

UTILIZAÇÃO DE ADSORVENTE MAGNÉTICO À BASE DE CARBONO PARA A REMOÇÃO DE LARANJA SAFRANINA DE ÁGUAS CONTAMINADAS

Gabriela Maria Matos Demiti¹, Talles Neves de Toffoli², Eduarda Freitas Diogo Januário³, Lennon Alonso de Araújo⁴, Taynara Basso Vidovix⁵, Rosângela Bergamasco⁶

¹ Doutoranda do Curso de Engenharia Química, Campus Maringá/PR, Universidade Estadual de Maringá – UEM. Bolsista CNPq-UEM. gabrielademiti@gmail.com

² Mestrando do Curso de Engenharia Química, Campus Maringá/PR, Universidade Estadual de Maringá – UEM. Bolsista CAPES-UEM. tallesndt@gmail.com

³ Doutoranda do Curso de Engenharia Química, Campus Maringá/PR, Universidade Estadual de Maringá – UEM. eduardafjanuario@gmail.com

⁴ Doutorando em Biotecnologia Ambiental, Campus Maringá/PR, Universidade Estadual de Maringá – UEM. Bolsista CNPq-UEM. alonso_new@live.com

⁵ Doutoranda do Curso de Engenharia Química, Campus Maringá/PR, Universidade Estadual de Maringá – UEM. taynaravidovix@hotmail.com

⁶ Docente em Engenharia Química, Campus Maringá/PR, Departamento de Engenharia Química - DEQ, UEM. Pesquisadora da UEM. rbergamasco@uem.br

RESUMO

Os poluentes emergentes detectados na água potável afetam consideravelmente o ambiente e os seres humanos. Dentre esses contaminantes, os corantes são utilizados em diversos processos industriais, apresentando alta estabilidade e baixa biodegradabilidade. O corante Laranja Safranina pode causar diversos problemas à saúde humana e, conseqüentemente, o estudo de técnicas avançadas que facilitem sua remoção do meio aquoso é de extrema importância. A adsorção é um método simples e altamente eficaz, amplamente aplicada na descontaminação de recursos hídricos. As fibras de carbono ativadas funcionalizadas com nanopartículas magnéticas constituem um adsorvente promissor para a remoção de contaminantes orgânicos do meio aquoso. Assim, o objetivo da pesquisa foi avaliar o processo de adsorção do corante Laranja Safranina a partir de um adsorvente magnético à base de carbono e sais de ferro. O material foi sintetizado pelo método de coprecipitação em solução aquosa e caracterizado por microscopia eletrônica de varredura. Foram realizados experimentos para verificar a influência da concentração de adsorvente e do pH da solução de contaminante no processo adsorptivo. As imagens obtidas pelo MEV demonstraram que as nanopartículas ficaram aderidas à superfície da fibra de carbono. A partir dos ensaios de adsorção, foi possível definir que as condições ótimas de operação foram obtidas com 10 mg de adsorvente e pH 10.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção; Corantes; Fibra de carbono ativada; Nanopartículas magnéticas; Tratamento de água.

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, a descontaminação dos recursos hídricos é pauta de grande preocupação ambiental no cenário mundial. Diversos contaminantes têm sido investigados no ambiente, advindos principalmente de fontes agrícolas, industriais e domésticas (ZHOU; LIU; ZHOU; ZHANG *et al.*, 2021). Dentre essas substâncias, os poluentes emergentes possuem estrutura química complexa e, mesmo quando detectados em baixas concentrações (na faixa de ng a $\mu\text{g L}^{-1}$), podem trazer conseqüências para a saúde humana (XUE; ZHAO; ZHAO; CHI *et al.*, 2021). Esses compostos não são completamente removidos do meio aquoso por meio do tratamento convencional e, conseqüentemente, podem contaminar a água potável com facilidade (BARROCAS; CHIAVASSA; CONCEIÇÃO OLIVEIRA; MONTEIRO, 2020).

Dentre os poluentes emergentes, os corantes sintéticos são aplicados em diversos processos industriais, podendo atingir as águas residuais e afetar consideravelmente a biota aquática e a saúde dos seres humanos (MANDAL; RAY, 2016). Esses contaminantes impedem a absorção da luz solar, causando impactos na fotossíntese e na demanda bioquímica de oxigênio (JANUÁRIO; VIDOVIX; BELUCI; PAIXÃO *et al.*, 2021). Além de apresentarem alta estabilidade e baixa biodegradabilidade, esses compostos podem ser

tóxicos, mutagênicos ou potencialmente cancerígenos (GONG; LI; YANG; SUN *et al.*, 2005).

O corante Laranja Safranina é um corante catiônico aplicado principalmente nas indústrias alimentícia, biológica e têxtil, já que o grupo amina presente em sua estrutura favorece ligações com moléculas alvo ou íons metálicos (BENSALAH; HABSAOUI; DAGDAG; LEBKIRI *et al.*, 2021; JEEVIKA, 2020). Essa substância pode ocasionar diversos malefícios à saúde humana, como náuseas, vômitos, diarreia e irritação nos olhos, lábios, língua, estômago e pele (GHOSH; KAR; CHATTERJEE; BAR *et al.*, 2021). Sob essa perspectiva, a remoção do corante da água potável é imprescindível para contribuir com as questões de saúde pública (MANGLA; SHARMA; GOYAL; CHAUDHARY *et al.*, 2021).

O tratamento convencional de água não é suficiente para remover todos os poluentes presentes no meio aquoso, de modo que grande parte dos contaminantes permanece na água tratada, acarretando problemas à saúde humana e ao ambiente (WANG; WEI; CHEN; PENG *et al.*, 2022). Assim, dentre as técnicas avançadas de tratamento de água, a adsorção se sobressai em razão da simplicidade do processo, facilidade de operação e baixo custo de implementação (PU; XIE; GONG; YAN *et al.*, 2021).

As fibras de carbono ativadas têm se destacado como adsorventes, visto que apresentam fácil manuseio, alta capacidade adsorptiva e reatividade superficial. A síntese desses materiais pode ocorrer nas formas de papéis, feltros e tecidos (LIU; DU; CHEN; ZHAI *et al.*, 2021; WANG; BAYATPOUR; QIAN; FRIGO-VAZ *et al.*, 2021). A distribuição de poros, a área e a natureza da superfície determinam o desempenho das fibras de carbono ativadas no processo adsorptivo (TSUCHIYA; YAMAYA; AMANO; MACHIDA, 2021).

A modificação de materiais carbonosos com nanopartículas magnéticas facilita a regeneração do adsorvente, diminuindo a geração de poluição secundária (LIU; TIAN; LI; SUN *et al.*, 2019). Desse modo, as nanopartículas magnéticas têm sido bastante aplicadas na descontaminação de recursos hídricos, uma vez que possuem elevada área superficial, estabilidade química e facilidade de recuperação (DAMASCENO; DA SILVA; DE ARAÚJO, 2020). O caráter magnético do material simplifica a separação de fases a partir da aplicação de um campo magnético externo, descartando a necessidade de utilizar equipamentos de centrifugação ou filtração (LI; ZHANG; ZHANG; LIU *et al.*, 2020).

Portanto, o objetivo geral do estudo consiste no desenvolvimento e na aplicação de um novo material adsorvente à base de fibra de carbono ativada via seca e nanopartículas magnéticas de óxido de ferro na remoção do corante Laranja Safranina do meio aquoso. Nesse sentido, pretende-se atingir os seguintes objetivos específicos:

- ✓ Analisar a morfologia do material adsorvente por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- ✓ Estabelecer a capacidade de adsorção do corante, avaliando diferentes concentrações de adsorvente e diferentes condições de pH da solução do contaminante.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 SÍNTESE DA FIBRA DE CARBONO ATIVADA VIA SECA (FCA)

A fibra de carbono ativada via seca foi sintetizada a partir da fibra de poliácridonitrila (PAN), de acordo com o procedimento experimental utilizado por MARCUZZO; CUÑA; TANCREDI; MENDEZ *et al.* (2016). Inicialmente, o material precursor foi submetido ao processo de oxidação térmica à 200 e 300°C, carbonizado em atmosfera de argônio com taxa de aquecimento de 30°C/min até 900°C. Por fim, o material foi mantido em repouso até que a temperatura ambiente fosse alcançada e, em seguida, a fibra foi ativada por meio

da substituição do gás argônio por dióxido de carbono até atingir as temperaturas de 900°C e 1000°C.

2.2 SÍNTESE DO ADSORVENTE MAGNÉTICO (FCA-Fe₃O₄)

Para a síntese do adsorvente magnético, a fibra de carbono ativada via seca foi funcionalizada com nanopartículas magnéticas de óxido de ferro (Fe₃O₄) pelo método de coprecipitação em solução aquosa, conforme indicado pela Figura 1 (KHALIL, 2015; RASHAD; EL-SAYED; RASLY; NASR, 2012).



Figura 1: Representação da metodologia experimental de síntese do adsorvente magnético (FCA-Fe₃O₄)

Fonte: Elaboração do autor

Em um béquer contendo 5,0 g de fibra de carbono ativada, foram acrescentadas soluções contendo 2,8 g de sulfato de ferro (FeSO₄) e 1,1 g de nitrato de ferro hidratado (Fe(NO₃)₃·9H₂O). Após uma hora em agitação, a solução foi titulada com hidróxido de sódio (NaOH) até atingir pH básico. Por fim, o material foi lavado repetidas vezes com água deionizada e seco em estufa a 60°C durante 24 horas.

2.3 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE

Por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi possível avaliar a superfície e as características morfológicas do material adsorvente sintetizado. As amostras foram colocadas em uma fita dupla face de carbono, metalizadas com uma camada de ouro e observadas pelo microscópio Quanta 250 (FEI).

2.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO DO CORANTE LARANJA SAFRANINA

Para estabelecer as condições ótimas de operação no processo de adsorção do corante laranja Safranina em FCA-Fe₃O₄, foram realizados ensaios em batelada e duplicata, utilizando uma incubadora com agitação orbital (Tecnal) de 150 rpm à

temperatura constante de 25°C. Todos os experimentos foram conduzidos utilizando frascos de polietileno com 20 mL de solução de Laranja Safranina (10 mg L⁻¹) e o adsorvente sintetizado mantidos em agitação durante 24 horas. Primeiramente, foram avaliados os efeitos da concentração de adsorvente na solução e, em seguida, os efeitos do pH da solução de contaminante na remoção do corante do meio aquoso. Ao final de cada experimento, a solução foi filtrada com o auxílio de membranas de acetato de celulose com poros de 0,45 µm (Unifil) e as concentrações foram aferidas por meio de um espectrofotômetro de UV (HACH DR 5000). Assim, a capacidade de adsorção do material (q_e) e a porcentagem de remoção do contaminante (R) foram calculadas a partir das seguintes expressões matemáticas:

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

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

Das equações (1) e (2), tem-se que C_0 e C_t são, respectivamente, a concentração inicial e de equilíbrio de adsorvato na solução (mg L⁻¹), V é o volume de solução de corante (L) e m é a massa de adsorvente (g).

2.4.1 Efeito da Concentração de Adsorvente

Com o objetivo de selecionar a melhor quantidade de material adsorvente para a adsorção do corante Laranja Safranina em FCA-Fe₃O₄, foram avaliados os efeitos de diferentes concentrações do adsorvente no processo adsorvativo. Desse modo, os experimentos foram realizados a partir de 10, 20 e 30 mg de adsorvente em 20 mL de solução, que correspondem às concentrações de 0,5, 1 e 1,5 g de adsorvente por litro de solução de contaminante.

2.4.2 Efeito do pH da Solução

A influência do pH da solução de Laranja Safranina foi determinada com base nas avaliações do processo de adsorção em meio ácido, neutro e básico. Assim, as soluções do contaminante tiveram seus pHs ajustados em 4, 7 e 10 por meio de soluções de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio com concentrações de 0,1 mol L⁻¹.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE

A morfologia do material adsorvente à base de fibra de carbono ativada funcionalizado com nanopartículas magnéticas de óxido de ferro foi caracterizada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A partir da imagem obtida (Figura 2), foi possível observar que a fibra de carbono apresenta uma estrutura composta por filamentos longitudinais que permitiram a adesão das nanopartículas, corroborando a eficiência do método de síntese proposto. Além disso, foi possível notar que, conforme esperado, as partículas de ferro ficaram dispostas na superfície da fibra na forma de pequenos aglomerados, o que condiz com o caráter magnético do adsorvente.

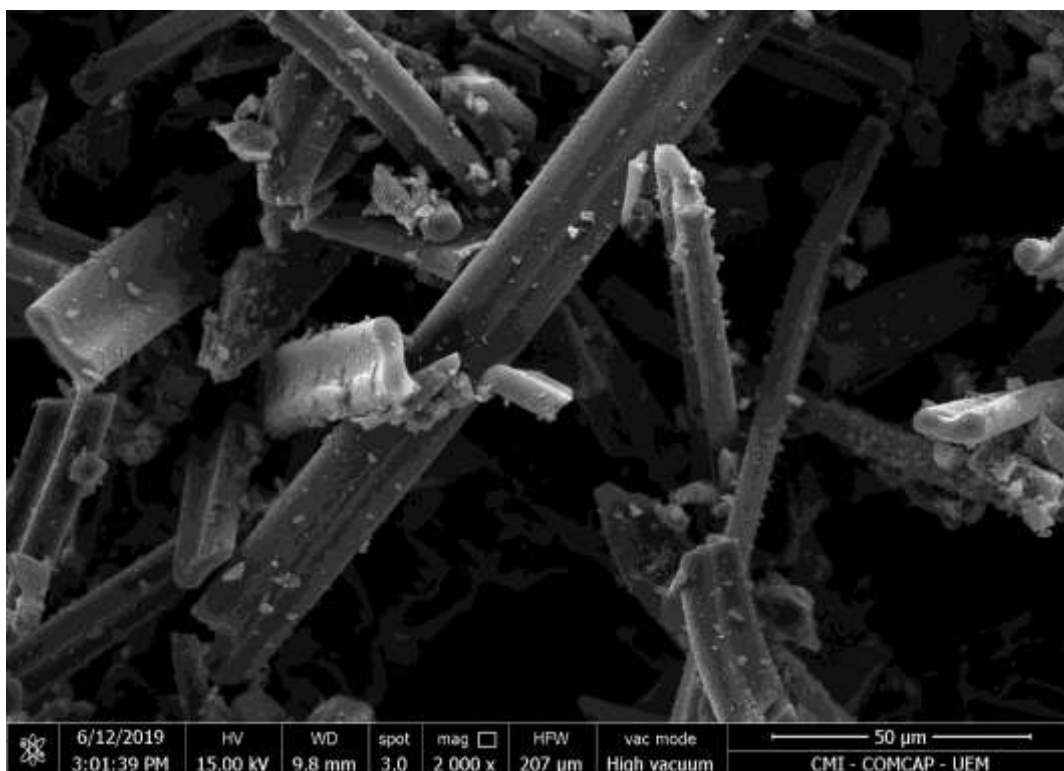


Figura 2: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do adsorvente magnético à base de fibra de carbono ativada e nanopartículas de óxido de ferro com ampliação de 2 000x

Fonte: Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa da Universidade Estadual de Maringá (COMCAP-UEM)

3.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

3.2.1 Influência da concentração de adsorvente

Os resultados obtidos a partir dos ensaios de adsorção alterando a concentração de adsorvente foram reunidos na Tabela 1. Avaliando os dados, nota-se que as massas de 20 e 30 mg mantiveram os valores de capacidade adsortiva bem próximos ($4,27$ e $4,58$ mg g^{-1} , respectivamente), enquanto que a menor massa utilizada apresentou a maior capacidade adsortiva ($6,38$ mg g^{-1}). Desse modo, por apresentar valor superior de capacidade adsortiva, a massa de 10 mg foi selecionada para a continuidade dos experimentos de adsorção.

Tabela 1: Resultados dos experimentos de adsorção a partir de diferentes concentrações de adsorvente

Massa de adsorvente (g)	Concentração de adsorvente (g L^{-1})	q_e (mg g^{-1})	Remoção (%)
0,01	0,5	6,38	32,5
0,02	1,0	4,27	43,5
0,03	1,5	4,58	70,1

Fonte: Dados da pesquisa

O Gráfico 1 mostra a relação entre as concentrações de adsorvente, as capacidades adsortivas e porcentagem de remoção de Laranja Safranina do meio aquoso. Assim, no que concerne às quantidades removidas do adsorvente, é possível observar que o aumento nas porcentagens de remoção ocorre com o aumento nas massas de adsorvente utilizadas no experimento. Tal fato pode ser explicado em razão da presença de mais sítios ativos disponíveis no material adsorvente para a ancoragem das moléculas de contaminante.

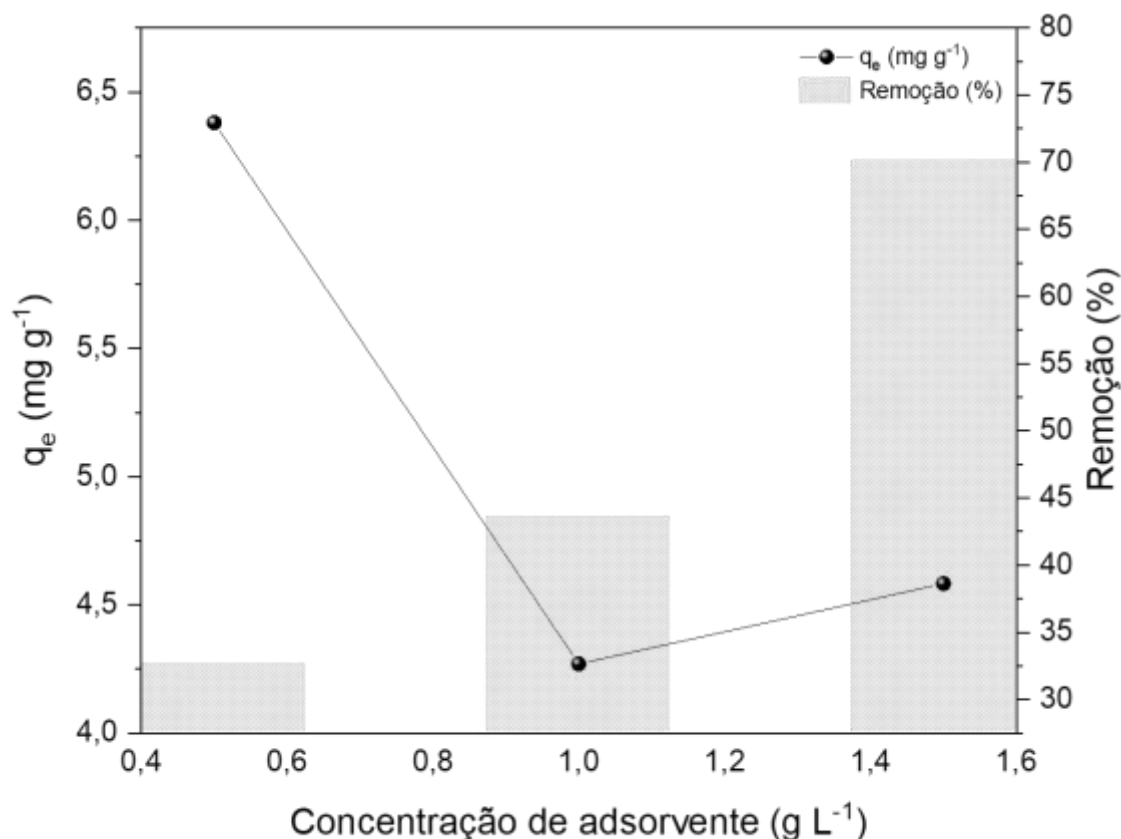


Gráfico 1: Influência da concentração de adsorvente na adsorção do corante Laranja Safranina
Fonte: Dados da pesquisa

3.2.2 Influência do pH da solução de contaminante

A Tabela 2 mostra os resultados obtidos a partir dos experimentos de adsorção variando os pHs da solução do corante Laranja Safranina em comparação com o pH natural de 6,2. Por meio da avaliação dos dados, observou-se que o pH mais ácido apresentou valores mais baixos de remoção do contaminante. Como o pH natural da solução é muito próximo da neutralidade, as soluções testadas sem correção de pH e pH neutro, apresentaram baixa divergência nas capacidades adsorptivas e porcentagens de remoção obtidas. A solução de corante com pH 10 demonstrou melhor desempenho no processo adsorptivo, atingindo remoção de 9,78 mg de contaminante por g de adsorvente, que corresponde à 51,9% de remoção do corante.

Tabela 2: Resultados dos experimentos de adsorção a partir de diferentes pHs da solução de contaminante

pH da solução de contaminante	q _e (mg g ⁻¹)	Remoção (%)
4,0	5,48	29,1
6,2 (natural)	7,19	36,6
7,0	7,10	37,8
10,0	9,78	51,9

Fonte: Dados da pesquisa

O Gráfico 2 apresenta a relação entre os diferentes pHs, a capacidade de adsorção e a porcentagem de remoção do contaminante. Dessa forma, levando em consideração

que a diferença do pH do meio pode afetar as cargas superficiais do adsorvente e analisando os dados, é possível notar que a performance do processo adsorptivo é favorecida em meios cujo grau de basicidade é maior, sugerindo que o mecanismo de interação eletrostática entre o adsorvente e o adsorvato possui influência na adsorção do corante Laranja Safranina do meio aquoso. Por outro lado, meios mais ácidos reduzem a remoção do contaminante em FCA-Fe₃O₄, indicando que, possivelmente, as moléculas de contaminante e o adsorvente apresentam cargas superficiais semelhantes, o que ocasiona repulsão eletrostática e, conseqüentemente, diminuição da capacidade adsorptiva.

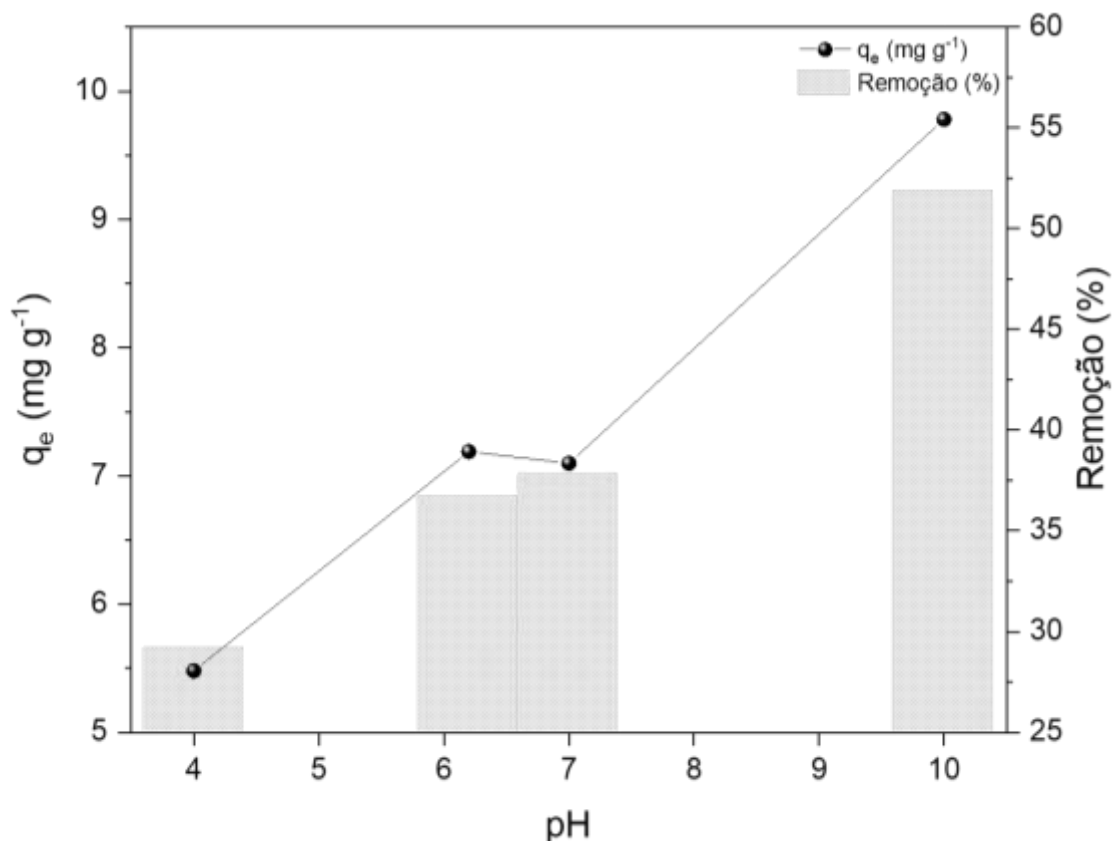


Gráfico 2: Influência do pH da solução de contaminante na adsorção do corante Laranja Safranina

Fonte: Dados da pesquisa

4 CONCLUSÃO

A partir da análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi possível comprovar que o método de síntese do adsorvente magnético foi efetivo, uma vez que a fibra possui conformação que favorece à adesão das nanopartículas de óxido de ferro. Ademais, os ensaios de adsorção demonstraram que a concentração de 0,5 g de adsorvente por litro de solução e pH 10 resultaram na maior capacidade adsorptiva do corante. Assim, conclui-se que a fibra de carbono ativada funcionalizada com sais de ferro apresenta potencial na remoção do corante Laranja Safranina de águas contaminadas.

REFERÊNCIAS

BARROCAS, B.; CHIAVASSA, L. D.; CONCEIÇÃO OLIVEIRA, M.; MONTEIRO, O. C. Impact of Fe, Mn co-doping in titanate nanowires photocatalytic performance for emergent organic pollutants removal. **Chemosphere**, 250, p. 126240, 2020/07/01/ 2020.

BENSALAH, J.; HABSAOUI, A.; DAGDAG, O.; LEBKIRI, A. *et al.* Adsorption of a cationic dye (Safranin) by artificial cationic resins Amberlite®IRC-50: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study. **Chemical Data Collections**, p. 100756, 2021/07/28/ 2021.

DAMASCENO, B. S.; DA SILVA, A. F. V.; DE ARAÚJO, A. C. V. Dye adsorption onto magnetic and superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles: A detailed comparative study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 8, n. 5, p. 103994, 2020/10/01/ 2020.

GHOSH, I.; KAR, S.; CHATTERJEE, T.; BAR, N. *et al.* Adsorptive removal of Safranin-O dye from aqueous medium using coconut coir and its acid-treated forms: Adsorption study, scale-up design, MPR and GA-ANN modeling. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, 19, p. 100374, 2021/04/01/ 2021.

GONG, R.; LI, M.; YANG, C.; SUN, Y. *et al.* Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption on peanut hull. **Journal of Hazardous Materials**, 121, n. 1, p. 247-250, 2005/05/20/ 2005.

JANUÁRIO, E. F. D.; VIDOVIK, T. B.; BELUCI, N. d. C. L.; PAIXÃO, R. M. *et al.* Advanced graphene oxide-based membranes as a potential alternative for dyes removal: A review. **Science of The Total Environment**, 789, p. 147957, 2021/10/01/ 2021.

JEEVIKA, A. A simple colorimetric sensor for the recognition of copper ions based on safranin impregnated poly vinyl alcohol hydrogels. **Optical Materials**, 105, p. 109971, 2020/07/01/ 2020.

KHALIL, M. I. Co-precipitation in aqueous solution synthesis of magnetite nanoparticles using iron(III) salts as precursors. **Arabian Journal of Chemistry**, 8, n. 2, p. 279-284, 2015/03/01/ 2015.

LI, Y.; ZHANG, X.; ZHANG, P.; LIU, X. *et al.* Facile fabrication of magnetic bio-derived chars by co-mixing with Fe₃O₄ nanoparticles for effective Pb²⁺ adsorption: Properties and mechanism. **Journal of Cleaner Production**, 262, p. 121350, 2020/07/20/ 2020.

LIU, B.; DU, C.; CHEN, J. J.; ZHAI, J. Y. *et al.* Preparation of well-developed mesoporous activated carbon fibers from plant pulp fibers and its adsorption of methylene blue from solution. **Chemical Physics Letters**, 771, p. 138535, 2021/05/16/ 2021.

LIU, X.; TIAN, J.; LI, Y.; SUN, N. *et al.* Enhanced dyes adsorption from wastewater via Fe₃O₄ nanoparticles functionalized activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, 373, p. 397-407, 2019/07/05/ 2019.

MANDAL, B.; RAY, S. K. Removal of safranin T and brilliant cresyl blue dyes from water by carboxy methyl cellulose incorporated acrylic hydrogels: Isotherms, kinetics and thermodynamic study. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 60, p. 313-327, 2016/03/01/ 2016.

MANGLA, M.; SHARMA, V.; GOYAL, M.; CHAUDHARY, G. R. *et al.* Equilibrium data, kinetics and process design for the adsorptive removal of safranin-o by activated carbons. **Materials Today: Proceedings**, 45, p. 5479-5482, 2021/01/01/ 2021.

MARCUZZO, J. S.; CUÑA, A.; TANCREDI, N.; MENDEZ, E. *et al.* Microporus activated carbon fiber felt from Brazilian textile PAN fiber: preparation, characterization and application as super capacitor electrode. 2016.

PU, Y.; XIE, Z.; GONG, X.; YAN, Y. *et al.* Study on removal of organic dyes by Fe₃O₄/amidation modified waste polystyrene composites. **Environmental Technology & Innovation**, 23, p. 101732, 2021/08/01/ 2021.

RASHAD, M. M.; EL-SAYED, H. M.; RASLY, M.; NASR, M. I. Induction heating studies of magnetite nanospheres synthesized at room temperature for magnetic hyperthermia. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 324, n. 23, p. 4019-4023, 2012/11/01/ 2012.

TSUCHIYA, Y.; YAMAYA, Y.; AMANO, Y.; MACHIDA, M. Effect of two types of adsorption sites of activated carbon fibers on nitrate ion adsorption. **Journal of Environmental Management**, 289, p. 112484, 2021/07/01/ 2021.

WANG, F.; WEI, D.; CHEN, M.; PENG, S. *et al.* A synthetical methodology for identifying priority pollutants in reclaimed water based on meta-analysis. **Journal of Environmental Sciences**, 112, p. 106-114, 2022/02/01/ 2022.

WANG, Y.-H.; BAYATPOUR, S.; QIAN, X.; FRIGO-VAZ, B. *et al.* Activated carbon fibers via reductive carbonization of cellulosic biomass for adsorption of nonpolar volatile organic compounds. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 612, p. 125908, 2021/03/05/ 2021.

XUE, P.; ZHAO, Y.; ZHAO, D.; CHI, M. *et al.* Mutagenicity, health risk, and disease burden of exposure to organic micropollutants in water from a drinking water treatment plant in the Yangtze River Delta, China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 221, p. 112421, 2021/09/15/ 2021.

ZHOU, Z.; LIU, J.; ZHOU, N.; ZHANG, T. *et al.* Does the "10-Point Water Plan" reduce the intensity of industrial water pollution? Quasi-experimental evidence from China. **Journal of Environmental Management**, 295, p. 113048, 2021/10/01/ 2021.