

ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE Ni²⁺ SOBRE NANOPARTÍCULAS DE FERRO SINTETIZADAS EM LABORATÓRIO¹

Maria Alejandra Liendo²
Gelsa Edith Navarro Hidalgo²
Carlos Hoffmann Sampaio³
Carlos Otavio Petter³

Resumo

Na última década têm sido desenvolvidos diversos trabalhos relacionados com a obtenção e o uso de nanopartículas de ferro – NPF para remover íons em solução aquosa. Isto se deve a que este material apresenta vantagens, se comparado com outros materiais reativos, devido a sua habilidade para ser usado em diferentes formas como ser em pó ou formando emulsões, as quais podem ser injetadas no solo. Assim o entendimento do mecanismo pelo qual as NPF agem é um dos alvos de estudo. Na presente pesquisa foram sintetizadas nanopartículas de ferro - NPF com o método de redução com tetraidreto de sódio e boro, usando um sal de ferro. Devido às características superficiais das partículas obtidas, era esperado que estas possuíssem propriedades tanto do ferro metálico (associadas a seu potencial de redução) quanto a propriedades dos óxidos de ferro (associadas a sua capacidade de adsorção). Por estes motivos, realizaram-se ensaios a fim de obter isotermas de adsorção para a remoção do Ni²⁺ com as NPF obtidas. Os resultados indicaram um bom ajuste dos dados experimentais mediante a isoterma de Freundlich.

Palavras-chave: Nanopartículas de ferro; Adsorção; Níquel; Isotermas.

ADSORPTION ISOTHERMS of Ni²⁺ ONTO IRON NANOPARTICLES SYNTHESIZED IN LABORATORY

Abstract

During the last decade, several studies related to the synthesis and use of iron nanoparticles – NPF have been made. They were focused on the ions removal in aqueous solution. This fact is due to the advantages of NPF, if compared with other reactive materials. For instance their ability to be used in different forms: like a powder or like emulsion, this could be injected into the soil. Thereupon, is a target of the current study the understanding of the mechanism by which they act. In the present work were synthesized iron nanoparticles - NPF with the method named: reducing with sodium boron tetrahydride, using an iron salt. Due to the surface characteristics of the obtained particles, i.e the NPF, it was expected that the NPF could hold several properties. Namely, properties of both: of the metallic iron (related to its reduction potential) and of the iron oxides (associated with its adsorption capacity). For these reasons, were performed assays to get the adsorption isotherms of Ni²⁺ onto the NPF obtained. The results indicated that the Freundlich isotherm models could fit the experimental data satisfactory.

Key words: Iron nanoparticles; Adsorption; Nickel; Isotherms.

¹ Contribuição técnica ao 68^o Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Engenheira. Dra. Pesquisadora. Laboratório de Processamento Mineral-LAPROM, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGE3M, Universidade Federal do Rio Grande do Sul- UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

³ Engenheiro. Dr. Professor. LAPROM, PPGE3M, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Existe evidencia, em estudos anteriores de que é possível a remoção total de íons de Ni^{2+} (200 mg) mediante o uso partículas de ferro comerciais.⁽¹⁾ Além disso, diversas pesquisas foram focadas, nos últimos anos, em sintetizar e utilizar partículas de ferro metálico em escala nanométrica. O produto obtido utilizando o método de redução com tetraidreto de sódio e boro (RTHSB) e um sal de ferro têm sido chamando como nanopartículas de ferro (NPF). Aliás, muitas pesquisas têm sido realizadas a fim de entender os mecanismos pelos quais as NPF removem íons em solução. Por exemplo, do trabalho prévio⁽²⁾ o qual consistiu em avaliar a remoção de Ni^{2+} com NPF, têm surgido as seguintes afirmações. Para metais com potencial padrão de redução mais negativos que o do ferro - ou muito perto deste - não existe redução do íon metálico na superfície. Assim, o mecanismo de remoção principal pode ser a adsorção ou formação de complexo. Por outro lado, para metais com o potencial padrão de redução mais positivo que o do ferro, o mecanismo predominante parece ser a redução. Além disso, esses autores afirmam que para os metais como o níquel, com o potencial padrão de redução levemente mais positivo que o do ferro, não existe um único mecanismo de remoção. Eles concluem, portanto, que os mecanismos para remover íons metálicos com nanopartículas de ferro são complexos e não muito bem entendidos e por isso, às vezes tem sido reportados resultados contraditórios.

Por outro lado, no método de RTHSB as NPF são obtidas em meio aquoso e por tanto deve ser considerada a formação de produtos da oxidação do ferro.⁽³⁾ Estes produtos são geralmente óxidos de ferro, alguns dos quais possuem importantes propriedades adsorventes.⁽⁴⁾

Resultados obtidos em trabalhos prévios comprovaram a formação de óxidos sobre a superfície das NPF obtidas mediante o método de RTHSB. No estudo realizado por Nurmi et al.,⁽⁵⁾ foi comprovado que as nanopartículas produzidas apresentaram uma porcentagem de óxidos no intervalo de 30% a 70%. Os autores afirmaram também que as nanopartículas poderiam estar rodeadas por algum tipo de camada passiva e que, a partícula como um todo poderia exibir propriedades de redução relacionadas com o metal e propriedades de adsorção atribuídas à dita camada. A existência de uma camada com composição diferente à do ferro metálico sobre a superfície das partículas também foi constatada no trabalho de Yan et al.⁽⁶⁾ Neste último trabalho, os autores sugerem que a composição da camada conteria uma porcentagem de impurezas, a qual afetaria a reatividade da superfície da partícula. Os pesquisadores Li e Zhang⁽²⁾ comprovaram também a existência de uma camada de óxidos e sugeriram, ainda, que uma substancial proporção da superfície das nanopartículas poderia permanecer como metal. Além disso, estes autores mostraram claramente que o oxigênio e o ferro são os elementos principais na composição da superfície das nanopartículas, possuindo juntos uma proporção maior a 80%. Além dos mencionados, diversos trabalhos prévios que utilizaram o método de RTHSB encontraram nas partículas produzidas uma mistura de hidróxido de ferro amorfo, magnetita, maghemita e/ou lepidocrocita.⁽⁷⁻¹¹⁾ Ainda, Li e Zhang⁽²⁾ afirmaram que as propriedades de adsorção e coordenação superficial das NPF são similares à dos clássicos óxidos de ferro, contudo existem poucos trabalhos focados em ajustar os dados experimentais de remoção de íons metálicos com NPF mediante isotermas de adsorção.

Por esta razão, para o desenvolvimento do presente trabalho, foram consultados na literatura trabalhos prévios, os quais avaliaram a adsorção de cátions sobre óxidos

de ferro. Por exemplo, Huang et al.⁽¹²⁾ realizaram ensaios para avaliar a adsorção de Cu^{2+} sobre partículas de óxidos de ferro. Como resultado encontrou-se que a isoterma de Freundlich ajustou satisfatoriamente os dados experimentais. Em outro estudo⁽¹³⁾ no qual avaliou-se o comportamento de íons de cobre e íons de níquel sobre óxidos de ferro, encontrou-se que a equação de adsorção de Freundlich descrevia razoavelmente a isoterma de adsorção.

Por outro lado, as isotermas de Freundlich e a de Langmuir são geralmente aplicadas com sucesso em sistemas contendo cátions metálicos e óxidos de ferro.⁽¹⁴⁾

Assim seria possível ajustar os dados de ensaios da adsorção do Ni^{2+} com nano partículas de ferro mediante as isotermas de Freundlich e de Langmuir

Em consequência, o objetivo da presente pesquisa foi avaliar os resultados experimentais obtidos em ensaios de adsorção utilizando NPF sintetizadas pelo método de RTHSB para remover Ni^{2+} em soluções aquosa. Assim sendo, os dados foram mediante o ajuste de isotermas de Freundlich e a de Langmuir.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Síntese e Caracterização das NPF

As partículas usadas nos ensaios foram sintetizadas mediante o método de RTHSB e a descrição da caracterização, se encontram descritas em trabalhos prévios em outro lugar.^(1,15) Os resultados foram comparados com os resultados de estudos anteriores nos que foram usadas partículas de ferro comercial.⁽¹⁴⁾ As análises de difração de raios-X (DRX) foram realizadas no Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Para esse fim, as amostras, em forma de pó, foram analisadas com uma radiação $\text{CuK}\alpha$, utilizando um difractômetro Siemens-Bruker-AXS modelo D-5000. A varredura começava a 2° e finalizava a 72° , com uma velocidade de varredura de $0.02^\circ \text{ s}^{-1}$. Esta técnica possui um limite de detecção de 5% em peso e foram realizadas a fim de identificar os compostos presentes nas NPF após seu uso nos ensaios. Com o propósito de identificar a composição elementar das NPF antes e depois de serem usadas nos ensaios, estas foram analisadas em um Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva marca Shimadzu (EDX-720/800HS). As amostras foram colocadas em forno a 80°C por 3 horas antes das medições, as quais foram realizadas no laboratório de processamento mineral (Laprom) da UFRGS.

2.2 Ensaios de Adsorção

Para a realização dos ensaios de adsorção, todos os reagentes químicos usados foram reagentes padrão analítico (P.A.). A água utilizada, tanto para o preparo das soluções quanto para a lavagem da vidraria era deionizada com um deionizador marca Permution Modelo DE 1800 Evolution. Uma estufa da marca Biomatic foi utilizada para a secagem das NPF. Nestes ensaios foi utilizado um agitador orbital Tecnal TE-420 s, com o objetivo de manter em suspensão as partículas durante todo o tempo da experiência. Em todas as alíquotas retiradas para determinar as concentrações do níquel, foi usada a técnica de espectroscopia óptica de emissão atômica com fonte de plasma acoplada indutivamente (ICP-OES). Estas determinações foram realizadas no laboratório de análise de solos- Faculdade de Agronomia da Universidade Federal de Rio Grande do Sul (UFRGS).

3 RESULTADOS E DISCUSSOES

A presença dos óxidos Lepidocrocita e Goethita foi constatada nas NPF apos seu uso nos ensaios (Figura 1) Além disso, foi constatada também a presença de Fe elementar. Contudo nesta técnica o Ni²⁺ não foi identificado. Este fato pode ter ocorrido devido à baixa porcentagem deste elemento, não permitindo sua identificação pelo que outra técnica.

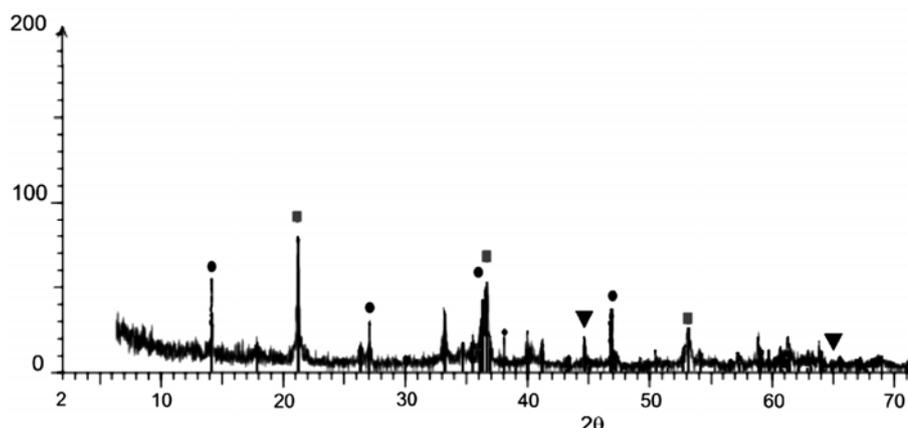


Figura 1. Espectrograma XRD para ferro comercial, depois do ensaio com níquel. ▼ Ferro metálico ●Lepidocrocita ■Goethita.

A formação de óxidos de ferro nas NPF tem um papel importante na remoção de Ni²⁺,⁽¹¹⁾ contudo existem poucos trabalhos na literatura os quais tem ajustado os dados de ensaios de adsorção usando NPF mediante isotermas.⁽¹⁶⁾ Na Tabela 1 mostram-se os parâmetros das isotermas de Freundlich e de Langmuir resultantes de ensaios de adsorção. A constante kf é a constante de Freundlich relativa á capacidade de adsorção e n é uma constante indicativa da intensidade da sorção. A constante Qm [mg/g] é a máxima capacidade de adsorção e a constante kL [L/mg] é a constante de Langmuir. Sendo que R² é o coeficiente de regressão linear. O sistema Ni-mPF refere-se a ensaios que utilizaram ferro comercial como meio adsorvente,⁽¹⁴⁾ já no sistema Ni-nPF foram usadas as nano partículas sintetizadas no presente trabalho. Pode se observar que o sistema Ni-mPF ajustou-se melhor à isoterma de Langmuir enquanto que o sistema Ni-nPF ajustou-se à isoterma de Freundlich. O ajuste mediante isotermas distintas poderia estar relacionado com a existência de propriedades diferentes, de natureza química, na superfície.⁽⁶⁾

Tabela 1. Parâmetros das isotermas de adsorção de Freundlich e de Langmuir

Sistema	Freundlich			Langmuir		
	kf	n	R ²	Qm	kL	R ²
Ni-mPF ^a	-	-	0,803	0,809	0,095	0,992
Ni-nPF	14,09	1,610	0,960	-	-	0,551

Fonte: Liendo et. al 2011

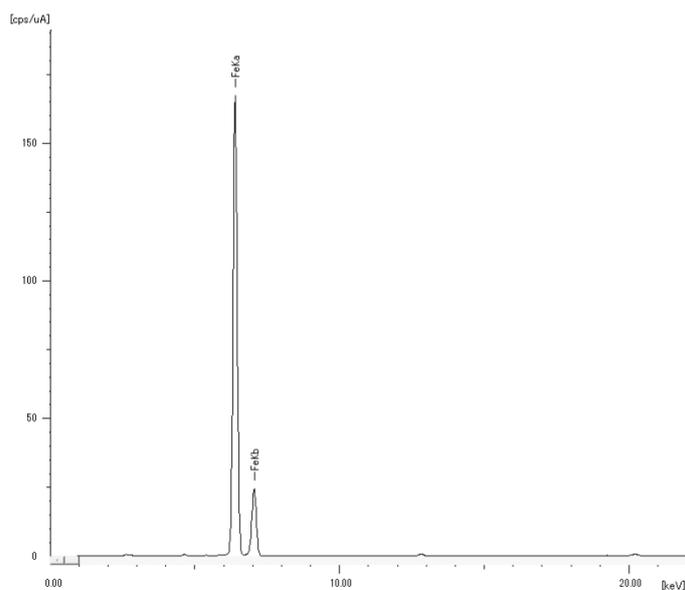


Figura 2. Espectrograma EDS das NPF antes de ser usadas nos ensaios.

A presença de um único elemento metálico, neste caso o ferro pode ser observada na Figura 2 referente às partículas antes de seu uso. Entretanto, pode se notar que tanto ferro, quanto o níquel encontram-se nas partículas após seu uso (Figura 3) o que indicaria que o níquel foi adsorvido na superfície das partículas.

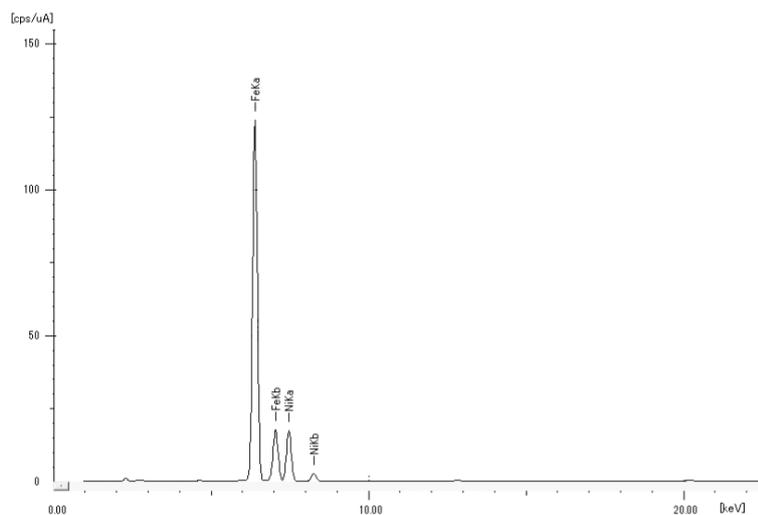


Figura 3. Espectrograma EDS das NPF após de seu uso nos ensaios.

4 CONCLUSÕES

Esta pesquisa mostrou que as nano partículas de ferro, devido á formação de óxidos na sua superfície, podem remover íons de Ni²⁺. Além disso, o mecanismo de adsorção pode ser o mecanismo de remoção predominante devido a que os dados experimentais foram satisfatoriamente ajustados mediante isoterma de Freundlich. Por outro lado, espectrogramas EDS comprovaram a existência de níquel nas nano partículas de ferro o qual indica a transferência deste elemento desde a solução para a superfície das partículas. Contudo outras técnicas estão sendo avaliadas para determinar o estado de oxidação do níquel sobre a superfície, o qual descartaria a possibilidade de ocorrência de redução eletroquímica sobre o ferro.

Agradecimentos

Ao CNPq e à Capes pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- 1 LIENDO, M. A. Utilização de Partículas de Ferro para Remoção de Al, Cu E Ni em Soluções Sintéticas. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. PPGEM. RS. Brasil, 2011.
- 2 LI, X.Q.; ZHANG, W.X. Sequestration of Metal Cations with Zerovalent Iron Nanoparticles A Study with High Resolution X-ray Photoelectron Spectroscopy (HR-XPS). *J. Phys. Chem. C*. 2007. vol. 111, p. 6939–6946.
- 3 CRANE, R.A.; SCOTT, T.B. Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology. *J. Hazard. Mater.* 2012. p. 112– 125.
- 4 SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R. M. Ferrihydrite In: Iron Oxides in the Laboratory. Preparation and characterization. Willey, New York, 103–110, 2000.
- 5 NURMI, J. T. et al. Characterization and properties of metallic iron nanoparticles: Spectroscopy, electrochemistry, and kinetics. *Environ. Sci. Technol.* 2005. vol. 39, p. 1221-1230.
- 6 YAN, W. et al. Nanoscale zero-valent iron (nZVI): Aspects of the core-shell structure and reactions with inorganic species in water. *J. Contam. Hydrol.* 2010. vol. 118, p. 96-104,
- 7 WANG, Q. et al. Reduction of hexavalent chromium by carboxymethyl cellulose-stabilized zero-valent iron nanoparticles. *J. Contam. Hydrol.* 2010. vol.114, p. 35–42,
- 8 FILIP, J. et al. Environmental applications of chemically pure natural ferrihydrite. *Environ Sci Technol.* 2007. vol. 41, p. 4367-4374.
- 9 SCHEINOST, A.C. et al. Kinetic Controls on Cu and Pb Sorption by Ferrihydrite. *Environ. Sci. Technol.* 2001. Vol. 35, p. 1090–1096.
- 10 KARTHIKEYAN, K. G.; ELLIOTT, H. A.; CHOROVER, J. Role of surface precipitation in copper sorption by the hydrous oxides of iron and aluminum. *J. Colloid. Interf. Sci.* 1999. vol. 209, p. 72–78,.
- 11 XU, Y.; ZHAO, Q. Reductive immobilization of chromate in water and soil using stabilized iron nanoparticles. *Water Res.* 2007.vol. 41, p. 2101-2108.
- 12 HUANG, Y.H. et al. Thermodynamics and kinetics of adsorption of Cu(II) onto waste iron oxide. *J. Hazard. Mater.* 2007. vol. 144, p. 406–411.
- 13 SEN, T. K.; MAHAJAN, S.P.; KHILAR, K.C. Adsorption of Cu²⁺ and Ni²⁺ on iron oxide and kaolin and its importance on Ni²⁺ transport in porous media. *Colloids and Surfaces A*. 2002. 211, 91-102,
- 14 LIENDO, M.A.; SAMPAIO, C. H.; NAVARRO, G. E. Hierro elemental para remoción de níquel, comúnmente encontrado en Drenaje Ácido de Minas. *Avances en ciencias e ingeniería*. 2011. vol. 2, p.35-43
- 15 LIENDO, M. A. et al. Synthesis of ZVI Particles for Acid Mine Drainage Reactive Barriers: Experimental and Theoretical Evaluation *Journal of Materials Research and Technology*. 2012. vol. 1. p. 75-79.
- 16 BOPARAI, H.K.; JOSEPH, M; O'CARROLL, D. M. Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. *J. Hazard. Mater.* 2011. vol. 186, p. 458–465.