

NIÓBIA MAGNÉTICA COMO ADSORVENTE DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS EM MEIO AQUOSO: EFEITO DA TEMPERATURA E DO pH**Maraísa Gonçalves, Luiz Carlos Alves Oliveira* e Mário César Guerreiro**

Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, CP 37, 37200-000 Lavras – MG, Brasil

Recebido em 16/1/07; aceito em 20/9/07; publicado na web em 10/3/08

MAGNETIC NIOBIA AS ADSORBENT OF ORGANIC CONTAMINANTS IN AQUEOUS MEDIUM: EFFECT OF TEMPERATURE AND pH. This work describes novel materials based on pure iron oxide and iron oxide/niobia composite to produce a magnetic adsorbent. These materials were prepared with synthetic iron oxide and characterized by powder XRD, SEM, FTIR, TPR and Mössbauer spectroscopy. Results showed that the main iron oxides formed were goethite (αFeOOH) and maghemite ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$) with small particle size. The iron oxide and iron oxide/niobia composite showed high adsorption ability for organic compounds. The positive enthalpy indicated an endothermic adsorption process suggesting physical adsorption.

Keywords: iron oxide; niobium oxide; adsorption process.

INTRODUÇÃO

A indústria têxtil contribui significativamente para a poluição aquática, pois, além da forte coloração, muitas substâncias têm estabilidade frente a tratamentos biológicos. Quando o efluente é descartado em cursos d'água, pode provocar sérios danos ao sistema aquático. A forte coloração provocada pelos corantes pode impedir, em parte, a penetração de luz e diminuir as atividades fotossintéticas, causando alterações no ciclo natural do meio.^{1,2} Devido à grande diversidade e estabilidade dos corantes utilizados frente a tratamentos convencionais, o efluente gerado neste setor tem sido motivo de preocupação entre pesquisadores e órgãos ambientais que buscam processos de remoção mais eficientes e de baixo custo.^{3,4}

Um dos processos mais utilizados para remoção de contaminantes nos efluentes das indústrias têxteis é a adsorção; além da eficiência na remoção dos compostos, não é destrutivo, além de ser recuperado e reusado. Mas a separação dos adsorventes após o tratamento não é um procedimento fácil, o que pode onerar o processo.^{5,6}

Pesquisas têm sido realizadas para obtenção de materiais de alta eficiência na adsorção, mas também de fácil separação do meio reacional, como os materiais magnéticos relatados recentemente na literatura.⁷⁻⁹ Estas partículas são usadas em tratamentos de efluentes aquosos e após o processo de adsorção, todo o material é separado com um ímã. O composto adsorvente é baseado em óxido de ferro impregnado em diversos suportes, como carvão ativado, argilas, alumina, zeólitas, entre outros.^{7,8,10,11}

Devido à abundância natural no Brasil,¹² a nióbia tem despertado grande interesse no uso de suas propriedades químicas e uma crescente busca em aplicações desse material em muitos campos tecnológicos. Nosso grupo de pesquisa tem desenvolvido materiais de alta área superficial e boa capacidade catalítica, combinando as propriedades magnéticas de óxido de ferro com as características ácidas da nióbia.¹³

O presente trabalho avaliou a influência da temperatura e do pH na adsorção do corante têxtil vermelho drimarem (VD), utilizando materiais à base de óxido de ferro e nióbia.

PARTE EXPERIMENTAL**Preparação dos materiais**

Os materiais foram preparados por adição, gota a gota, de 20 mL de NaOH (5 mol L⁻¹) em bécker contendo os sais de FeCl₃ (28 mmol) e FeSO₄ (14 mmol) e 100 mL de água destilada a 70 °C, sob agitação constante. O composto óxido de ferro/nióbia (Fe/Nb) foi preparado nas mesmas condições, apenas acrescentando 5 g de nióbia (Nb₂O₅). A proporção utilizada foi devido à experiência em trabalhos anteriores de nosso grupo, onde essa proporção apresentou melhor atividade catalítica.^{10,13}

Caracterização dos materiais

Os materiais foram caracterizados por difratometria de raios-X (DRX), utilizando difratômetro Philips, com variação angular de 20-80° (2 θ), radiação de CoK α ($\lambda = 1,78897 \text{ \AA}$) e taxa de exposição de 1°2 θ min⁻¹, espectroscopia Mössbauer, utilizando em um espectrômetro configuração de transmissão com fonte de ⁵⁷Co/Rh, sendo os deslocamentos isoméricos corrigidos em relação ao αFe , espectroscopia no infravermelho, utilizando um espectrômetro Digilab Excalibur, série FTS 3000, redução a temperatura programada (ChemBet 3000 Quantachrome) e microscopia eletrônica de varredura (Leo Evo 40XVP). A superfície do adsorvente foi caracterizada também por determinação do ponto de carga zero (PCZ), medindo-se o potencial zeta em aparelho da Micromeritics, modelo 1202, com manutenção da força iônica constante.

Testes de adsorção

Para obtenção das isotermas de adsorção, os testes foram feitos em bateladas, a partir de 10 mL de soluções do corante têxtil vermelho drimarem (Sandoz), nas concentrações de 25, 50, 100, 250, 500 e 1000 mg L⁻¹ e 10 mg dos materiais (compostos Fe/Nb e óxido de ferro puro), sob agitação constante, por um período de 24 h. A estrutura do corante vermelho drimarem (VD) é apresentada na Figura 1. Os experimentos foram realizados em diferentes pHs: 4,0; 7,0; 9,0 e 11,0 ($\pm 0,5$), com temperatura constante de 25 °C \pm 1. A influência da temperatura no processo de adsorção foi verificada

*e-mail: luizoliveira@ufla.br

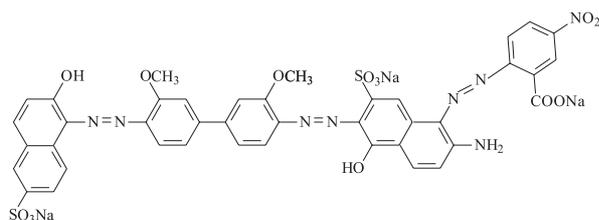


Figura 1. Estrutura química do corante têxtil vermelho drimarem

variando as temperaturas de adsorção (10, 25, 50 e 60° C).

Após o tempo de contato, as soluções foram centrifugadas a 9500 rpm, o sobrenadante foi analisado por espectrofotometria de UV-Vis (Agilent, modelo 8453), monitorando-se a absorção do corante VD em 543 nm.

A quantidade de material adsorvido por unidade de massa do adsorvente (mg g^{-1}) foi calculada usando-se a Equação 1:

$$q_e = (C_0 - C_{eq}) \times \frac{V}{m} \quad (1)$$

onde C_0 e C_{eq} representam as concentrações do corante inicial e após o equilíbrio de adsorção, V (L) o volume de amostra e m (g) a massa do adsorvente.

Foram usados dois modelos de isoterma para obter a relação entre a concentração de equilíbrio:

Modelo de Langmuir:

$$\frac{C_{eq}}{q_e} = \left(\frac{1}{bq_m} \right) + \left(\frac{1}{q_m} \right) C_{eq} \quad (2)$$

em que b e q_m são os coeficientes de Langmuir e representam a constante para o equilíbrio adsorvato-adsorvente em monocamada. Modelo de Freundlich:

$$\log q_{eq} = \log K_f + (1/n) \log C_{eq} \quad (3)$$

onde C_{eq} e q_{eq} são as concentrações do corante na fase líquida e sólida, respectivamente, e K_f e n os coeficientes de Freundlich.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização dos materiais

A caracterização dos materiais por DRX é apresentada na Figura 2.

As análises de DRX mostram a presença de goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$), evidenciada pelos picos em $d = 0,4193$; $0,2098$ e $0,1613$ nm e maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) em $d = 0,2506$ e $0,2956$ nm.¹⁴ Não foram observadas reflexões referentes à nióbia (Nb_2O_5) sugerindo, de fato, a ocorrência de um material de óxido de nióbio pentavalente, amorfo.

Pela espectroscopia na região do infravermelho (Figura 3a), pode-se confirmar a formação da fase goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) pelos picos característicos em 3.142 cm^{-1} de estiramento OH, 630 cm^{-1} de ligação Fe-O, 889 e 795 cm^{-1} de vibrações OH no plano e fora do plano.¹⁴ O espectro infravermelho da nióbia pura (Figura 3b) mostra a presença de uma banda larga na região de 627 cm^{-1} , característica da ligação NbO, característico de material amorfo, e na região de 1.624 e 3.416 cm^{-1} bandas característica de OH de hidratação.¹⁵

As micrografias dos materiais são apresentadas na Figura 4.

Na Figura 4a, é mostrada a micrografia da nióbia pura com

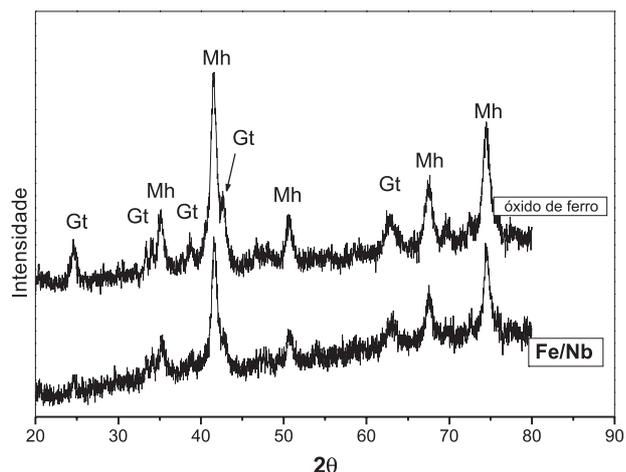


Figura 2. Difratograma de raios-X do óxido de ferro puro e óxido de ferro impregnado em nióbia (Fe/Nb)

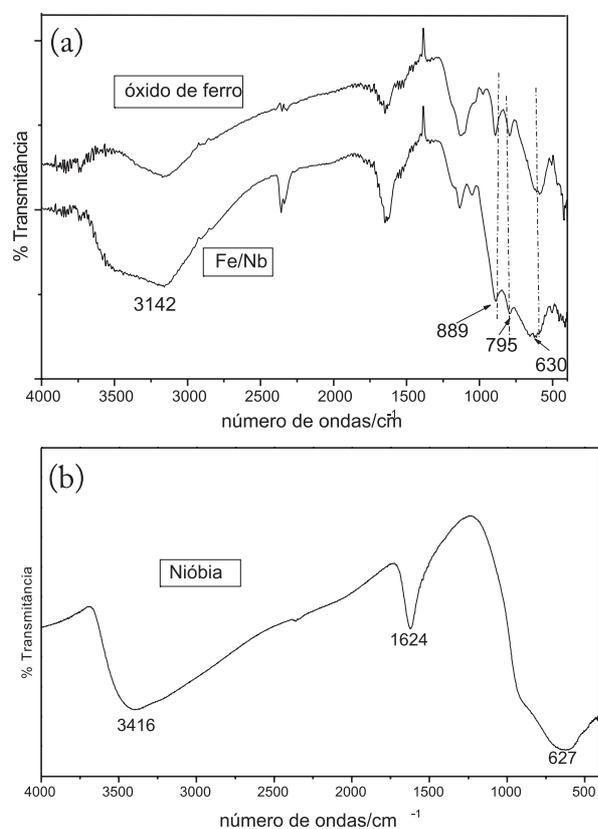


Figura 3. Espectros de infravermelho (a) óxido de ferro puro e impregnado em nióbia (Fe/Nb) e (b) nióbia pura

cristais irregulares. A micrografia do óxido de ferro (Figura 4b) sugere que o material formado possui cristais de pequeno tamanho com morfologia esponjosa. Na Figura 4c, pode-se observar a formação do composto Fe/Nb, com dispersão de pequenas partículas de óxido de ferro pela superfície da nióbia. Na Figura 4d, é mostrada a ampliação da evidência de formação do composto observada na Figura 4c.

As fases de ferro presentes no óxido de ferro puro e no composto magnético Fe/Nb foram caracterizadas por espectroscopia Mössbauer a temperatura ambiente. Os resultados Mössbauer são mostrados na Figura 5.

Pela espectroscopia Mössbauer podemos verificar que em to-

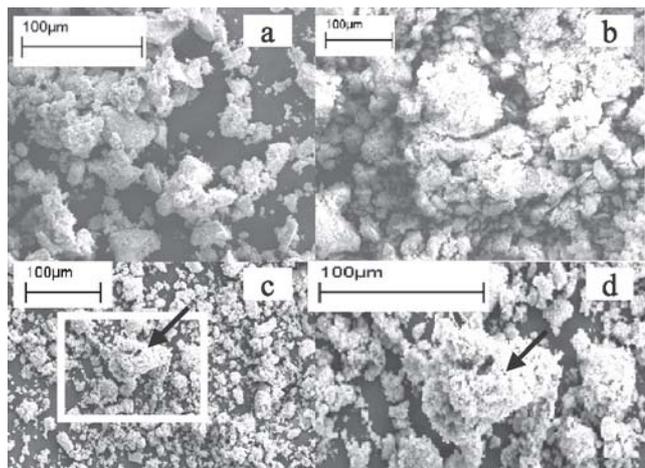


Figura 4. Micrografias do óxido de ferro (3a), nióbia (3b), óxido de ferro impregnado em nióbia (3c) e evidência da formação do composto (3d).

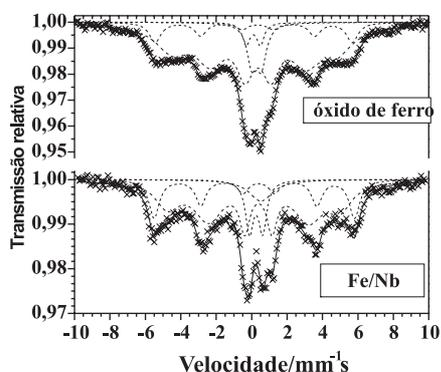


Figura 5. Espectroscopia Mössbauer do óxido de ferro puro e óxido de ferro impregnado em nióbia

dos os espectros ocorreu a formação de sextetos com fortes desvios da linha base, os quais apresentam parâmetros hiperfinos deslocamentos isoméricos (δ) e quadrupolar (ϵ) característicos de Fe^{3+} de alto spin e abaixo dos valores para a goethita, possivelmente, devido a partículas de pequeno tamanho, com padrões espectrais de linhas alargadas.^{14,16}

O ponto de carga zero (PCZ) encontrado para os materiais foi de 9,87 e 6,47 para o óxido de ferro puro e Fe/Nb, respectivamente. Verifica-se que a presença da nióbia diminui o valor de pH em que o material tem um balanço de carga nula, devido ao caráter ácido desse material. Isso é um fator importante no comportamento de adsorção de compostos iônicos, pois em um valor de pH abaixo do PCZ predomina carga positiva, o que poderia auxiliar na adsorção do corante aniônico utilizado neste trabalho.¹⁷

Adsorção do corante têxtil vermelho drimarem

Efeito do pH

As isotermas de adsorção do VD em diferentes valores de pH são apresentadas na Figura 6.

O comportamento da adsorção mostrou-se dependente do pH da solução. Em baixo valor de pH (4 e 6), o material adsorveu maior quantidade de corante. Em pH 9 e 11 a adsorção não foi significativa, provavelmente devido ao PCZ dos materiais. Em pH abaixo do PCZ, as cargas predominantes na superfície são cargas positivas, como o corante é aniônico ocorre maior facilidade na aproximação do corante à superfície do adsorvente através de atra-

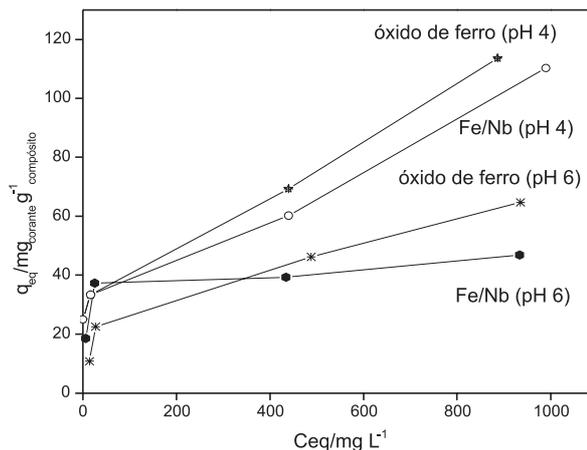


Figura 6. Isotermas de adsorção do corante vermelho drimarem em óxido de ferro e composto Fe/Nb

ção eletrostática. Esses resultados sugerem um forte caráter do processo não específico de adsorção (ligação por pares iônicos), o que facilita a recuperação do adsorvente.

Efeito da temperatura

A influência da temperatura na capacidade máxima de adsorção dos diferentes materiais foi estudada em valores de pH \approx 6. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 7.

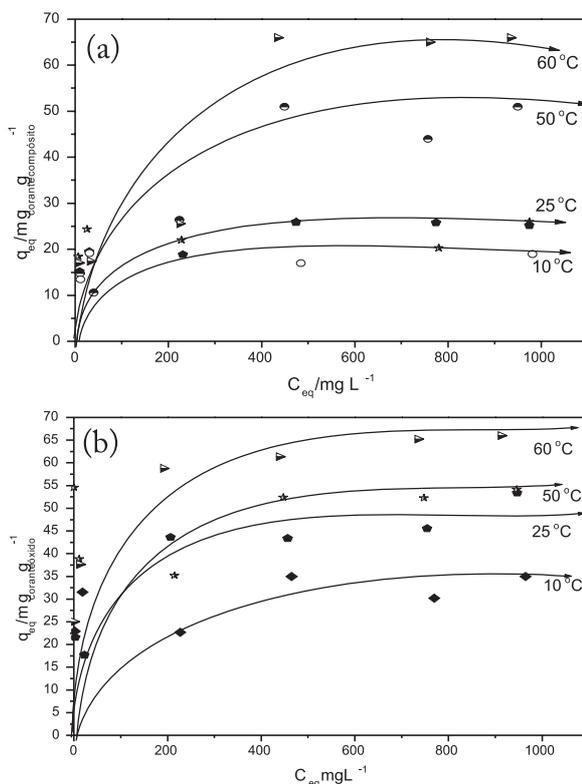


Figura 7. Isotermas de adsorção do corante vermelho drimarem em Fe/Nb, em temperaturas de 10, 25 50 e 60 °C (a) e isotermas de adsorção do corante vermelho drimarem em óxido de ferro, em temperaturas de 10, 25 50 e 60 °C (b)

Os máximos de adsorção obtidos à temperatura de 60 °C, foram de aproximadamente 65 e 66 $\text{mg}_{\text{corante}} \cdot \text{g}_{\text{composto}}^{-1}$, para o composto Fe/Nb e óxido de ferro, respectivamente. O consumo de energia no

processo de adsorção pode estar relacionado a uma hidratação que ocorre na superfície do adsorvente, necessitando de energia para remoção dessas moléculas de água, para que o corante tenha maior facilidade de contato com a superfície. Alguns autores estudando adsorção de metais em zeólitas também encontraram que o aumento da temperatura influenciou positivamente a adsorção.^{18,19}

Em geral, o óxido de ferro puro apresentou maior capacidade de adsorção comparada ao compósito Fe/Nb. Isso pode estar relacionado à proporção de Fe/Nb utilizada na síntese não ocorrendo uma boa dispersão do óxido de ferro na superfície da nióbia.

Modelo de adsorção

Os dados experimentais foram tratados segundo os modelos de Langmuir e Freundlich. Os resultados para a linearização de Freundlich (não mostrados) não foram satisfatório ($r < 7$), apenas para o modelo de Langmuir os resultados obtidos mostraram-se adequados (Tabela 1).

Tabela 1. Constantes de Langmuir obtidas a partir dos resultados da adsorção de VD em óxido de ferro e compósito Fe/Nb

| Temperatura | Fe/Nb | | | óxido de ferro | | |
|-------------|---|-----------------------------|----------------|---|-----------------------------|----------------|
| | q _m (mmol g ⁻¹) | b (L mol ⁻¹) | r ² | q _m (mmol g ⁻¹) | b (L mol ⁻¹) | r ² |
| 10 °C | 0,0322 | 58929 | 0,988 | 0,057 | 274113 | 0,992 |
| 25 °C | 0,0407 | 83166 | 0,968 | 0,087 | 18383 | 0,984 |
| 35 °C | 0,0445 | 22756 | 0,988 | 0,094 | 17263 | 0,987 |
| 60 °C | 0,1198 | 10688 | 0,949 | 0,138 | 7718 | 0,929 |

O parâmetro q_m da equação de Langmuir tem sido usado para estimar a adsorção máxima e b é a constante relacionada à energia de ligação soluto-superfície adsorvente. Quanto menores os valores de b mais deslocado para direita (formação do complexo adsorvato-adsorvente) estará o equilíbrio envolvido no processo.

A linearização para esse modelo mostrou boa correlação, o que indica um sistema de adsorção em monocamadas. O q_m obtido aumentou de 0,0322 para 0,1198 mmol g⁻¹ para o compósito Fe/Nb e de 0,057 para 0,138 mmol g⁻¹ para o óxido de ferro, com o aumento da temperatura de 10 para 60 °C e b diminuiu com o aumento da temperatura, indicando que a interação entre adsorbato e adsorvente é maior em temperaturas mais elevadas.

Cálculo dos parâmetros termodinâmicos

Os parâmetros termodinâmicos para a adsorção, ΔH, ΔS e ΔG foram calculados a partir das equações:

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (4)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5)$$

em que K_d corresponde à razão entre q_{eq} e C_{eq}. A entalpia e os demais parâmetros (Tabela 2) foram obtidos a partir da construção do gráfico de ln K_d versus 1/T, partindo-se da Equação de Van't Hoff.

O valor da energia livre (ΔG), além de medir a força que guia determinada reação, também indica quão distante do equilíbrio está o estado inicial do sistema.²⁰ Os valores negativos de ΔG obtidos neste experimento (Tabela 2) indicam que as formas adsorvidas são mais estáveis que aquelas em solução.

Os valores de entalpia de adsorção (ΔH) obtidos foram de 12 e 16 kJ mol⁻¹ para o compósito Fe/Nb e óxido de ferro, respectivamente.

Tabela 2. Parâmetros termodinâmicos obtidos a partir dos resultados da adsorção de VD em óxido de ferro e compósito Fe/Nb

| Temperatura | Óxido de ferro | | |
|-------------|-----------------------------|--------------------------|--|
| | ΔG°(kJ mol ⁻¹) | ΔH(kJmol ⁻¹) | ΔS(kJK ⁻¹ mol ⁻¹) |
| 10 °C | -288 | 16 | 1 |
| 25 °C | -304 | | |
| 35 °C | -315 | | |
| 60 °C | -342 | | |
| | Fe/Nb | | |
| 10 °C | -1041 | 12 | 4 |
| 25 °C | -1096 | | |
| 35 °C | -1132 | | |
| 60 °C | -1223 | | |

te. Valores de ΔH menores que 42 kJ mol⁻¹ indicam um processo de adsorção física.²¹ Valores positivos de ΔH confirmam a natureza endotérmica do processo de adsorção, enquanto valores positivos de ΔS de 1 e 4 kJ mol⁻¹ para óxido de ferro e Fe/Nb, respectivamente, sugerem um aumento da desordem na interface sólido-solução.²²

CONCLUSÕES

O processo físico de adsorção mostra dependência ao pH do meio, diminuindo a atração do corante aniônico à medida que o pH se aproxima do PCZ do adsorvente. A adsorção aumenta com o aumento da temperatura, mostrando a natureza endotérmica das reações, com interações termodinamicamente estáveis, como mostrados pelos valores de energia livre de Gibbs que acompanha o processo.

Testes de adsorção com contaminantes inorgânicos e outras moléculas orgânicas estão sendo realizados, além disso, outros compósitos com diferentes relações ferro/nióbia, a fim de obter maior dispersão.

AGRADECIMENTOS

À CAPES pelo suporte financeiro, ao Prof. J. D. Fabris (UFMG) pelas análises Mössbauer, ao Prof. E. Alves (UFLA) pelas análises de microscopia eletrônica de varredura e à CBMM pelas amostras.

REFERÊNCIAS

- Kunz, A.; Peralta-Zamora, P.; Moraes, S. G.; Duran, N.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 78.
- Lima, C. R.; Peralta-Zamora, P.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 226.
- Juang, R. S.; Tseng, R. L.; Wu, F. C.; Lee, S. H.; *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1997**, *70*, 391.
- No, H. K.; Meyers, S. P.; *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* **2000**, *163*, 1.
- Freire, R. S.; Pelegrini, R.; Kubota, L. T.; Duran, N.; Peralta-Zamora, P.; *Quim. Nova* **2000**, *23*, 504.
- Ahsan, S.; Kaneco, S.; Ohta, K.; Mizuno, T.; Kani, K.; *Water Res.* **2001**, *35*, 3738.
- Pergher, S. B. C.; Oliveira, L. C. A.; Smaniotto, A.; Petkowicz, D. I.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 755.
- Oliveira, L. C. A.; Silva, C. N.; Yoshida, M. I.; Lago, R. M.; *Carbon* **2004**, *42*, 2279.
- Oliveira, L. C. A.; Rios, R. V. R. A.; Sapag, K.; Fabris, J. D.; Lago, R. M.; *J. Chem. Educ.* **2004**, *81*, 248.
- http://brasilacimadetudo.lpchat.com/index.php?option=com_content&task=view&id=68&Itemid=55, acessada em Abril, 2007.
- Oliveira, L. C. A.; Rios, R. V. R. A.; Sapag, K.; Fabris, J. D.; Lago, R. M.; *Appl. Clay Sci.* **2003**, *22*, 169.
- Costa, R. C. C.; Lelis, F.; Oliveira, L. C. A.; Fabris, J. D.; Ardisson, J. D.; Rios, R. R. A.; Silva, C. N.; Lago, R. M.; *Catal. Commun.* **2003**, *4*, 525.

13. Oliveira, L. C. A.; Gonçalves, M.; Guerreiro, M. C.; Ramalho, T. C.; Fabris, J. D.; Pereira, M. C.; Sapag, K.; Pereira, M.; *Appl. Catal., A* **2007**, *316*, 117.
14. Cornell, R.M.; Schwertmann, U.; *The Iron Oxides*, 3th ed., Weinheim-VHC: New York, 2003.
15. Prasetyoko, D.; Ramli, Z.; Endud, A.; Nur, H.; *Mater. Chem. Phys.* **2005**, *93*, 443.
16. Oliveira, L. C. A.; Fabris, J. D.; Rios, R. V. A.; Mussel, W. N.; Lago, R. M.; *Appl. Catal., A* **2004**, *259*, 253.
17. Sposito, G.; *The chemistry of soils*, Oxford University Press: New York, 1989.
18. Soares, M. R.; Alleoni, L.R.F.; Casagrande, J.C.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 1014.
19. Jimenez, R. S.; Bosco, S. M. D.; Carvalho, W. A.; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 734.
20. Yavuz, O.; Altunkaynak, Y.; Guzel, F.; *Water Res.* **2003**, *37*, 948.
21. Aroguz, A. Z.; *J. Hazard. Mater.* **2006**, *35*, 100.
22. Liu, C. C.; Kuang-Wang, M.; Li, Y. S.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 1438.