

Nº do Trabalho: 2017-A5-11552

Título:

Remoção de Cr(VI) de soluções aquosas pelo filme de óxido de ferro/nanotubo de carbono/quitosana reticulada

Autores:

SOUZA, C. H. F. (carlos.h.souza@ufv.br; Universidade Federal de Viçosa); MARQUES NETO, J. O. (jose.o.neto@ufv.br; Universidade Federal de Viçosa); BELLATO, C. R. (bellato@ufv.br; Universidade Federal de Viçosa)

Resumo:

O novo filme compósito magnético de óxido de ferro/nanotubo de carbono/quitosana reticulada (Fe/NTC/QTS-R) foi sintetizado e avaliado na remoção de Cr(VI) de solução aquosa. No estudo do efeito de pH observou que não ocorreu uma queda acentuada de remoção de Cr(VI) (100 mg/L), obtendo-se 98% e 70% a pH 4,0 e 10,0, respectivamente. As isotermas de adsorção, estimadas pela equação de Langmuir, melhor correlacionaram ($R^2 > 0,99$) os dados experimentais de equilíbrio de adsorção do Cr(VI) pelo filme Fe/NTC/QTS-R, indicando uma adsorção homogênea, ou seja, em monocamada. A capacidade máxima de adsorção estimada pelo modelo de Langmuir foi de 449,3 mg/g em pH 4 e os parâmetros termodinâmicos calculados indicaram que o processo de adsorção de Cr(VI) pelo compósito é espontâneo e favorável.

Palavras-chave:

chromo(VI); nanotubos de carbono; adsorção

Introdução:

A poluição por metais traço é um problema ambiental de grande importância devido aos seus efeitos tóxicos e acumulativos por toda a cadeia alimentar e, portanto, no corpo humano. Dentre os metais tóxicos, destaca-se o cromo (Cr) como um dos maiores poluentes ambientais (HU et al., 2009). Este metal é amplamente utilizado nas indústrias

de galvanoplastia, curtimento do couro e pigmentos (BHATT et al., 2015). Em solução aquosa o cromo apresenta-se em 2 estados de oxidação estáveis, Cr(III) e Cr(VI), sendo a forma hexavalente a mais perigosa devido às suas propriedades cancerígenas, enquanto que a forma trivalente de cromo é essencial ao metabolismo humano em baixas concentrações (DURANOĞLU et al., 2012).

Devido à grande toxicidade do Cr(VI) torna-se necessário o desenvolvimento de materiais adsorventes eficientes para a sua remoção de soluções aquosas. A quitosana é um biopolímero obtido pela desacetilação da quitina, à qual possui grupos funcionais amino (-NH₂) e hidroxila (-OH) capazes de adsorver metais traço (HU et al., 2011).

Os nanotubos de carbono são uma nova classe de materiais de carbono que vem sendo largamente estudado em diversas aplicações, sendo uma delas, como substrato no preparo de materiais adsorventes para a remoção de metais traço, devido ao seu pequeno tamanho, distribuição de poros uniforme e grande área de superfície específica (JUNG et al., 2013; PILLAY et al., 2009).

O presente trabalho teve como objetivo a síntese de um novo filme compósito magnético de quitosana reticulada, nanotubos de carbono de paredes múltiplas e óxido de ferro (Fe/NTC/QTS-R). O Fe/NTC/QTS-R teve a sua eficiência avaliada na remoção de Cr(VI), onde determinou-se o efeito do pH na adsorção, isothermas de adsorção e equilíbrio termodinâmico.

Material e Métodos:

Inicialmente os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTC) foram dispersos em água e misturados com a magnetita (Fe) na proporção de 10% (m/m), permanecendo sob agitação por 1 hora. O sólido obtido (Fe/NTC) foi filtrado e seco em estufa à 60 °C.

No preparo do filme dissolveu-se 2 g de quitosana (QTS) em 50 mL de ácido acético 5% (m/v), onde foi adicionado Fe/NTC 0,5% (m/v) e mantido sob agitação por 30 minutos. O filme foi obtido vertendo o compósito formado (Fe/NTC/QTS) em placas de petri de 5 cm e em seguida seco em estufa a 60 °C por 12 horas (LAVALL et al., 2010). O filme de Fe/NTC/QTS foi mantido em uma solução de NaOH 1 mol/L por 24 horas. Em seguida foi reticulado com uma solução de glutaraldeído (R) 2,5% (m/v) durante 2 horas (Fe/NTC/QTS-R).

O efeito do pH no processo de adsorção foi estudado pelo processo de batelada, usando 50 mL de solução de Cr(VI) na concentração de 100 mg/L e 25 mg de adsorvente.

Os valores de pH das amostras foram ajustados no intervalo de 2 a 10 com solução diluída de HCl e NaOH. O sistema foi mantido sob agitação em banho termostático à temperatura constante de 25 ± 0.5 °C por 150 minutos.

O comportamento termodinâmico e o efeito da temperatura na adsorção foram avaliados realizando-se isotermas de equilíbrio a 25, 30, 35 e 40 °C. Estes estudos foram realizados em batelada, onde amostras de 15 mg de Fe/NTC/QTS-R permaneceram em contato por 180 minutos com 50 mL de soluções aquosas de Cr(VI) em diferentes concentrações (50-700 mg/L) em pH 4. Após o tempo de equilíbrio a concentração de Cr(VI) foi determinado por Espectrometria de Absorção Atômica com chama, utilizando um espectrômetro modelo 240FS AA, marca Agilent Technologies.

Resultados e Discussão:

A Figura 1 mostra a adsorção do Cr(VI) pelo Fe/NTC/QTS-R. Verifica-se que em $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$ ($\text{pH}_{\text{PCZ}} = 4,36$), existe a predominância de cargas negativas no composto, diminuindo a interação das espécies $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ e CrO_4^{2-} com a superfície do Fe/NTC/QTS-R. No entanto, observou-se que não ocorreu queda acentuada na adsorção de Cr (VI) acima do pH_{PCZ} , com adsorção de 98% e 70% a pH 4,0 e 10,0, respectivamente. A

eficiência de remoção é mantida acima do pH_{PCZ} porque o Cr (VI) é complexado pelo Fe^{3+} do óxido de ferro (CHÁVEZ-GUAJARDO et al., 2015).

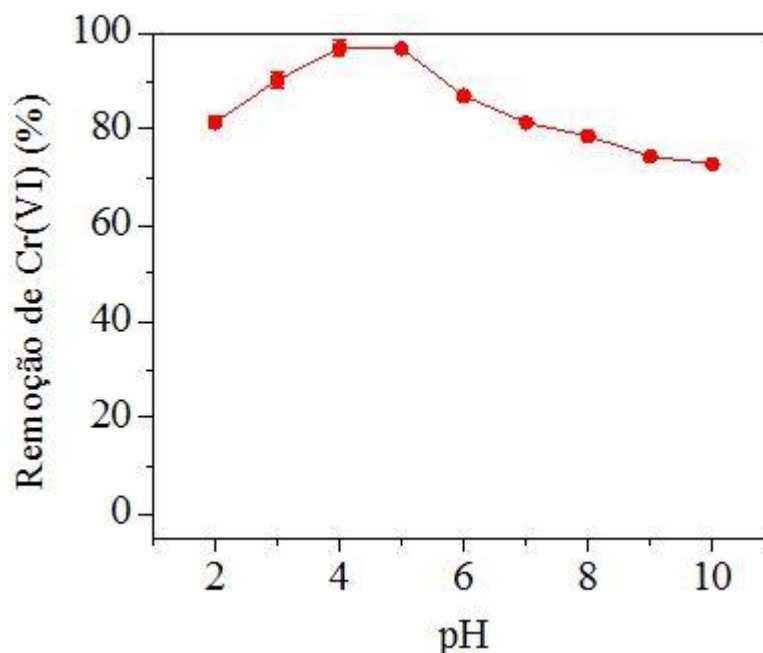


Figura 1. Avaliação do pH na adsorção de Cr(VI) pelo compósito Fe/NTC/QTS-R.

A Tabela 1A mostra os valores dos parâmetros das isotermas para adsorção de Cr(VI). O modelo da isoterma de Langmuir apresentou melhor ajuste, com coeficientes de determinação $R^2 > 0,990$. O ajuste do modelo aos resultados sugere que há uma tendência na formação de monocamada do adsorvato nas superfícies do adsorvente e que as energias de adsorção são uniformes (TOLEDO et al., 2011). O filme Fe/NTC/QTS-R apresenta uma alta capacidade de adsorção de Cr(VI) 449,3 mg/g a 25 °C, aumentando com a temperatura até 477,3 mg/g a 40 °C. Os resultados indicam que a adsorção de Cr(VI) pelo filme Fe/NTC/QTS-R é um fenômeno de natureza endotérmica e os valores de R_L calculados ($0 < R_L < 1$) mostram que a adsorção é favorável.

Os resultados dos parâmetros termodinâmicos são mostrados na Tabela 1B. A energia livre de Gibbs decresce com o aumento da temperatura, sendo negativa, indicando um processo espontâneo de adsorção de Cr(VI) pelo filme de Fe/NTC/QTS-R. Os valores de ΔH^0 e ΔS^0 são positivos confirmando que o processo de adsorção de Cr(VI) é endotérmico e apresenta aumento da aleatoriedade na superfície do adsorvente após a adsorção.

Tabela 1. A) Parâmetros das isotermas de adsorção obtidos pelos modelos de Langmuir e Freundlich; B) Parâmetros termodinâmicos calculados.

A

Temperatura °C	Modelo Langmuir				Modelo Freundlich			
	K_L (L mg ⁻¹)	q_{max} (mg g ⁻¹)	R_L	R^2	n	$1/n$	K_f	R^2
25	0,052	449,30	0,040	0,99	2,39	0,42	59,17	0,94
30	0,053	462,50	0,039	0,98	2,35	0,43	60,00	0,88
35	0,061	467,10	0,035	0,99	2,38	0,42	66,60	0,92
40	0,064	477,30	0,034	0,99	2,35	0,43	66,76	0,94

B

Temperatura / K	ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS^0 (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
298	-19,54		
303	-20,06	11,82	105,22
308	-20,59		
313	-21,11		

Conclusões:

O filme desenvolvido neste trabalho Fe/NTC/QTS-R, se apresenta como um material eficiente para o tratamento de águas contaminadas com Cr(VI), sendo que o filme exibe alta capacidade de adsorção e ampla faixa de pH com elevada remoção de Cr(VI). O filme Fe/NTC/QTS-R apresenta ainda a facilidade de separação e remoção em uma solução através de um simples processo magnético em sistemas de tratamento de águas. Esses fatores indicam que o compósito Fe/NTC/QTS-R tem grande potencial para ser aplicado em efluentes reais de indústrias que aplicam o cromo em seus processos.

Agradecimentos:

Os autores agradecem o apoio financeiro da FAPEMIG (Demanda Universal, processo No. APQ 00445-14), CNPq e CAPES.

Referências:

BHATT, R.; SREEDHAR, B.; PADMAJA, P. Adsorption of chromium from aqueous solutions using crosslinked chitosan-diethylenetriaminepentaacetic acid. **International Journal of Biological Macromolecules**, 74, 458–466, 2015.

DURANOĞLU, D.; TROCHIMCZUK, A. W; BEKER, U. Kinetics and thermodynamics of hexavalent chromium adsorption onto activated carbon derived from acrylonitrile-divinylbenzene copolymer. **Chemical Engineering Journal**, 187, 193–202, 2012.

HU, J.; CHEN, C.; ZHU, X.; WANG, X. Removal of chromium from aqueous solution by using oxidized multiwalled carbon nanotubes. **Journal of Hazardous Materials**, 162,

1542–1550, 2009.

HU, X.; WANG, J.; LIU, Y.; LI, X.; ZENG, G.; BAO, Z.; ZENG, X.; CHEN, A.; LONG, F. Adsorption of chromium (VI) by ethylenediamine-modified cross-linked magnetic chitosan resin: Isotherms, kinetics and thermodynamics. **Journal of Hazardous Materials**, 185, 306–314, 2011.

JUNG, C.; HEO, J.; HAN, J.; HER, N.; LEE, S. J.; OH, J.; RYU, J.; YOON, Y. Hexavalent chromium removal by various adsorbents: Powdered activated carbon, chitosan, and single/multi-walled carbon nanotubes. **Separation and Purification Technology**, 106, 63–71, 2013.

LAVALL, R. L.; SALES, J. A.; BORGES, R. S.; CALADO, H. D. R.; MACHADO, J. C.; WINDMÖLLER, D.; SILVA, G. G. Nanocompósitos de poliuretana termoplástica e nanotubos de carbono de paredes múltiplas para dissipação eletrostática. **Química Nova**, 33, 133–140, 2010.

PILLAY, K.; CUKROWSKA, E. M.; COVILLE, N. J. Multi-walled carbon nanotubes as adsorbents for the removal of parts per billion levels of hexavalent chromium from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, 166, 1067–1075, 2009.

TOLEDO, T. V.; BELLATO, C. R.; DO ROSÁRIO, R. H.; NETO, J. O. M. Adsorção de arsênio(V) pelo compósito magnético hidrotalcita - óxido de ferro. **Química Nova**, 34, 561–567, 2011.

CHÁVEZ-GUAJARDO, A. E.; MEDINA-LLAMAS, J. C.; MAQUEIRA, L.; ANDRADE, C. A. S.; ALVES, K. G. B.; MELO, C. P. Efficient removal of Cr(VI) and Cu(II) ions from aqueous media by use of polypyrrole/maghemite and polyaniline/maghemite magnetic nanocomposites. **Chemical Engineering Journal**, 281, 826–836, 2015.