ADSORÇÃO DE CORANTES EM MATERIAIS HÍBRIDOS OBTIDOS DE BIOMASSA PIROLISADA COM NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS

DYE ADSORPTION IN HYBRID MATERIALS OBTAINED FROM PYROLYZED BIOMASS WITH MAGNETIC NANOPARTICLES

A extensão dos resumos de trabalhos acadêmicos (tese, dissertação e outro) e relatório técnico-científicos, RESUMO devem ter de 150 a 500 palavras (NBR 6028, p. 2)

A adsorção de resíduos em meio aquoso tem se mostrado como um processo eficaz no tratamento efluentes industriais do setor têxtil. Diversos materiais vêm sendo desenvolvidos para este fim, e a sua capacidade adsortiva vem sendo estudada extensivamente. Neste trabalho, um novo material adsorvente foi sintetizado por via hidrotermal. Este material híbrido (HB) obtido, é formado por resíduos de biomassa (palha da cana-de-acúcar) e nanopartículas (NPs) de magnetita, um óxido misto de ferro. A fase cúbica da magnetita no HB foi identificada por difração de raios X. Por espectroscopia no infravermelho observou-se a banda vibracional Fe-O, característica de óxidos de ferro. O HB apresentou morfologia globular, com ampla variação de tamanho (entre 500 nm e 2 m). O desempenho do material HB como adsorvente foi analisado através da adsorção dos corantes Vermelho Congo (VC) e Índigo Carmim (IC). As concentrações analisadas variaram entre 6,97 e 69,67 mg.L⁻¹ para o VC, e entre 4,66 e 46,64 mg.L⁻¹ para o IC. Pelas curvas de cinética de adsorção verificou-se que o tempo de saturação do HB frente aos corantes ficou em torno de 120 h. A maior parte da adsorção de resíduo (em torno de 71 % para o VC e 28 % para o IC) aconteceu nas primeiras 24 h de contato adsorventecorantes. Isto indica a viabilidade de uso em escala industrial do HB, principalmente no tratamento de águas contaminadas por resíduos de VC. A cinética de adsorção para ambos os sistemas obedeceu a modelagem de Pseudo Segunda Ordem, com 99 % de correlação para o VC, e 82 % para o IC. Os modelos Langmuir, Freundlich e Temkin se adequaram satisfatoriamente ao sistema HB/VC (acima de 95 % de correlação) e os modelos de Freundlich e Temkin ao HB/IC (acima de 92 % de correlação). Os resultados apresentados mostram que HB apresenta potencial para adsorção de corantes em meio aquoso.

Palavras-chave: adsorção; biomassa; cana-de-açúcar; nanopartículas magnéticas; corantes industriais.

ABSTRACT

The adsorption of residues in aqueous medium is an effective process for treating effluents from the textile industry. Several materials have been developed for this purpose, and their adsorptive capacity has been thoroughly studied. In this work, a new adsorbent material was synthesized by a hydrothermal route. This hybrid material (named HB) is formed by biomass residue (sugarcane straw) and magnetite nanoparticles (NPs), an iron oxide. The magnetite cubic phase in HB was identified by X-ray diffraction. The Fe-O vibrational band, characteristic of iron oxide, was observed by infrared spectroscopy. HB presented a globular morphology, with a wide range of size (between 500 nm and 2 m). The performance of HB as an adsorbent was evaluated through the adsorption of the dyes Congo Red (VC) and Indigo Carmine (IC). The

¹ Bacharelanda em Engenharia í ou Tecnólogo em ... pela Universidade Federal Rural de Pernambuco - Unidade Acadêmicado Cabo de Santo Agostinho, 2021.

² Doutora em ... ou Mestre em í Universidade Federal de Pernambuco, Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho2011.

concentrations studied varied between 6.97 and 69.67 mg.L⁻¹ for VC and between 4.66 and 46.64 mg.L⁻¹ for IC. The adsorption kinetics curves showed that the saturation time of HB for both dyes was around 120 h. Most of the adsorption (around 71 % for the VC and 28 % for the IC) occurred in the first 24 h of contact between the adsorbent and the dyes. This indicates the feasibility of using HB on an industrial scale, mainly in the treatment of water contaminated by VC residues. The adsorption kinetics for both systems followed the Pseudo Second Order model, with 99% correlation for VC, and 82% for IC. For the adsorption isotherms, the Langmuir, Freundlich and Temkin models satisfactorily described the HB/VC system (above 95 % correlation) and the Freundlich and Temkin models described HB/IC (above 92 % correlation). The results presented show that HB has potential for adsorption of dyes in aqueous medium.

Keywords: adsorption; biomass; sugar cane; magnetic nanoparticles; industrial dyes.

INTRODUÇÃO [seção primária, maiúscula e negrito] adsorventes^{8,9}. Esses materiais podem ser [espaço 1,5]

Os efluentes industriais quando descartados de maneira inadequada geram graves contaminações ao meio ambiente. Esses resíduos podem conter reagentes alcalinos, corantes, sabões, detergentes, óleos, graxas, sólidos suspensos, dentre outros¹. Nas indústrias do ramo têxtil existem inúmeras etapas de lavagem e tingimento dos tecidos, nessas etapas perdese parte dos corantes utilizados devido a não fixação destes à fibra celulósica. Após esses processos, os efluentes têxteis apresentam concentrações de corantes necessitam de tratamento, para uma disposição adequada².

Diferentes métodos para o tratamento de resíduos em meio aquoso estão dispostos na literatura, como os físicos, químicos e biológicos^{3,4}. Dentre esses, destaca-se a adsorção de resíduos por adsorventes inorgânicos, advindos resíduos de biomassa etc.^{5,6}. O processo de adsorção pode ser entendido como um método físico-químico que envolve um adsorvato (fases líquidas ou gasosas) e um adsorvente (fase sólida). De forma geral o adsorvato interage com a superfície do adsorvente, e ambos podem ser removidos [espaço simples] Para síntese das NPs utilizou-se 90 do meio⁷.

Alguns materiais advindos de resíduos de biomassa como: palha ou bagaço de cana-de-açúcar, palha de arroz, casca de ovo e coco, esterco de gado, dentre outros, podem ser utilizados como

pirolisados por via hidrotermal, para que sejam obtidas estruturas propícias à adsorção^{10,11}. Estas estruturas, após um tratamento adequado, podem apresentar áreas e cargas superficiais compatíveis com os adsorvatos a serem removidos. A adição de nanopartículas (NPs) magnéticas de óxido de ferro aos materiais orgânicos possibilita incorporar funcionalidade ao material. Funcionalidade esta derivada das propriedades magnéticas das NPs^{12,13}. Podendo facilitar o processo de remoção do adsorvente, quando aderido ao adsorvato, pela aplicação de um campo magnético externo^{14,15}.

O presente trabalho teve como objetivo analisar a viabilidade da utilização de um material híbrido (HB), sintetizado a partir da palha da cana-de-açúcar (CN) com NPs magnéticas de óxido de ferro, na adsorção de resíduos dos corantes industriais Vermelho Congo e Índigo Carmim.

METODOLOGIA

[seção secundária, minúscula e negrito]

Síntese das nanopartículas magnéticas de óxido de ferro (NPs)

mL de sulfato ferroso heptahidratado (FeSO₄.7H₂O; 0,01 mol.L-1) aos quais foram adicionados 5 gotas de ácido sulfúrico (H₂SO₄; 0,1 mol.L-1). Esta mistura foi submetida à sonicação a 60 °C, com gotejamento contínuo de 60 mL de

hidróxido de sódio (NaOH; 1,0 mol.L⁻¹) por 1 h. Em seguida a solução foi aquecida em banho-maria à 100 °C por 20 min. As NPs foram lavadas três vezes com solução de ácido clorídrico (HCl; 0,01 mol.L⁻¹), centrifugadas à 2500 rpm por 10 min e secas em estufa à 80°C por 24 h¹⁶.

Tratamento da palha da cana-de-açúcar (CN)

A palha da cana-de-açúcar foi coletada na região de cultivo no município do Cabo de Santo Agostinho-PE. Essa palha foi lavada com água destilada, seca em temperatura ambiente e cortada em pedaços pequenos

Pesou-se 0,5 g da palha em um béquer e adicionou-se 300 mL de água destilada, os quais foram aquecidos à 80 °C por 20 min. Após o tratamento, transferiu-se a mistura para um liquidificador, onde a palha com água foi triturada por 10 s. A palha foi filtrada, seca em estufa à 80 °C por 5 h, pesada e armazenada em tubos do tipo falcon.

Síntese do material híbrido (HB)

Pesou-se 0,04 g de CN e adicionouse 0,01 g de NPs previamente sintetizadas. Os materiais foram misturados em almofariz e colocados em reator hidrotermal com 10 mL de água destilada. O sistema foi submetido à síntese hidrotermal a 150 °C por 48 h.

Corantes industriais utilizados

Os corantes estudados para este trabalho foram o Vermelho Congo (VC) e o Índigo Carmim (IC) com massas molares de 696,67 e 466,36 g.mol⁻¹, respectivamente. As estruturas químicas dos corantes VC e IC estão apresentadas nas figuras 1 e 2, respectivamente.

Para os testes de adsorção foram utilizadas diferentes concentrações dos corantes. Dois sistemas foram estudados: material híbrido com o corante vermelho congo (HB/VC), e material híbrido com o corante índigo carmim (HB/IC).

Figura 1 ó Estrutura química do corante vermelho congo. **[título alinhado a esqueda]**

Fonte: Edward Gurr, 1971. [espaço 1,5]

Figura 2 ó Estrutura química do corante índigo carmim.

Fonte: Yikrazuul, 2009.

Caracterização

Os materiais sintetizados foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (IV), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análises termogravimétricas (TGA). A determinação do ponto de carga zero (PCZ) foi realizada para o adsorvente, o HB.

As difratometrias de raios X, foram obtidas utilizando-se o difratômetro da Bruker da UACSA-UFRPE, modelo D8 Advanced, com monocromador usando a linha K do Cu (0,1542 nm). Os difratogramas foram obtidos na faixa de 2 de 10 a 80° em passos de 0,02° e tempo de aquisição 1,0 s por passo, em temperatura ambiente. As análises de fases cristalinas obtidas nos difratogramas foram feitas usando o banco de dados JCPDS contido no software HighScore Plus. As amostras na forma de pó foram colocadas no portaamostra, prensadas e os difratogramas adquiridos. O tamanho médio de cristalito (Tc) das NPs foi calculado utilizando-se a equação de Debye-Scherrer (equação 1).

$$Tc = \frac{0.9\lambda}{\beta(\cos\Theta)} \tag{1}$$

em que, corresponde ao comprimento de onda da radiação eletromagnética utilizada

(em nm); é a largura à meia altura do pico mais intenso; e é o ângulo de difração de Bragg.

Os espectros na região do IV foram obtidos em um espectrômetro *Bruker* modelo IFS-66 com transformada de Fourier da Central Analítica do DQF-UFPE. Os resultados foram analisados com o programa *Spectroscopic Software OPUS* da *Bruker*. As amostras foram preparadas através da técnica de pastilhas de KBr.

imagens Microscopia por Eletrônica de Varredura (MEV) foram adquiridas usando-se o Microscópio VEGA3 da TESCAN da UACSA-UFRPE. de fonte termoiônica (filamento de tungstênio), integrado à técnica Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS). Uma pequena quantidade das amostras (cerca de 5 mg) foi colocada em um béquer com 5 mL de álcool isopropílico, e submetidas a ultrassom por 3 min. Sobre o porta amostra, um suporte de alumínio (stub), do microscópio foi colada uma fita dupla face de carbono, e sobre a fita foi colada uma placa de silício. Uma vez que os sólidos se apresentavam bem dispersos no álcool, uma gota da dispersão coletada com uma pipeta de Pasteur, foi colocada sobre o silício e deixada secar em dessecador. O processo foi repetido mais uma vez e as amostras foram analisadas nomicroscópio.

Análises por termogravimetria (TGA) foram obtidas através do equipamento da *Shimadzu*, modelo 50WS, do DQF-UFPE, sob atmosfera de nitrogênio de temperatura ambiente até 1100 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

soluções de HCl ou NaOH (0,1 mol.L⁻¹). Os tubraçã de a rosaiom foram a colorados em

soluções foram separadas do material HB,

com auxílio de um ímã, e os pHs finais foram medidos.

Testes de estabilidade dos corantes e adsorção frente ao HB

O estudo da estabilidade dos corantes de acordo com os pHs dos meios, assim como, os testes de adsorção, foram acompanhados por espectroscopia na região do UV-Vis. Utilizou-se um espectrofotômetro de duplo feixe com lâmpada de tungstênio, (N6000/N6000PLUS YK *ScientificInstrument*) da UACSA-UFRPE. As análises foram feitas usando cubetas de vidro de 1 cm de caminho óptico.

Para os estudos de cinética de adsorção pesou-se amostras de 0,1 g do material HB em diferentes erlenmeyres. A cada sistema adicionou-se 50 mL de solução dos corantes VC e IC em concentrações de 51,21 mg.L⁻¹ e 10,54 mg.L⁻¹, respectivamente. Os sistemas foram submetidos a agitação em 700 rpm por 168 h a 24 cC. A análise do estudo cinético foi realizada através da modelagem matemática Pseudo-Primeira-Ordem (PPO) Pseudo-Segunda-Ordem (PSO). equações não lineares para esses modelos estão apresentadas na tabela 1, pelas equações 2 (PPO) e 3 (PSO). As variáveis presentes nas equações dos modelos cinéticos correlacionam o tempo (t), a quantidade máxima de corante adsorvida (q₁ e q₂), a quantidade de corante adsorvida no tempo t (qt) e as constantes k1 e k2 que representam as taxas de adsorção para os modelos PPO e PSO, respectivamente.

Tabela 1 ó Equações utilizadas para as modelagens dos estudos cinéticos.

[espaço 1,5]

corante VC pelo HB se mostrou mais eficiente (acima de 70 % de adsorção).

A cinética de adsorção para ambos os sistemas obedeceu a modelagem de Pseudo Segunda Ordem, com 99 % de correlação para o VC e 82 % para o IC. Os modelos Langmuir, Freundlich e Temkin se adequaram satisfatoriamente ao sistema HB/VC (acima de 95 % de correlação) e os modelos de Freundlich e Temkin ao HB/IC (acima de 92 % de correlação).

Como perspectivas para trabalho pontua-se o estudo sobre a reversibilidade dos processos de adsorção e dessorção de contaminantes no material híbrido. Realização de testes de adsorção de

REFERÊNCIAS

¹ TWARDOKUS, Rolf Guenter. **Reuso de** água no processo de tingimento da indústria têxtil. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ouímica) -Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, 2004. Espaço simples (1,0)

² SRINIVASAN, Asha *et al*. Decolorization of dye waste waters by biosorbents: A Journal of **Environmental** review. **Management**, Regina, v. 91, n. 10, p. 1915-1929, Out. 2010. DOI: 10.1016/j.jenvman.2010.05.003.

Disponível em: https://www.sciencedirect. com/science/article/pii/S030147971000120 9. Acesso em: 15 jan. 2021.

Espaço simples (1,0)

³ NETO, Aquino *et al*. Treatment of waste dye by electroflocculation: an experiment for undergraduate in chemistry. Química **Nova**, São Paulo, v. 34, n. 8, p. 1468-1471, 2011. DOI: https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000800030. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S010 0-40422011000800030&script=sci abstra ct. Acesso em: 15 jan. 2021.

Espaço simples (1,0)

⁴ HACHEM, C et al. Decolourization of industry wastewater the photocatalytic degradation process. Dyes and Pigments, Nancy, v. 49, n. 2, p. 117metais pesados, como Pb, Cr e Cd, e a verificação da possibilidade de interferência na adsorção dos adsorvatos devido presença das NPs em sua estrutura.

AGRADECIMENTOS

[espaço 1,5]

FACEPE pelo financiamento deste trabalho através do projeto APO 0692-1.06/15. Ao CNPq pela concessão de bolsa PIBIC. À UFRPE-UACSA e aos colaboradores departamentos dos química e física da UFPE pelas análises de TGA e espectroscopia no IV. A Bárbara Damasceno pela colaboração desenvolvimento deste trabalho.

125, 2001. DOI: https://doi.org/10.1016/ S0143-7208(01)00014-6. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/arti cle/pii/S0143720801000146. Acesso em: 16 ian. 2021.

Espaço simples (1,0)

⁵ TIMUR, S. *et al*. Characterization and application of activated carbon produced from oak cups pulp. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Izmir, v. 89, n. 1, 136. 2010. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.07.002. Disponível em: https://www.sciencedirect. com/science/article/pii/S016523701000092 6. Acesso em: 16 jan. 2021.

Espaço simples (1,0)

⁶ DEBRASSI, Aline *et al*. Adsorção do corante vermelho congo por derivados da O-carboximetil quitosana hidrofobicamente modificados. Química Nova, São Paulo, v. 34, n. 5, p. 764-770, 2011. DOI: https://doi.org/10.1590/S0100-4042201100 0500007. Disponível em:

https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S010 0-40422011000500007&script=sci abstra ct&tlng=pt. Acesso em: 16 jan. 2021.

Espaço simples (1,0)

GUELFI, Luciano et al. Estudo de Adsorção Para Purificação e Separação de Misturas na Indústria Petrolífera. 2007. Trabalho de Conclusão de Curso