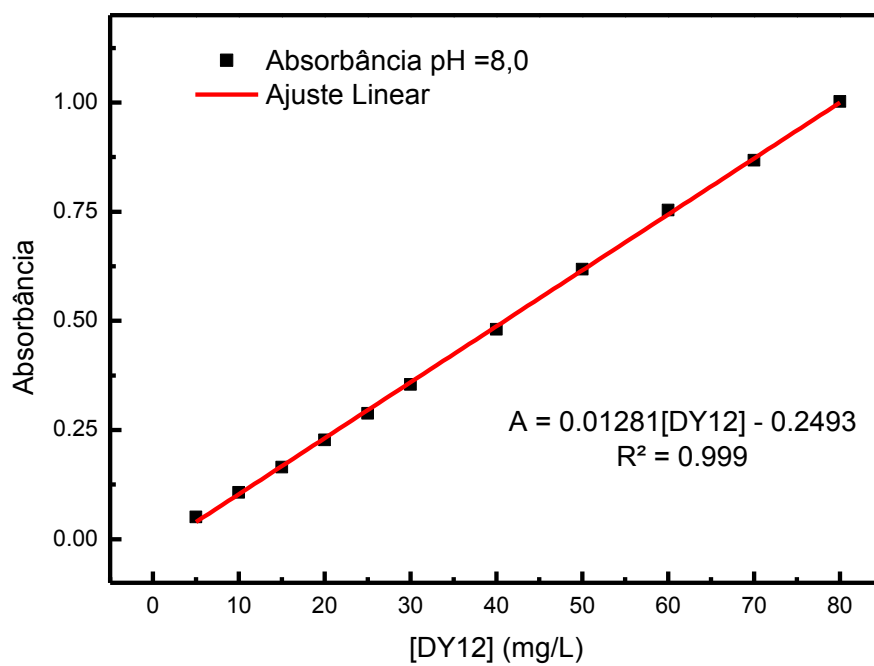
(b)



(c)



(d)



(e)

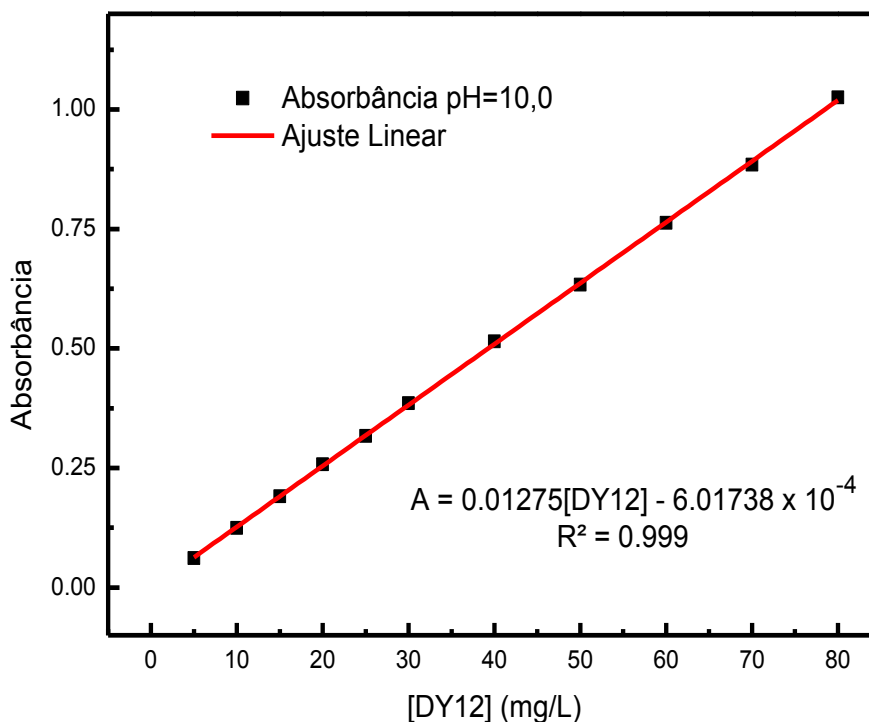


Figura 17: Curvas de Calibração e Ajuste linear: (a) pH = 3,0; (b) pH = 5,0; (c) pH = 6,5 (original); (d) pH = 8,0; (e) pH = 10,0.

3.3 Influência do pH na adsorção

Para se avaliar a influência do pH na adsorção, foram preparadas soluções de DY 12 em 60 mg/L nos pHs previamente escolhidos (3,0; 5,0; 6,5; 8,0 e 10,0), com as quais foi realizado o experimento de adsorção. Estes, com 20 ml de cada solução, foram agitados com 10 mg de nanoadsorvente (0,5 g/L) PHMnSM em agitador orbital a 500 RPM, durante 30 minutos.

Conforme evidenciado pela figura 18, o pH ideal para adsorção foi igual a 5,0 e, conseqüentemente, tal valor foi adotado para todos os demais testes. A diminuição da eficiência da adsorção, tanto para meios ácidos, quanto neutros/básico, pode ser explicada levando-se em consideração as estruturas do DY12 e do CTAB (Figura 19 e Figura 20).

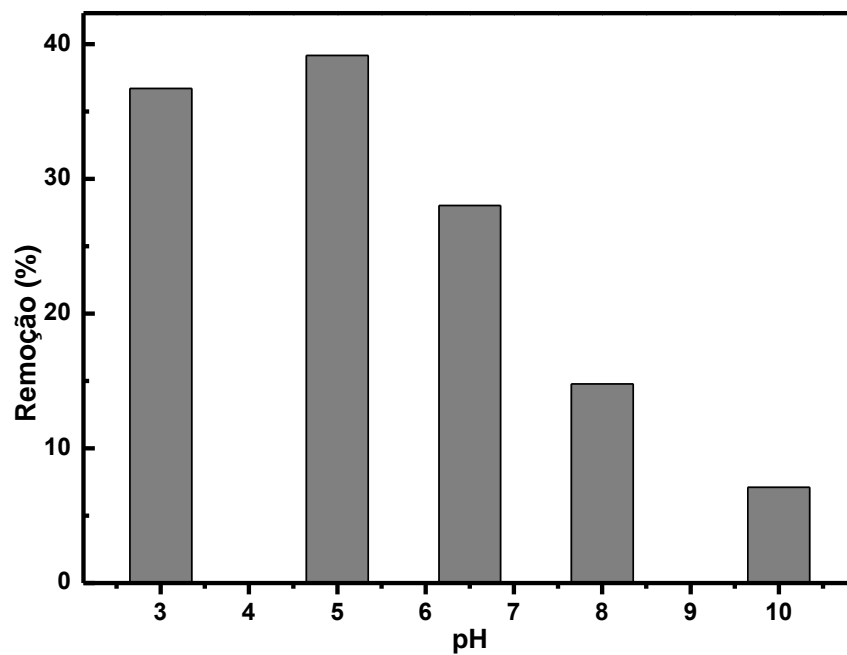


Figura 18: Porcentagem de Remoção de DY 12 em função do pH da solução.

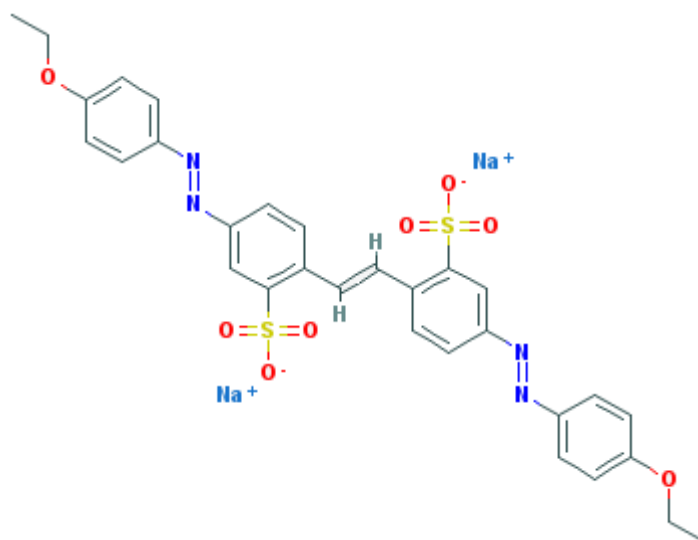


Figura 19: Estrutura química do DY 12.

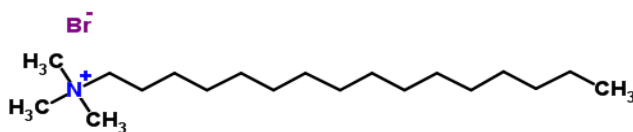


Figura 20: Estrutura química CTAB.

Os grupos funcionais sulfonato (SO_3^-) do DY12, em meios extremamente ácidos, sofrem protonação e, conseqüentemente, sua interação eletrostática com a nanopartícula, que é positivamente carregada é menor, diminuindo, assim, a quantidade de DY12 adsorvida. Por outro lado, em meios fortemente básicos, os íons hidroxila (OH^-) em excesso no meio competem com o DY12 pelos sítios positivos do nanoadsorvente, reduzindo a eficiência da adsorção do DY12. A situação ideal é encontrada em $\text{pH} = 5,0$, onde ocorre a maior disponibilidade de grupos sulfonato para interação eletrostática com o nanoadsorvente. Comparado a outros adsorventes para remoção de DY12, em que o pH ideal situa-se na faixa de 1 a 2^{[31] [33] [34]}, o nanoadsorvente proposto apresenta importante vantagem, visto que não necessita de ajustes de pH, com custo de uso de reagentes, para adequar o efluente tratado às normas legais, que estabelecem a faixa de emissão entre pH 5 e 9 para CONAMA 430/2011 e 6 e 9 para *Global Effluent Guidelines*.

3.4 Determinação da quantidade de nanoadsorvente no pH ideal

Uma vez estabelecido o pH ideal de remoção, objetivou-se determinar a quantidade ideal de nanoadsorvente, empregada em todos os processos de adsorção. Para tanto, fez-se uma bateria com três massas diferentes de nanoadsorvente (0,25, 0,5, 0,75 g/L) em 20 mL de solução aquosa de DY12 a 60 mg/L, por 30 minutos a 500 RPM.

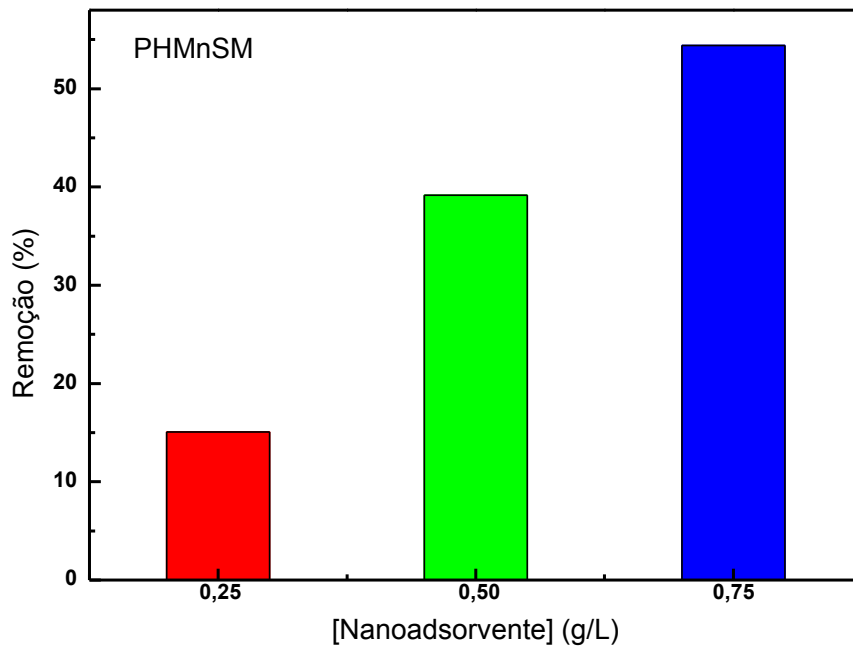


Figura 21: Determinação da Quantidade de Nanoadsorvente PHMnSM.

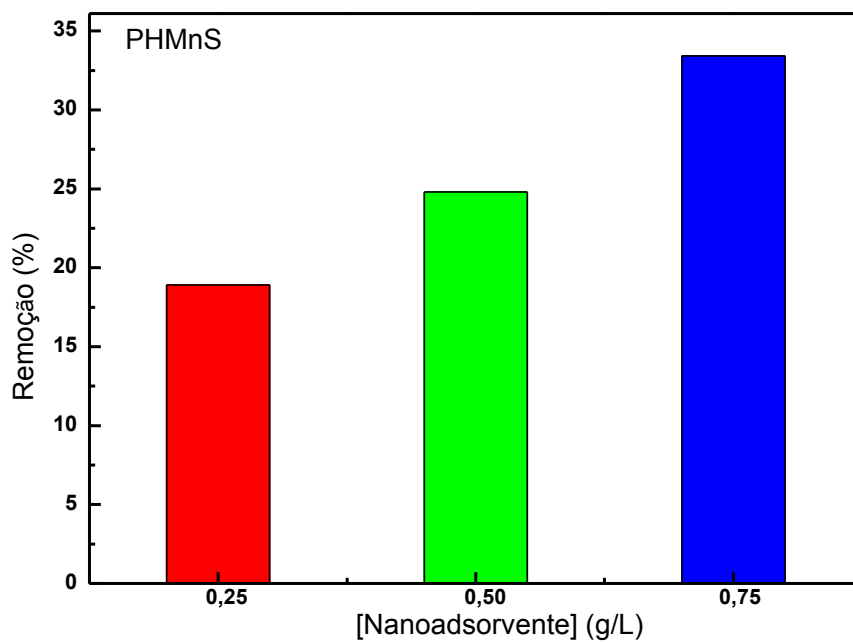


Figura 22: Determinação da Quantidade de Nanoadsorvente PHMnS.

Com base nos resultados evidenciados na figura 21 e na figura 22, optou-se por utilizar a massa de nanoadsorventes igual 10 mg (0,5 g/L) em todos os processos de remoção investigados. Para se avaliar o tipo de adsorção – monocamada ou multicamada –, faz-se importante investigar a capacidade de adsorção dos nanoadsorventes em função da concentração inicial de poluente, em que são utilizadas soluções padrões em uma ampla faixa de concentração (5 a 60 mg/L). Assim, considerando os limites de detecção e quantificação determinados, uma massa de 15 mg (0,75 g/L) de nanoadsorvente seria excessiva, pois inviabilizaria o uso de padrões de menores concentrações. Logo, a remoção seria de praticamente 100%, e a determinação da quantidade de poluente remanescente seria prejudicada, uma vez que provavelmente ficaria abaixo do LQ. Por outro lado, uma massa de 5 mg (0,25 g/L) mostra-se insuficiente para se obter uma adsorção eficiente, sobretudo, para os padrões de maiores concentrações.

3.5 Influência da Taxa de Agitação

Para se investigar a influência da taxa de agitação entre o nanoadsorvente e o corante, foram realizados testes de remoção para diferentes taxas de agitação (100, 200, 300, 400 e 500 RPM), com solução padrão de DY12 de 25 mg/L, 0,5 g/L da amostra PHMnSM, em pH igual a 5,0, por 30 minutos.

Como se pode verificar na figura 23, a eficiência de remoção de DY12 aumentou gradualmente com o acréscimo da taxa de agitação até 400 RPM e não havendo alteração do percentual de remoção para taxas de agitação superiores. Esse fenômeno pode ser explicado pelo fato de que, para uma taxa de agitação mais baixa, o sistema não é misturado eficientemente. Portanto a baixa dispersão dos nanoadsorventes em solução resulta em uma menor exposição da área superficial para a interação com o poluente^[52]. Para taxas de agitação superiores a 400 RPM não há aumento da eficiência de remoção por já ter alcançado a máxima dispersão dos nanoadsorventes.

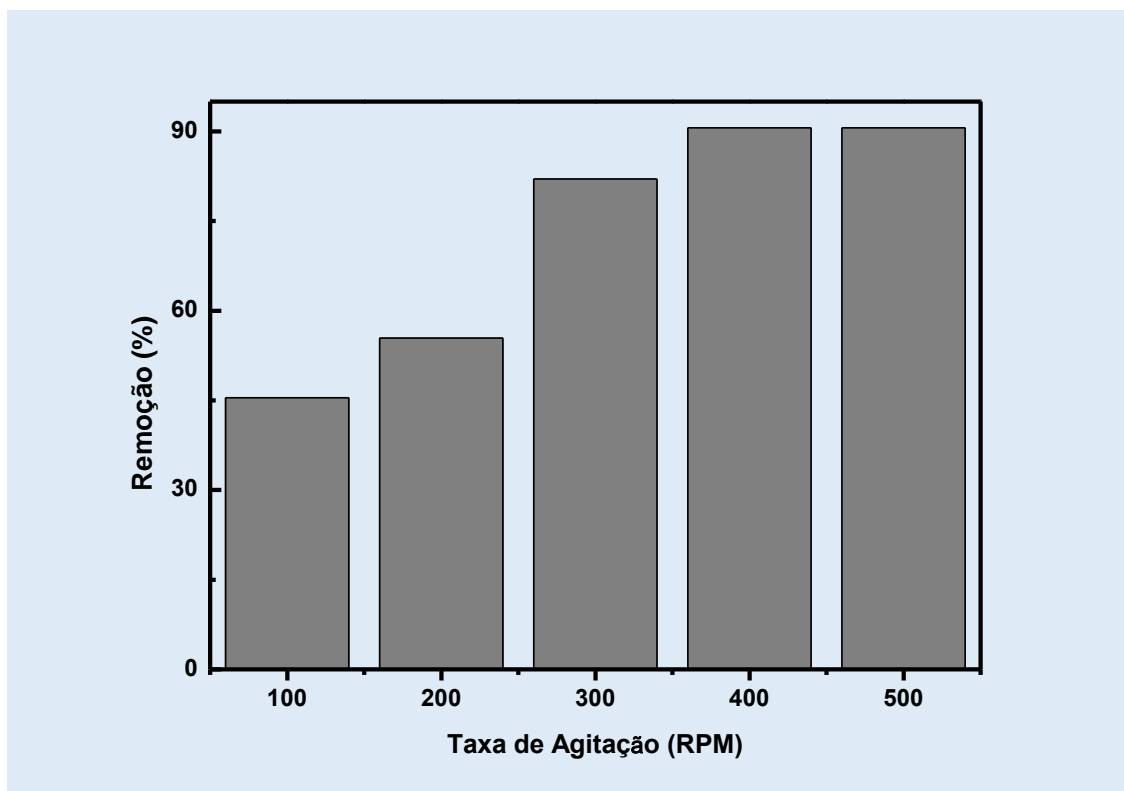


Figura 23: Influência da taxa de agitação

3.6 Estudo Cinético

Para se investigar a influência do tempo de contato entre o nanoadsorvente e o corante, foram realizados testes de remoção para diferentes intervalos de tempo (2, 5, 10, 20, 30, 45 e 60 minutos), com 20 mL de solução padrão de DY12 a 25 mg/L e 10mg de nanoadsorvente (0,5 g/L) em pH igual a 5,0.

A figura 24 aponta a porcentagem de remoção em função do tempo de contato. Aqui, a adsorção de DY12 é inicialmente rápida e atinge o equilíbrio em 30 minutos de tempo de contato, onde ocorre a saturação do nanoadsorvente. Tal resultado pode ser explicado devido à quantidade de sítios ativos disponíveis no início ser elevada e, conforme vão sendo ocupados, no decorrer do tempo, diminui a sua disponibilidade, ocorrendo impedimentos espaciais, reduzindo, assim, a taxa de adsorção ao longo do tempo até a saturação do nanoadsorvente. O tempo de equilíbrio de adsorção encontrado está em acordo com resultados da literatura para remoção de DY12.

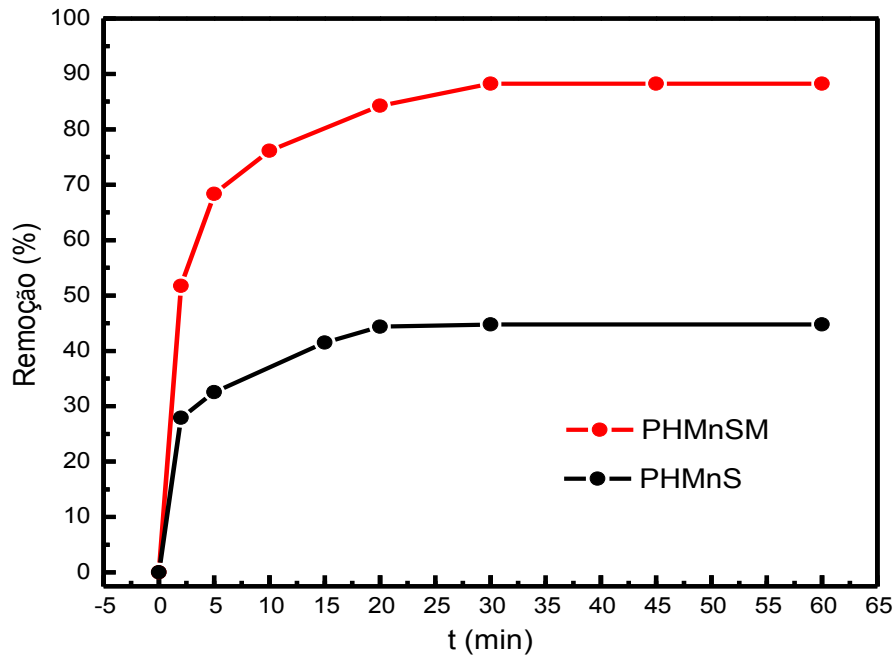


Figura 24: Influência do Tempo de Contato de PHMnSM e PHMnS.

A taxa de adsorção é um importante indicativo da eficiência de adsorvente^[57] e pode ser caracterizada por meio dos modelos cinéticos de adsorção, que relacionam a quantidade de DY12 adsorvida com o tempo decorrido. Tais modelos permitem identificar o mecanismo que controla o processo de adsorção.

O equilíbrio químico da reação de adsorção e dessorção de um adsorvente S em uma solução pode ser representada pela equação 12^[57],



onde K_a e K_d são as constantes de equilíbrio da adsorção e dessorção, representando o sítio ativo de adsorção, $S_{(aq)}$ é o soluto em solução e $S_{(a)}$ é o soluto adsorvido no sítio ativo.

Fazendo uso da equação de cinética química para a reação da equação 12, as equações de taxa de adsorção v_a e dessorção v_d são expressas conforme as equações 13 e 14^[57],

$$v_a = K_a C(1 - \alpha), \quad \text{Eq.13}$$

$$v_d = K_d \alpha, \quad \text{Eq.14}$$

onde α representa a fração de sítios ocupados ($0 \leq \alpha \leq 1$) e C é a concentração do soluto em mol/L em qualquer tempo. Consequentemente, a equação global da taxa de adsorção é dada pela equação 15^[57],

$$\frac{d\alpha}{dt} = v_a - v_b, \quad \text{Eq.15}$$

substituindo as equações 13 e 14 na equação 15, tem-se:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K_a C(1 - \alpha) - K_d \alpha. \quad \text{Eq.16}$$

A concentração do soluto na solução, C , diminui ao longo do tempo durante a adsorção na superfície do adsorvente. Logo^[57],

$$C = C_0 - \beta \alpha, \quad \text{Eq. 17}$$

onde C_0 é a concentração inicial do soluto em mol/l, α a fração da superfície coberta e β a quantidade de superfície coberta pelo adsorbato, podendo ser expressa na equação 18^[57],

$$\beta = \frac{m_c Q_{max}}{M_w V}, \quad \text{Eq. 18}$$

onde m_c é a massa do adsorvente (g), Q_{max} é a capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg/g), M_w é massa molar do soluto (g/mol) e V é o volume da solução (L). Portanto, a equação 18 pode ser reescrita conforme se segue^[57].

$$\beta = \frac{C_0 - C_e}{\alpha_e}, \quad \text{Eq19}$$

onde C_e é a concentração molar no equilíbrio do soluto, e α_e é a fração da superfície coberta no equilíbrio.

Substituindo a equação 17 na Equação 16, tem-se:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K_a(C_0 - \beta\alpha)(1 - \alpha) - K_d\alpha. \quad \text{Eq.20}$$

A equação 20 é a forma geral em diferentes condições para a derivação de vários modelos de cinética de adsorção^[57].

Na presente pesquisa, os resultados cinéticos foram ajustados nos modelos de Pseudo Primeira Ordem e Pseudo Segunda Ordem. A escolha destes tem por base a vasta referência bibliográfica a respeito de sistemas de adsorção com partículas em solução^{[16] [33] [34] [35] [57] [58]}.

A derivação da equação 20 para o modelo de Pseudo Primeira Ordem pode ser empregada desde quando a inicial do soluto (C_0) seja muito maior que $\beta\alpha$ ($C_0 \gg \beta\alpha$). Assim, o termo $\beta\alpha$ pode ser ignorado. Logo, tem-se a equação de Pseudo Primeira Ordem não linearizada:

$$q_t = q_e (1 - e^{-K_1 t}), \quad \text{Eq. 21}$$

onde q_t é quantidade de soluto adsorvido no tempo t (mg/g), e K_1 é a constante da Pseudo Primeira Ordem (min^{-1})^[33].

Quando a concentração inicial do soluto não é muito maior que $\beta\alpha$, o termo da equação 20 não pode ser desprezado. Logo, tem-se a equação de Pseudo Segunda Ordem não linearizado^[33]:

$$q_t = \frac{q_e^2 K_2 t}{1 + q_e K_2 t}, \quad \text{Eq.22}$$

onde K_2 é a constante da Pseudo Segunda Ordem ($\text{g}(\text{mg min.})^{-1}$).

O modelo cinético de adsorção pode variar para um mesmo processo de adsorção em função da concentração inicial de soluto. Em altas concentrações

iniciais, a adsorção tende a ser de Pseudo Primeira Ordem, enquanto que, para concentrações iniciais baixas, de Pseudo Segunda Ordem^[57]. Nos últimos anos, o modelo de Pseudo Segunda Ordem vem sendo amplamente aplicado à adsorção de poluentes de soluções aquosas^[33].

Os resultados do estudo cinético foram ajustados com ambos os modelos. Neste sentido, o modelo que melhor se ajusta ao comportamento cinético é o de Pseudo Segunda Ordem para ambos nanoadsorventes estudados, no qual obtiveram os mais altos coeficientes de correlação (R^2) (Tabela 7), em concordância com outros estudos similares^{[31] [32] [34]}.

Nanoadsorventes	pH	C_0 (mg/L)	R^2 Pseudo Primeira Ordem	R^2 Pseudo Segunda Ordem
PHMnSM	5,0	25	0,975	0,998
PHMnS	5,0	25	0,963	0,989

Tabela 7: Resultados do estudo Cinético para os modelos de Pseudo Primeira Ordem e Pseudo Segunda Ordem.

O modelo da Pseudo Segunda Ordem indica que o comportamento da adsorção é química ou quimissorção, que ocorre pela interação eletrostática entre o adsorvente e adsorvato^{[59] [60]}. Os parâmetros cinéticos foram obtidos dos gráficos da figura 25, a seguir, com o uso da equação 22 e, os resultados obtidos estão expostos na tabela 8.

Nanoadsorventes	pH	C_0 (mg/L)	K_2 [g/(mg min)]	q_e (mg/g)	R^2 Pseudo Primeira Ordem	R^2 Pseudo Segunda Ordem
PHMnSM	5,0	25	0,021 ± 0,001	30,3 ± 0,3	0,975	0,998
PHMnS	5,0	25	0,056 ± 0,009	11,6 ± 0,3	0,963	0,989

Tabela 8: Parâmetros obtidos pelo modelo Pseudo Segunda Ordem.

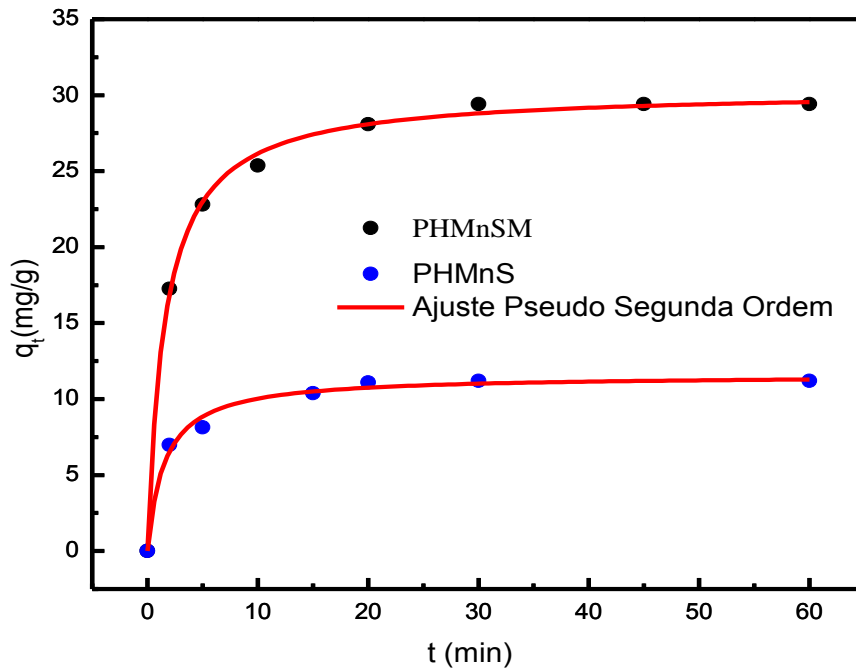


Figura 25: Ajuste dos resultados com o modelo Pseudo Segunda Ordem.

A parti dos resultados do ajuste, listados na tabela 8, foi possível calcular a taxa de adsorção inicial, h (min mg/g) para $t \rightarrow 0$ utilizando a equação 23 e o tempo de meia vida através da equação 24, que corresponde ao tempo em que ocorre 50% da adsorção.

$$h = K_2 q_e^2 \tag{Eq.23}$$

e

$$t_{1/2} = \frac{1}{K_2 q_e} \tag{Eq.24}$$

Os resultados obtidos na tabela 9 apontam que a taxa inicial da adsorção é muito mais elevada para PHMnSM, o que pode ser explicado pelo tamanho médio da partícula. De fato, as nanopartículas menores possuem maior área superficial por massa e, conseqüentemente, mais sítios ativos para adsorção. Entretanto, os tempos de meia vida são praticamente iguais, o que mostra que

independentemente do tamanho médio, os nanoadsorventes levam praticamente o mesmo tempo para atingir 50% do q_e .

Nanoadsorventes	h (min.g/mg)	$t_{1/2}$ (min)
PHMnSM	$19,3 \pm 0,05$	$1,6 \pm 0,05$
PHMnS	$7,5 \pm 0,16$	$1,5 \pm 0,16$

Tabela 9: Taxa adsorção inicial e tempo de meia vida

3.7 Influência da concentração inicial de DY12

Para o estudo da influência da concentração inicial de DY12 na capacidade de adsorção dos nanomateriais investigados, foram realizadas baterias de testes com soluções padronizadas de DY12 nas seguintes concentrações: 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 e 60 mg/L, em pH = 5,0, com frequência de agitação orbital de 400 RPM, com 0,5 g/L de nanoadsorvente, durante 30 minutos. A figura 26 traz imagens antes e após da separação química magneticamente assistida.

(a)



(b)

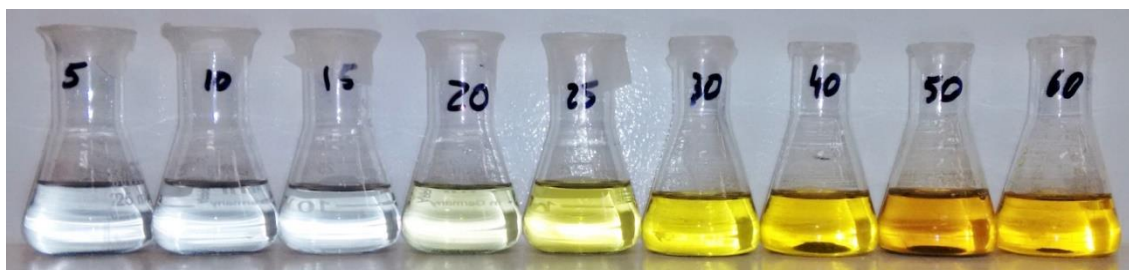


Figura 26: Fotos do teste da concentração inicial. (a) antes do teste de adsorção. (b) após a adsorção magneticamente assistida.

Os dados obtidos são relevantes para melhor compreender o processo de adsorção, pois, as análises dos dados das isotermas descrevem a relação de equilíbrio entre o adsorvente e o adsorvato. Fazendo uso da quantidade de adsorvente utilizado e o q_e , é possível calcular a capacidade máxima de adsorção do nanoadsorvente para o corante DY12^[61]. Os modelos de isotermas que foram escolhidos para o estudo foram de Langmuir e de Freundlich.

O modelo de Langmuir considera que o adsorvente possui uma superfície uniforme, homogênea e uma quantidade finita de sítios ativos para adsorção que serão ocupados pelo DY12. E ainda, todos os sítios são considerados equivalentes e possuem a mesma energia de ligação com o adsorvato, sem que haja interação entre os sítios vizinhos com o adsorvato. Conseqüentemente, a adsorção somente se dá nos sítios ativos, onde cada sítio ativo só pode ser ocupado por uma única molécula de DY12; quando estes estão totalmente ocupados, não se tem a adsorção de DY12. E, por fim, uma monocamada é formada^[61] [62]. A equação de modelização de Langmuir pode ser descrita conforme se segue:

$$q_e = \frac{K_L Q_{max} C_e}{1 + K_L C_e}, \quad \text{Eq.25}$$

onde K_L é a constante de Langmuir, que está relacionada com a energia livre de ligação (L/mg), e Q_{max} é capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg/g).

De acordo com a literatura, uma das características essenciais da isoterma de Langmuir é o fator de separação ou parâmetro de equilíbrio, R_L , que pode ser calculado por,

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o}, \quad \text{Eq.26}$$

onde R_L indica se o tipo de isoterma é uma adsorção irreversível ($R_L = 0$), ou favorável ($0 < R_L < 1$), ou desfavorável ($R_L = 1$) ou linear ($R_L > 1$)^[13] [35].

Na isoterma de Freundlich, que é um modelo empírico, considera-se que o adsorvente possui uma superfície heterogênea, onde os sítios ativos não são energeticamente idênticos e a distribuição do adsorvato não é uniforme sobre a superfície do adsorvente^[13] [33] [61]. A interação entre o adsorvato e o adsorvente

origina uma multicamada por adsorção física^[34]. O modelo de isoterma de Freundlich é descrita por,

$$q_e = K_F C_e^{1/n}, \quad \text{Eq.27}$$

onde K_F é constante de Freundlich e está relacionada com a capacidade de adsorção, e n é a intensidade da adsorção, ou seja, é o fator de heterogeneidade do adsorvente^{[13] [33]}. Para $n < 1$, a intensidade da adsorção é fraca. Para $1 < n < 2$, a intensidade da adsorção é moderada. E para $2 < n < 10$, a intensidade da adsorção é forte, ou seja, favorável^[63].

Com os dados obtidos no presente estudo, foi possível construir o gráfico $q_e \times C_e$ e realizar os ajustes para os modelos de isoterma de Langmuir (Figura 27) e Freundlich (Figura 28).

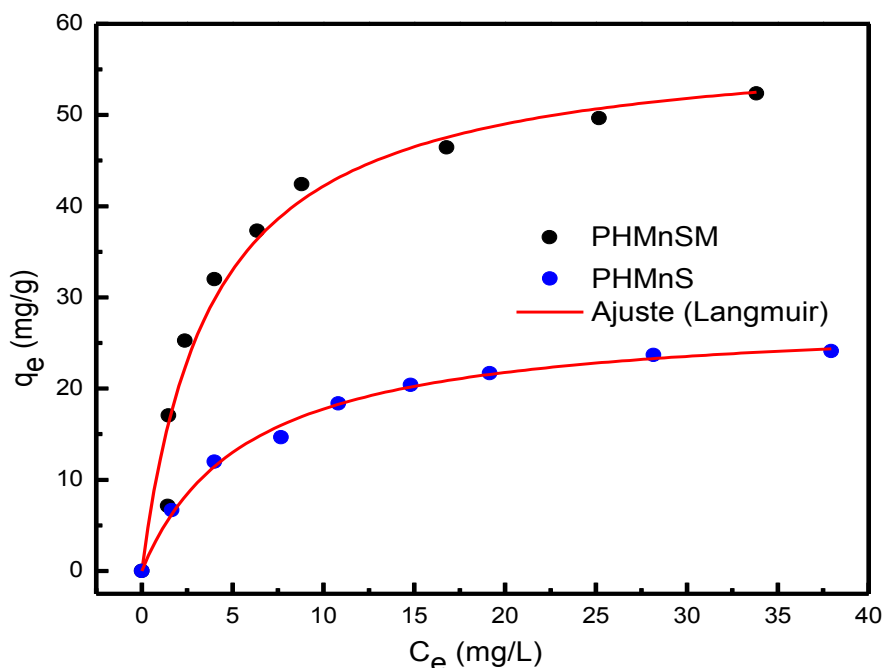


Figura 27: Ajuste dos resultados pelo modelo da isoterma de Langmuir.

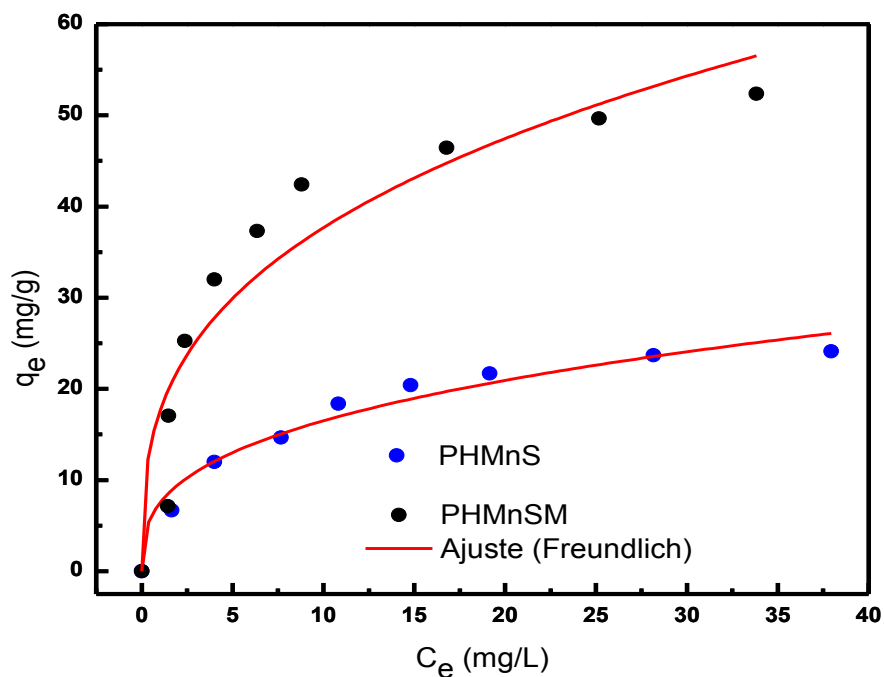


Figura 28: Ajuste dos resultados pelo modelo da isoterma de Freundlich.

A tabela 10, a seguir, traz os resultados do ajuste com cada modelo e revela que o processo de adsorção segue uma característica de monocamada.

Isoterma	Parâmetros	PHMnSM	PHMnS
Langmuir	K_L (L / mg)	$0,26 \pm 0,05$	$0,17 \pm 0,02$
	Q_{max} (mg /g)	$58,5 \pm 3,2$	$28,1 \pm 0,7$
	R_L	$0,06 \pm 0,05$	$0,09 \pm 0,02$
	R^2	0,964	0,994
Freudlich	K_F (mg/g)	$17,5 \pm 2,67$	$7,5 \pm 0,82$
	n	$3,0 \pm 0,50$	$2,9 \pm 0,32$
	R^2	0,896	0,979

Tabela 10: Parâmetros obtidos pelos modelos de isotermas.

Analisando os dados obtidos com os dois modelos, tem-se que a amostra PHMnSM apresentou os maiores valores de Q_{max} , K_L e K_F , confirmando que esse nanoadsorvente tem uma maior capacidade de adsorção de DY12. A partir dos

valores do parâmetro R_L calculados fica claro que a adsorção é favorável por estarem na faixa $0 < R_L < 1$.

Ao se comparar os resultados de capacidade máxima de adsorção com os da literatura para outros adsorventes (tabela 11) é possível constatar o desempenho satisfatório dos nanoadsorventes em estudo.

Adsorvente	Q_{max}
Carvão Ativado da casca de Coco ^[33]	9,9 mg/g
PHMnS	28,1 mg/g
Carvão Ativado de <i>Jatropha Curcus L.</i> ^[35]	39,3 mg/g
PHMnSM	58,5 mg/g
Carvão ativado carregado com nanopartícula de ZnS:Mn ^[34]	90,0 mg/g
Carvão Ativado carregado com nanofios de Óxido de Cádmio ^[32]	357,1 mg/g
Carvão ativado carregado com nanopartícula de Prata ^[31]	454,5 mg/g

Tabela 11: Comparativo da remoção de DY12 em diferentes adsorventes.

Os adsorventes carvão ativado carregado com nanopartícula de prata e carvão ativado carregado com nanofios de óxido de cádmio possuem uma capacidade máxima de adsorção bastante elevada. No entanto, um deles apresenta cádmio em sua composição – um metal pesado extremamente tóxico –, e o outro apresenta prata, tornando o material inviável do ponto de vista de custos.

3.8 Estudo termodinâmico

O cálculo dos parâmetros termodinâmicos da adsorção permite caracterizar a natureza do processo de adsorção envolvido e a influência da temperatura sobre ele. Assim, é possível determinar se o processo é termodinamicamente,

espontâneo, se é exotérmico ou endotérmico. Na presente pesquisa, o estudo termodinâmico deu-se de modo simplificado, sendo possível somente determinar a variação da energia livre de Gibbs e a característica endotérmica ou exotérmica do processo de adsorção^{[34] [64]}.

Todas as análises foram feitas em temperatura ambiente de 27°C ($T = 300,15\text{K} \pm 2,0$), a partir dos dados obtidos no estudo da influência da concentração inicial, a fim de calcular o valor da constante termodinâmica de equilíbrio de adsorção, K_e .

Para caracterizar a influência da temperatura no processo de adsorção foram realizados testes de remoção para uma concentração de 10 mg/L de DY12 com 0,5 g/L de nanoadsorvente em quatro temperaturas distintas (27°C, 40°C, 50°C e 60°C), fazendo uso do banho Dubnoff da marca Quimis, por 30 minutos, sob agitação máxima, que é equivalente a 175 ± 5 ciclos por minuto, aproximadamente.

A variação da energia livre de Gibbs do processo de adsorção (ΔG^0) pode ser calculada pela equação 28,

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_e, \quad \text{Eq.28}$$

onde R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), K_e é a constante termodinâmica de equilíbrio e T é a temperatura absoluta^{[34] [64] [65]}.

Para a adsorção em monocamada, o valor de K_e pode ser estimado a partir da constante (K_L) da isoterma de Langmuir pela equação 29^[64], a seguir,

$$K_e = K_L C_{\text{solvente}}, \quad \text{Eq.29}$$

onde C_{solvente} é a concentração molar do solvente (mmol/L).

De acordo com os valores coletados na Tabela 12, a variação de energia livre de Gibbs é negativa, indicando que o processo de adsorção com ambas as amostras é espontâneo. Como os valores absolutos de variação de energia livre estão entre 20 kJ/mol e 80 kJ/mol, é possível inferir que o processo de adsorção tem característica mista de adsorção física e adsorção química^[64]. Tal

comportamento pode ser explicado considerando-se a interação eletrostática entre o sítio ativo N⁺ do nanoadsorvente com os grupos funcionais SO₃⁻ do adsorvato, típica de quimissorção, bem como as interações hidrofóbicas entre as cadeias carbônicas no nanoadsorvente e do corante, típicas de fisissorção.

Parâmetros Termodinâmicos	PHMnSM	PHMnS
ΔG^0 (KJ/mol)	-40,18	-39,12
K_e	$9,83 \times 10^6$	$6,43 \times 10^6$
K_f (L / mmol)	176,97	115,71
K_f (L / mg)	0,26	0,17
Q_{max} (mg / g)	58,49	28,1

Tabela 12: Parâmetros Termodinâmicos calculados para temperatura T = 300,15 K

A figura 29 aponta a porcentagem de remoção de corante em função da temperatura. O aumento da temperatura implica na diminuição da porcentagem de remoção, demonstrando que o processo de adsorção é exotérmico.

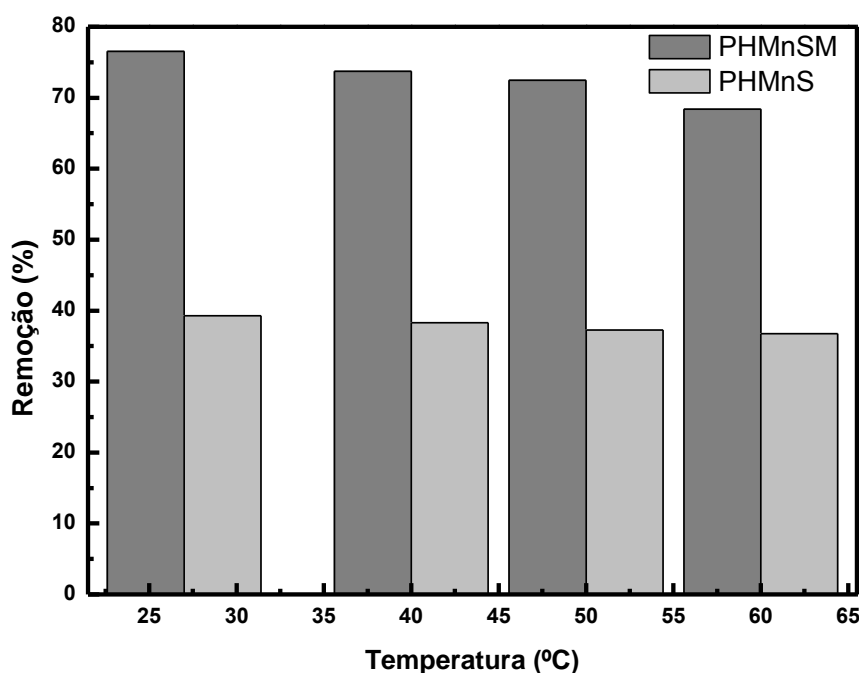


Figura 29: Gráfico da influência da temperatura para concentração de 10 mg/L de DY12.

3.9 Estudo de recuperação

A utilização de nanoadsorventes magnéticos para a remoção de poluentes é extremamente vantajosa, uma vez que facilita a separação e a recuperação dos nanoadsorventes. Com os nanoadsorventes separados, é possível realizar o processo de dessorção e, conseqüentemente, a recuperação destes, bem como uma posterior reutilização no processo de adsorção de poluentes.

Considerando que o processo de adsorção foi mais eficiente em pH ligeiramente ácido, foi proposto um protocolo de recuperação a partir de lavagens com solução de NaOH.

Para garantir que a dessorção fosse eficiente, as partículas foram submetidas a dois ciclos de lavagem com solução de NaOH a 0,001 mol/L, por 30 minutos cada, em agitador orbital a 500 RPM e, posteriormente, lavagem com água deionizada sob as mesmas condições. Após a secagem, os nanoadsorventes foram reutilizados no processo de remoção de DY12 na concentração de 10 mg/L, nas condições ideais. A tabela 13 evidencia a remoção de DY12 (%) após cada ciclo de dessorção, e a figura 29, ilustra a eficiência do reaproveitamento dos nanoadsorventes em testes realizados após cada ciclo de recuperação.

Como apontaram a figura 30 e os resultados da tabela 13, foi possível verificar uma maior eficiência de remoção de corante com o nanoadsorvente recuperado de menor tamanho médio. Após o processo de recuperação, tem-se uma perda da capacidade de adsorção do nanoadsorvente para ambos os tamanhos, devido à adsorção química – um processo praticamente irreversível. Após o segundo ciclo de recuperação, é mantida a capacidade de adsorção dos nanoadsorventes em aproximadamente 42%, para o maior, e 31%, para o menor nanoadsorvente. Faz-se importante recordar que entre cada ciclo, há uma pequena perda de nanoadsorvente, na ordem de 0,02 %, o que pode ser evitado com a criação de um equipamento específico para o processo de recuperação.

Nanoadsorvente	Ciclos de recuperação	Remoção(%)
PHMnSM	0	84,69
	1	57,32
	2	42,61
	3	42,10
	Capacidade de recuperação	50
PHMnS	0	54,60
	1	35,72
	2	30,62
	3	31,39
	Capacidade de recuperação	55

Tabela 13: Remoção(%) de DY12 após cada ciclo de dessorção.

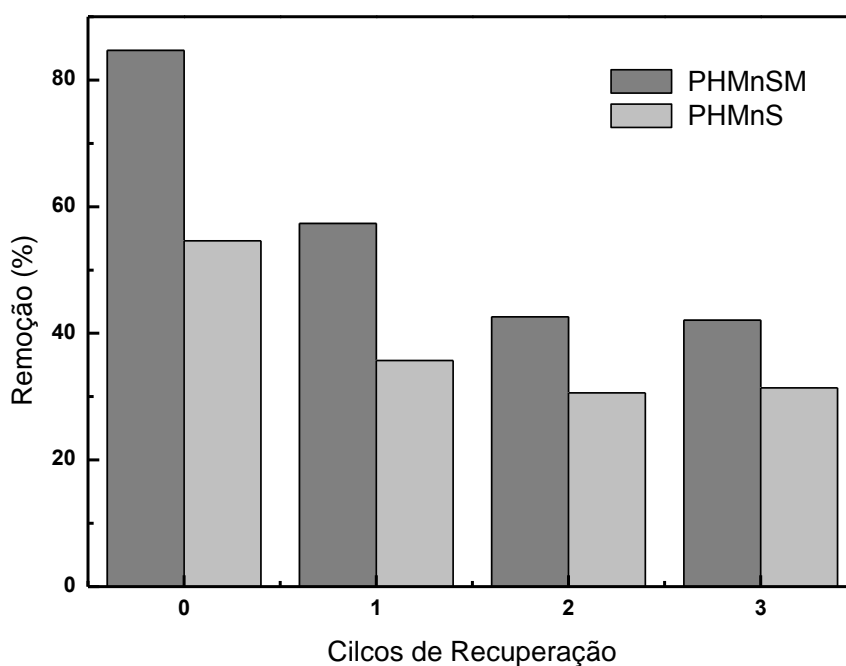


Figura 30: Gráfico dos ciclos recuperação dos nanoadsorventes.

Conclusão e Perspectivas

As nanopartículas do tipo *core-shell*, com núcleo de ferrita de manganês e superfície de maghemita, foram sintetizadas em dois tamanhos médios, a saber: 1) PHMnSM em 9,0 nm; e, 2) PHMnS em 23,75 nm e, posteriormente funcionalizadas com CTAB em meio alcalino.

Com os estudos e ensaios realizados, estabeleceram-se os parâmetros ideais para adsorção, sendo possível observar que ambos nanoadsorventes removeram eficientemente o DY12 das soluções aquosas, com taxa de agitação orbital de 400 RPM, tempo de equilíbrio de 30 minutos e pH de 5,0.

Em relação à cinética de adsorção, o modelo que melhor se ajustou aos resultados foi de o Pseudo Segunda Ordem, para ambos os adsorventes, evidenciando que a taxa de adsorção e a capacidade de adsorção no equilíbrio dependem da concentração inicial, da taxa de agitação e do tamanho do adsorvente.

A isoterma de Langmuir foi o modelo que melhor se ajustou ao tipo de adsorção, para ambas as partículas, implicando adsorção em monocamada e fornecendo dados importantes, como, por exemplo, a capacidade máxima de adsorção de 58,5 mg/g para PHMnSM e 28,1 mg/g para PHMnS. Neste sentido, o nanoadsorvente de menor tamanho médio apresentou uma maior capacidade de adsorção por possuir uma maior área superficial disponível por massa.

Os parâmetros termodinâmicos foram estimados em temperatura ambiente de 300 K. A variação da energia livre de Gibbs revelou que o processo de adsorção é espontâneo, exotérmico e característico de adsorção química e física.

O nanoadsorvente magnético proposto é relativamente vantajoso, por possuir uma ótima capacidade adsortiva em comparação ao carvão ativado da casca de coco e do *Jatropha Curcus L.* Já em comparação ao carvão ativado carregado com nanopartícula de ZnS:Mn, com óxido de cádmio e nanopartícula de prata, o nanoadsorvente magnético proposto também se revela promissor pois não possui metal pesado em sua composição e tem a grande vantagem de por ser separado magneticamente. Comparando se o nanoadsorvente proposto com adsorventes tradicionais, esses não possuem propriedades magnéticas o que

dificulta e aumenta o tempo de separação. Além disso, o processo de recuperação é mais complexo e de custo elevado, o que torna o nanoadsorvente proposto mais atrativo.

Os nanoadsorventes, após adsorção, passaram pela separação magneticamente assistida, reduzindo drasticamente o tempo operacional e o processo de recuperação na própria indústria, por ser um processo simples e de baixo custo.

Os nanoadsorventes estudados se mostraram eficientes, de fácil preparação e reaproveitáveis, demonstrando serem materiais promissores para remoção do DY 12 dos efluentes industriais de tintas e afins.

Como proposta futura do presente estudo, faz-se importante um estudo mais detalhado da termodinâmica da adsorção para a obtenção de parâmetros, como, por exemplo, variação de entropia e variação de entalpia, bem como um estudo aprofundado do processo de recuperação, englobando a influência da temperatura durante este processo.

As linhas que se seguiram apontam horizontes importantes para o estudo da adsorção com uso de outros corantes, além da influência competitiva entre diferentes corantes e outras substâncias químicas existentes nos efluentes das indústrias de tintas e afins, considerando que tais efluentes também são ricos em diversas outras substâncias químicas (resinas, aditivos etc.).

Por fim, o presente estudo resultou no sucesso da elaboração, do desenvolvimento e das condições de aplicação da nanotecnologia ambiental, com foco na remoção de poluentes orgânicos (corantes) a partir de nanopartículas magnéticas funcionalizadas por meio da separação química magneticamente assistida.

Referências Bibliográficas

1. MÓDENES, A. N. et al. Adsoption of direct of yellow ARLE dye by activade Carbon of shell of Coconut Palm: Diffusional effects on kinectics and equilibrium states. **Int. J. BIOautomation**, 2015. 187-206.
2. VELOSO, L. D. A. **Dossiê Técnico: Corantes e pigmentos**. TECPAR - Instituto de Tecnologia do Paraná. [S.I.]. 2012.
3. CARNEIRO, P. A.; NOGUEIRA, R. F. P.; ZANONI, M. V. B. Homogeneous photodegradation of C.I. Reactive Blue 4 using a photo-Fenton process under artificial and solar irradiation. **Dyes and Pigments**, **64**, 2007. 127-132.
4. DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorvente par remoção de corantes em meio aquoso. **Quimica Nova**, **28**, 28, 2005. 433-437.
5. AHMAD, A. et al. Recent advances in new generation dye removal technologies: novel search for approaches to reprocess waste water. **The Royal Society of Chemistry**, v. 5, p. 30801-30818, 2015.
6. CARNEIRO, P. A.; NOGUEIRA, R. F. P.; ZANONI, M. V. B. Homogeneous photodegradation of C.I. Reactive Blue 4 using a photon-Fenton process under artificial and solar irradiation. **Dyes and Pigments**, 2007. 127-132.
7. GUARATI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Rvisão Corantes Texteis. **Química Nova**, 2000. 71-78.
8. MAGDALENA, C. P. et al. **Adsorção de remazol vermelho RB sobre cinzas de carvão**: Estudo cinético e de equilibrio. Safety, health an Environmental World Congress. Mongaguá - Brasil: [s.n.]. Julho 2009. p. 119-123.
9. DAWOOD, S.; SEN, T. K. Review on Dye Removal from Its aqueous solution into alternative cost effective and non-conventional adsorbents. **Journal of Chemical and Process Engineering**, v. 1, 2014.
10. WILEY. **Green cgemistry for dyes removal from waste water**. [S.I.]: Wiley, 2015.
11. CO, LEVI STRAUSS &. Global Effluent Guidelines Disponível em: <<http://www.levistrauss.com/wp-content/uploads/2014/01/Global-Effluent-Guidelines.pdf>>.

12. CONAMA. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/>>.
13. WANG, H. et al. Enhanced adsorption of dye on magnetic Fe₃O₄ via HCL-assisted sonication pretreatment. **Desalination**, v. 284, p. 122-127, 2012.
14. SHEN, C. et al. Fast and highly efficient removal of dyes under alkaline conditions using magnetic chitosan-Fe(III) hydrogel. **Water Research**, 45, 2011. 5200-5210.
15. KALATRY, R. R. et al. Optimization and evaluation of reactive dye adsorption on magnetic composite of activated carbon and iron oxide. **Desalination and Water Treatment**, 2015. 1-12.
16. NETA, J. D. J. D. S. et al. Remoção dos corantes Reactive Blue 21 e Direct Red 80 utilizando resíduo de sementes de Mabea fistulifera Mart. como biossorbente. **Revista Ambiente & Agua - An interdisciplinary Journal of Applied Science**, 7, 2012. 104-119.
17. CRINI, G. Non-conventional low cost adsorbents for dye removal: A review. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 1061-1085, 2005.
18. R. SIVASHANKAR, A.B. SATHYA, K. VASANTHARAJ, V. SIVASUBRAMANIAN. Magnetic composite an environmental super adsorbent for dye sequestration – A review, **Environmental Nanotechnology, Monitoring Management**, 1-2 (2014) 36–49
19. NANOREG. Disponível em: <<http://www.nanoreg.eu/>>.
20. COMISSÃO PARLAMENTAR DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA. Disponível em: <<http://www2.camara.leg.br/camaranoticias/noticias/CIENCIA-E-TECNOLOGIA/491084-REGULAMENTACAO-DE-PRODUTOS-COM-NANOTECNOLOGIA-DIVIDE-OPINIAO-DE-PESQUISADORES.html>>.
21. ASSOCIAÇÃO BRASÍLIERA DAS INDÚSTRIA QUÍMICA. ABQUIM. Disponível em: <http://abiquim.org.br/corantes/cor_classificacao.asp>. Acesso em: 29 março 2017.
22. FERRARI, C. Mural do Artista. **Mural do Artista**. Disponível em: <<http://manualdoartista.com.br/acerca-da-forca-do-pigmento/>>. Acesso em: 30 março 2017.
23. AHMAD, M. A.; PAUD, N. A. A. Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of synthetic dye removal using pomegranate peel activated carbon prepared by microwave-induced KOH activation. **Water Resources and Industry**, 2014. 18-35.
24. ALCÂNTARA, M. R. A Química do Processamento têxtil. **Química Nova**, 1996.

320-330.

25. GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. B. Corantes Têxteis. **Química Nova**, 2000. 71-78.
26. ISENMANN, ARMIN. CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS. **CEFET-MG**. Disponível em: <http://sistemas.timoteo.cefetmg.br/nos/_media/bd:roteiro:quimica:coranteazo.pdf>.
27. PUBCHEM. PubChem. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>>.
28. SARON, C.; FELISBERTI, M. I. Ação de corantes na degradação e estabilização de polímeros. **Química Nova**, 2006. 124-128.
29. PUBCHEM. PubChem. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6537492#section=Top>>. Acesso em: 27 Março 2017.
30. SINGH, K. P. et al. Optimizing adsorption of crystal violet dye from water by magnetic nanocomposites using response surface modeling approach. **Journal of Hazardous Material**, 186, 2011. 1462-1473.
31. GHAEDI, M. et al. Kinetics, thermodynamics and equilibrium evaluation of direct yellow 12 removal by adsorption onto silver nanoparticles loaded activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, 2012. 133-141.
32. GHAEDI, M. et al. Study of removal of direct yellow 12 by cadmium oxide nanowires loaded on activated carbon. **Materials Science and Engineering C**, 2013. 2258-2265.
33. ALJEBOREE, A. M.; ALSHIRIFI, A. N.; ALKAIM, A. F. Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. **Arabian Journal of Chemistry**, 2014. 1-13.
34. HAJATI, S. et al. Competitive adsorption of Direct Yellow 12 and Reactive Orange 12 on ZnS:Mn nanoparticles loaded on activated carbon as novel adsorbent. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 20, 2014. 564-571.
35. REVATHI, G.; S., R.; P., S. Assessment of the Adsorption Kinetics and Equilibrium for the Potential Removal of Direct Yellow - 12 Dye Using Jatropha Curcus L. Activated Carbon. **Chemical Science Transactions**, 2014. 93-106.
36. **ISU Industry Corp.** Disponível em: <http://vic21mr.cafe24.com/bbs/board.php?bo_table=columns>. Acesso em: 10

Fevereiro 2017. Adaptada.

37. MAHMOODI, N. M.; BANIJAMALI, M.; NOROOZI, B. Surface Modification and Ternary System Dye Removal Ability of Manganese Ferrite Nanoparticle. **Fibers and Polymers**, 15, 2014. 1616 - 1626.
38. M. H. SOUZA, F. A. TOURINHO, J. DEPEYROT, G. J da SILVA and M. V. G. L LARA New Electric Double-Layered Magnetic Fluids Based on Copper, Nickel, and Zinc Ferrite Nanostructures. **J. Phys. Chem. B**, 105 (2001) 1168.
39. AQUINO, R. et al. Size control of $MnFe_2O_4$ nanoparticles in electric double layered magnetic fluid synthesis. **Journal of magnetism and magnetic materials**, 252, 2002. 23-25.
40. F. A. TOURINHO, R. FRANCK, R. MASSART Aqueous ferrofluids based on manganese and cobalt ferrites, **J. Mater. Sci.**, 25 (1990) 3249.
41. J. A. GOMES, M.H. SOUZA, F. A. TOURINHO. R. AQUINO, G. J. SILVA, J. DEPEYROT, E. DUBOIS, R. PERSZYNSKI Synthesis of Core-Shell Ferrite Nanoparticles for Ferrofluids, Chemical and Magnetic Analysis **J. Phys. Chem. C**, 112 (2008) 6220.
42. JIANG, Z.; JIANG, D.; WEI, X.; CHEN, M. Modifiers-assisted formation of nickel nanoparticles and their catalytic application to p-nitrophenol reduction. **CrystEngComm**, 2012. 560-569.
43. KHOSHNEVISAN, K. et al. Preparation and Characterization of CTAB-Coated Fe_3O_4 Nanoparticles. **Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry** , 2013. 37-41.
44. HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. [S.l.]: Bookman, 2009.
45. YANG, J., 15 julho 2016. Disponível em: <<https://cantorscience.org/2016/07/15/x-rays-arsenic-and-essie-top-coat/>>. Acesso em: 22 fevereiro 2017.
46. SHRIVER, D.; ATKINS, P. **Química Inorgânica**. Porto Alegre: Bookman, 2000.
47. NUNES, C. A. Disponível em: <<http://slideplayer.com.br/slide/5975702/>>. Acesso em: 25 Fevereiro 2017.
48. LU, H. M.; ZHENG, W. T.; JIANG, Q. Saturation Magnetization of Ferromagnetic and Ferromagnetic Nanocrystals at Room Temperature. **Journal of Physics D:**

Applied Physics, 2007. 320-325.

49. AQUINO, R. et al. Magnetization temperature dependence and freezing of surface spins in magnetic fluids based on ferrite nanoparticles. **PHYSICAL REVIEW B** , 2005. 184435-1 - 184435-10.
50. CABREIRA-GOMESA, R. et al. Exchange bias of $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ and $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ core/shell nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 2009. 409-414.
51. SILVA, F. G. et al. The role of magnetic interactions in exchange bias properties of $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ core/shell nanoparticles. **JOURNAL OF PHYSICS D: APPLIED PHYSICS** , 2013. 1-9.
52. J. Hu, I. M. C. Lo, G. Chen Comparative study of various magnetic nanoparticles for Cr(VI) removal, **Separation and Purification Technology**, 56 (2007) 249–256
53. AL-RUBAIE, L. A.-A. R.; MHESSEN, R. J. Synthesis and Characterization of Azo Dye Para Red and New Derivatives. **Journal of Chemistry**, 2012. 465-470.
54. MÓDENES, A. N. et al. Adsorption of Direct of Yellow ARLE Dye by Activated Carbon of Shell of Coconut Palm: Diffusional Effects on Kinetics and Equilibrium States. **International Journal Bioautomation**, 2015. 187-206.
55. HOLLER, S. W. **Fundamentals of Analytical Chemistry**. 7th. ed. [S.I.]: Saunders College Publishing.
56. DAWODU, F. A.; K., A. G.; OGBU, I. C. Isotherm Modeling on the Equilibrium Sorption of. Cadmium (II) from Solution by Agbani Clay. **International Journal of Multidisciplinary Sciences and Engineering**, 2012. 9-14.
57. SAEID, A. Kinetic models of adsorption: a theoretical analysis. **Journal of Colloid and Interface Science**, 18 Março 2004. 47-52.
58. SILVA, L. S. et al. Sorption of the anionic reative red RB dye in cellulose: Assessment of kinetic, thermodynamic, and equilibrium data. **Open Chemistry**, 13, 2015. 801-812.
59. HO, Y.-S. Review of second-order models for adsorption systems. **Journal of Hazardous Materials**, 2006. 681-689.
60. REDDY, D. H. K.; LEE, S.-M. Application of magnetic chitosan composites for removal of toxic metal and dye from aqueous solutions. **Advances in Colloid and**

Interface Science, 2013. 68-93.

61. BALHACHEMI, M.; ADDOUN, F. Comparative adsorption isotherms and modeling of methylene blue onto activated carbons. **Applied Water Science**, 2011. 111-117.
62. HASHEMIAN, S.; ARDAKANI, M. K.; SALEHIFAR, H. Kinetics and Thermodynamics of Adsorption Methylene Blue onto Tea Waste/CuFe₂O₄ Composite. **American Journal of Analytical Chemistry**, 2013. 1-7.
63. IANG, W. et al. Chromium(VI) removal by maghemite nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, 2013. 527-533.
64. NASSAR, N. N. Iron Oxide Nanoadsorbents for Removal of Various Pollutants from Wastewater: An Overview. **Application of Adsorbents for Water Pollution Control**, 2012. 81-118.
65. ZHIJIAN, W.; HYEONWOO, J.; KANGTAEK, L. Kinetics and thermodynamics of organic dye adsorption on the mesoporous hybrid xerogel. **Chemical Engineering Journal**, 2005. 227-236.