

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**NOEMI HERNÁNDEZ DE MELO**

**UTILIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO E NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA  
NA ADSORÇÃO DO CORANTE REATIVO AZUL BF-5G**

**GOIÂNIA – GO  
2016**

**TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR AS TESES E DISSERTAÇÕES ELETRÔNICAS NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG**

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

**1. Identificação do material bibliográfico:**       **Dissertação**       **Tese**

**2. Identificação da Tese ou Dissertação**

Nome completo do autor: Noemi Hernández de Melo

Título do trabalho: Utilização de Carvão Ativado e Nanopartículas de Magnetita na Adsorção do Corante Reativo Azul BF-5G

**3. Informações de acesso ao documento:**

Concorda com a liberação total do documento  SIM       NÃO<sup>1</sup>

Havendo concordância com a disponibilização eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF da tese ou dissertação.

Noemi Hernández de Melo

Assinatura do (a) autor (a) <sup>2</sup>

Data: 24 / 10 / 16

<sup>1</sup> Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo suscita justificativa junto à coordenação do curso. Os dados do documento não serão disponibilizados durante o período de embargo.

<sup>2</sup>A assinatura deve ser escaneada.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**UTILIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO E  
NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA NA ADSORÇÃO  
DO CORANTE REATIVO AZUL BF-5G**

Autor: Noemi Hernández de Melo

Orientadora: Dra. Indianara Conceição Ostroski

Coorientador: Dr. Paulo Roberto Martins

Dissertação de Mestrado submetida à  
Universidade Federal de Goiás, como  
parte integrante dos requisitos necessários  
à obtenção do Grau de Mestre em  
Química.

**Goiânia – GO - Brasil**

**2016**

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Hernández de Melo, Noemi

Utilização de Carvão Ativado e Nanopartículas de Magnetita na Adsorção do Corante Reativo Azul BF-5G [manuscrito] / Noemi Hernández de Melo, Indianara Conceição Ostroski, Paulo Roberto Martins. - 2016.

99 f.

Orientador: Profa. Dra. Indianara Conceição Ostroski; co-orientador Dr. Paulo Roberto Martins.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto de Química (IQ), Programa de Pós-Graduação em Química, Goiânia, 2016.

Bibliografia.

Inclui lista de figuras, lista de tabelas.

1. Adsorção. 2. Corante. 3. Carvão Ativado. I. Conceição Ostroski, Indianara. II. Roberto Martins, Paulo. III. Conceição Ostroski, Indianara, orient. IV. Roberto Martins, Paulo, co-orient. V. Título.

CDU 54



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS  
INSTITUTO DE QUÍMICA

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ-IQ)

Ata da defesa de Dissertação de Mestrado de Noemi Hernández de Melo, aluna regularmente matriculada no Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás, para a obtenção do título de Mestra em Química.

Aos dias 12 (doze) de setembro do ano de 2016 (dois mil e dezesseis), com início às 14:00 hs (quatorze horas) no Instituto de Química da UFG, reuniu-se a Banca Examinadora designada pela Coordenadoria do Programa de Pós-Graduação em Química da UFG, composta pelos seguintes doutores: Indianara Conceição Ostroski, Paulo Roberto Martins, Danni Pereira Barbosa e Núbia Natália de Brito, sob a presidência da primeira, para julgar a dissertação de Noemi Hernández de Melo intitulada: "Utilização de carvão ativado e nanopartículas de Magnetita na adsorção do corante reativo azul BF-5G". A presidente da Banca Examinadora abriu a sessão prestando esclarecimentos sobre os trâmites da avaliação e, em seguida, passou a palavra à candidata para que a mesma fizesse uma exposição do seu trabalho. Terminada a exposição, a candidata foi arguida pelos membros da Banca Examinadora e, após as arguições, foi determinado um intervalo de tempo para que a banca, em sessão fechada, procedesse ao julgamento do trabalho. O resultado do julgamento foi o seguinte:

Profa. Dra. Indianara Conceição Ostroski: aprovado  
Prof. Dr. Paulo Roberto Martins: Aprovada  
Prof. Dr. Danni Pereira Barbosa: aprovada  
Profa. Dra. Núbia Natália de Brito: aprovado

A seguir, na presença do público e da candidata, a presidente da Banca Examinadora declarou que Noemi Hernández de Melo candidata ao título de mestra em Química foi: Aprovada (X); Reprovada ( ). Este resultado deverá ser homologado pela Coordenadoria de Pós-Graduação do Programa de Pós-Graduação em Química do IQ/UFG. Nada mais havendo a tratar, o Senhor Presidente cumprimentou o candidato e encerrou os trabalhos. E para constar, eu, Ana Cláudia Silva de Almeida, lavrei a presente ata que segue assinada pelos membros da banca examinadora.

Goiânia, 12 de setembro de 2016.

Indianara C. Ostroski

Profa. Dra. Indianara Conceição Ostroski (UFG)

Paulo Roberto Martins

Prof. Dr. Paulo Roberto Martins (UFG)

Danni Pereira Barbosa

Prof. Dr. Danni Pereira Barbosa (UFG)

Núbia Natália de Brito

Profa. Dra. Núbia Natália de Brito (UFG)

Dedico este trabalho a todos que de alguma forma contribuíram e torceram para que sua realização fosse possível.

“O mundo gira e o lugar que parece ser o fim pode ser apenas o começo”

Ivy Baker Priest

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiro agradeço a Deus, pois sem Ele nada é possível;

Aos meus pais pelo apoio, cuidado e dedicação de toda uma vida;

Aos meus companheiros de laboratório por toda a ajuda que me deram;

Aos meus amigos, pois vocês deixam tudo melhor;

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Indianara Conceição Ostroski pelo conhecimento compartilhado, pela paciência que teve comigo, confiança e orientação;

Ao Prof. Dr. Paulo Roberto Martins pela ajuda, opiniões e sugestões que muito contribuíram para a construção deste trabalho;

A todos os professores e funcionários do Instituto de Química;

À CAPES pelo apoio financeiro.



## RESUMO

A remoção de corantes têxteis merece grande atenção devido aos seus efeitos sobre o meio ambiente e a saúde humana. Pelo menos 20% dos corantes utilizados nas indústrias têxteis penetram no ambiente através dos efluentes industriais. Esta poluição dos corpos d'água por corantes afeta os ciclos biológicos e os processos fotossintéticos. Desta forma, a adsorção com carvões ativados se destaca por sua versatilidade, alta eficiência e baixos custos de operação. O objetivo deste trabalho foi realizar um estudo do mecanismo de adsorção do corante comercial reativo azul BF – 5G em carvão ativado de osso de boi, puro e magnetizado com magnetita, em batelada, e em colunas de leito fixo apenas com o carvão puro. Os adsorventes foram caracterizados pela determinação do ponto de carga zero (PCZ), adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>, espectroscopia no infravermelho, método de Boehm, difração de raios – x, magnetometria e microscopia eletrônica de transmissão e de varredura. Para o carvão ativado de osso de boi, o PCZ foi de 8,04, confirmado pelo método de Boehm que quantificou 1,4meq.g<sup>-1</sup> de grupos básicos. A adsorção de N<sub>2</sub> mostrou a predominância de mesoporos. O espectro no infravermelho apresentou bandas atribuídas principalmente à estrutura da hidroxiapatita. Já para as nanopartículas de magnetita sintetizadas, foi calculado o tamanho médio das partículas, utilizando a equação de Scherrer, a partir do difratograma de raios – x. O valor encontrado foi próximo a 18 nm. Pela curva de magnetização, concluiu-se que o material apresenta características superparamagnéticas. O tempo de equilíbrio para os ensaios de adsorção foi de aproximadamente 8 horas, e o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais. As isotermas de adsorção foram ajustadas e o melhor modelo para os ensaios em batelada, tanto para o carvão puro como para o carvão magnetizado foi o de Langmuir. O carvão puro apresentou uma quantidade máxima adsorvida de 192,31 mg.g<sup>-1</sup> e o carvão magnetizado 93,81 mg.g<sup>-1</sup>, à 50 °C. O processo se mostrou endotérmico, com maximização da adsorção com o aumento da temperatura. O processo em leito fixo se mostrou mais eficiente com a vazão ajustada para 2 mL.min<sup>-1</sup> e só foi possível ser ajustado pelo modelo linear de Freundlich. Uma avaliação final foi feita, em que se caracterizou o efluente antes e depois do processo de adsorção com o objetivo de descarte de acordo com a legislação vigente. Os parâmetros analisados se encontraram dentro dos valores máximos permitidos, exceto pela DQO.

## ABSTRACT

The removal of textile dyes requires special attention due to their effects on the environment and human health. At least 20% of dyes used in the textile reach the environment through industrial effluents. This pollution of water sources by dyes affect the biological cycles and the photosynthetic processes. Thus, the adsorption with activated carbons stands out for its versatility, high efficiency and low operating costs. This work sought to study the adsorption mechanism of the commercial textile reactive blue BF - 5G dye in activated bone charcoal, pure and magnetized with magnetite nanoparticles in batch system, as well as in fixed bed columns but with pure carbon only. The adsorbents were characterized by determining the point of zero charge (PZC), adsorption and desorption of N<sub>2</sub>, infrared spectroscopy, Boehm method, diffraction of x - rays, magnetization curves, transmission electron microscopy and transmission electron scanning. For the activated bone charcoal, the PZC was 8.04, confirmed by the Boehm method that quantified 1.4 meq.g<sup>-1</sup> basic groups. The N<sub>2</sub> adsorption showed the predominance of mesopores. The infrared spectrum revealed peaks mainly attributed to the structure of the hydroxyapatite. As for the synthesized magnetite nanoparticles, it was possible to calculate the average particle size from the x – ray diffractogram and the Scherrer equation. The value found was approximately 18 nm. By the magnetization curve, it was concluded that the material has superparamagnetic characteristics. The equilibrium time for the adsorption experiments was approximately 8 hours, and the pseudo-second order model showed the best fit to the experimental data. Adsorption isotherms were adjusted and the best model for the tests in batch system, for both pure coal as well as the magnetized coal, was the Langmuir model. The pure coal revealed a maximum 192.31 mg.g<sup>-1</sup> of amount adsorbed and the magnetized carbon revealed an amount of 93.81 mg.g<sup>-1</sup> at 50 ° C. The process showed endothermic behavior, increasing the adsorption with the increase of temperature. The process in fixed-bed columns was more efficient with the flow rate adjusted to 2 mL.min<sup>-1</sup> and it was only possible to be adjusted through the linear Freundlich model. A final evaluation was made in which the effluent was characterized before and after the adsorption process aiming a disposal in accordance with the current legislation. The analyzed parameters were respecting the maximum permissible values, except for COD.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Tipos de isotermas.....	15
Figura 2. Curva de ruptura para leito fixo ( $C_{out}/C_o \times t$ ).....	18
Figura 3. Exemplos de grupos funcionais que podem estar na superfície do carvão ..	26
Figura 4. Estrutura cristalina da magnetita .....	28
Figura 5. Classificação BET das isotermas.....	30
Figura 6. Curva de Histerese.....	33
Figura 7. Representação esquemática do Magnetômetro de Amostra Vibrante.....	34
Figura 8. Interação de hidrogênio entre o corante sulfonado e os grupos carboxila da fibra de lã .....	35
Figura 9. Interação covalente entre um corante reativo e grupos hidroxila presentes na celulose da fibra de algodão.....	36
Figura 10. Estrutura base de um corante azóico .....	37
Figura 11. Estrutura química do Corante Reactivo Azul BF – 5G.....	38
Figura 12. Ilustração do mecanismo de protonação e desprotonação na superfície de um adsorvente .....	39
Figura 13. Esquema da unidade de adsorção .....	52
Figura 14. Isotherma de adsorção/dessorção de $N_2$ para o carvão de osso de boi.....	54
Figura 15. Determinação do ponto de carga zero do carvão ativado.....	56
Figura 16. Espectro de Infravermelho do carvão de osso de boi.....	57
Figura 17. Espectro de Infravermelho amostra de nanopartícula de magnetita.....	58
Figura 18. Espectro de Infravermelho da amostra da mistura de carvão e magnetita ..	59
Figura 19. Difratoograma do carvão ativado de osso de boi .....	60
Figura 20. Difratoograma da amostra de nanopartícula de magnetita.....	61
Figura 21. Micrografia do carvão ativado de osso de boi: a) Com aumento de 300 vezes; b) Com aumento de 3000 vezes; c) Com aumento de 5000 vezes.....	62
Figura 22. Micrografias obtidas por MEV da amostra de nanopartícula de magnetita .....	63
Figura 23. Resposta magnética das nanopartículas de magnetita em meio aquoso.....	64
Figura 24. Curva de magnetização da amostra de nanopartícula de magnetita.....	65
Figura 25. Curva cinética .....	67
Figura 26.....	68
Figura 27. Ajuste linear da isoterma de Langmuir nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C para o carvão puro.....	71
Figura 28. Ajuste linear da isoterma de Langmuir nas temperaturas de 30, 40 e 50°C para o carvão magnetizado.....	72
Figura 29. Ajuste linear da isoterma de Freundlich nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C para o carvão puro.....	73
Figura 30. Ajuste linear da isoterma de Langmuir nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C para o carvão magnetizado.....	74
Figura 31. Curva de ruptura para diferentes vazões .....	79
Figura 32. Isotherma dinâmica de adsorção .....	81
Figura 33. Ajuste linear de Freundlich para a isoterma dinâmica de adsorção em 30 °C .....	82
Figura 34.....	84

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Diferenças entre adsorção física e química.....	14
Tabela 2. Parâmetros de potabilidade para descarte de efluentes.....	43
Tabela 3. Relação da proporção de nanopartícula de magnetita e carvão ativado. ....	51
Tabela 4. Parâmetros obtidos a partir da adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> do carvão de osso de boi.....	55
Tabela 5. Resultado do estudo de proporção ideal da mistura carvão ativado e nanopartícula de magnetita .....	66
Tabela 6. Parâmetros cinéticos para a adsorção do Corante Reativo Azul BF-5G.....	68
Tabela 7. Valores dos parâmetros e correlações obtidos com o ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich para o carvão puro e o carvão magnetizado (CM).....	74
Tabela 8. Capacidade máxima de adsorção do Corante Reativo Azul BF – 5G em diferentes materiais .....	76
Tabela 9. Parâmetros termodinâmicos de adsorção.....	77
Tabela 10. Parâmetros de transferência de massa para diferentes vazões .....	79
Tabela 11. Valores dos parâmetros obtidos com o ajuste do modelo de Freundlich para a isoterma dinâmica .....	82
Tabela 12. Parâmetros analisados para avaliação da possibilidade de descarte .....	83

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	12
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
2.1	Adsorção.....	14
2.1.1	Isotermas de adsorção.....	15
2.1.1.1	Isotermas em sistema batelada.....	16
2.1.1.2	Sistema contínuo.....	17
2.1.1.2.1	Curvas de ruptura.....	17
2.1.1.2.2	Parâmetros de transferência de massa.....	19
2.1.1.2.3	Isotermas em condições dinâmicas.....	20
2.1.1.3	Modelos de isotermas.....	21
2.1.1.3.1	Isoterma de Langmuir.....	21
2.1.1.3.2	Isoterma de Freundlich.....	21
2.1.2	Cinética de adsorção.....	22
2.1.2.1	Modelo cinético de pseudo-primeira ordem.....	22
2.1.2.2	Modelo cinético de pseudo-segunda ordem.....	23
2.1.2.3	Modelo cinético de difusão intrapartícula.....	23
2.1.3	Termodinâmica de adsorção.....	24
2.2	Adsorventes.....	24
2.2.1	Carvão ativado.....	25
2.2.2	Magnetita – Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	27
2.2.3	Caracterização dos materiais adsorventes.....	29
2.2.3.1	Adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> .....	30
2.2.3.2	Curvas de magnetização.....	31
2.3	Corantes.....	34
2.3.1	Corante Reativo Azul BF-5G.....	37
2.3.2	Parâmetros que influenciam no mecanismo de adsorção de corantes.....	38
2.3.2.1	pH.....	38
2.3.2.2	Concentração inicial.....	40
2.3.2.3	Temperatura.....	40
2.3.2.4	Vazão de operação do leito fixo.....	41
2.4	Legislação aplicada e caracterização do efluente.....	42
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	44
3.1	Adsorvente e adsorvato.....	44
3.2	Métodos.....	44
3.2.1	Obtenção da nanopartícula de magnetita.....	44

3.2.2	Caracterização dos adsorventes .....	45
3.2.2.1	Adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> .....	45
3.2.2.2	Ponto de carga zero (pH <sub>PCZ</sub> ) .....	45
3.2.2.3	Método de Boehm .....	45
3.2.2.4	Espectroscopia no infravermelho – FTIR .....	46
3.2.2.5	Difração de raios-X .....	46
3.2.2.6	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	47
3.2.2.7	Microscopia eletrônica de transmissão (MET) .....	47
3.2.2.8	Curvas de magnetização .....	48
3.2.3	Caracterização do efluente .....	48
3.2.3.1	Cor .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
3.2.3.2	Turbidez .....	48
3.2.3.3	Demanda química de oxigênio .....	48
3.2.3.4	pH .....	49
3.2.3.5	Ferro total .....	49
3.2.3.6	Concentração .....	50
3.3	Ensaio em batelada .....	50
3.3.1	Cinética de adsorção .....	50
3.3.2	Isotermas de adsorção em sistema batelada .....	50
3.3.3	Estudo termodinâmico .....	51
3.3.4	Otimização da proporção nanopartícula/carvão .....	51
3.3.5	Isotermas de adsorção da mistura nanopartícula e carvão .....	52
3.4	Ensaio em coluna com leito fixo .....	52
3.4.1	Unidade de adsorção .....	52
3.4.2	Otimização da vazão .....	53
3.4.3	Isoterma dinâmica .....	53
4	RESULTADOS .....	54
4.1	Caracterização dos materiais adsorventes .....	54
4.1.1	Adsorção e dessorção N <sub>2</sub> .....	54
4.1.2	Ponto de carga zero e método de Boehm .....	55
4.1.3	Infravermelho .....	56
4.1.4	Difração de raios-X .....	59
4.1.4.1	Carvão .....	59
4.1.4.2	Magnetita .....	60
4.1.5	Microscopia eletrônica de varredura .....	61
4.1.6	Microscopia eletrônica de transmissão .....	62
4.1.7	Curva de magnetização .....	64

4.2	Ensaio em batelada.....	65
4.2.1	Otimização da proporção nano + carvão .....	65
4.2.2	Cinética de adsorção .....	66
4.2.3	Isotermas de adsorção .....	69
4.2.4	Análise termodinâmica .....	76
4.3	Ensaio em coluna com leito fixo .....	78
4.3.1	Otimização da vazão .....	78
4.3.2	Isoterma de adsorção dinâmica.....	80
4.4	Caracterização do efluente.....	83
5	CONCLUSÕES .....	86
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	88

## 1 INTRODUÇÃO

O setor têxtil apresenta grande importância no cenário mundial. O Brasil tem em torno de 30 mil empresas instaladas por todo o território nacional, além de ser o quarto maior parque produtivo de confecção do mundo e o quinto maior produtor têxtil. Este setor tem se destacado na geração de empregos e faturamento, perdendo apenas para alimentação e bebidas, dentre as indústrias de transformação. No ano de 2014 o faturamento chegou a US\$ 53 bilhões e empregou mais de 1,7 milhão de trabalhadores. Os resultados promissores fazem com que haja cada vez mais investimentos no setor têxtil, com o objetivo de atingir um desenvolvimento e um faturamento adequados para competir no mercado externo (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL – ABIT, 2014).

De acordo com o Relatório de Conjuntura de Recursos Hídricos no Brasil, lançado pela Agência Nacional das Águas no ano de 2013, os maiores setores consumidores de água doce correspondem à agricultura (72%), à dessedentação animal (11%), ao abastecimento urbano (9%) e ao uso industrial (7%), sendo o setor têxtil responsável por 15% do consumo pelas indústrias (TUNDISI *et al.*, 2006). O crescente desenvolvimento das indústrias têxteis resulta na geração de grandes quantidades de resíduos potencialmente tóxicos nos cursos d'água, representando grave ameaça ao meio ambiente e ao homem (SHANNON *et al.*, 2008).

Neste contexto, a remoção de corantes têxteis merece específica atenção devido aos seus efeitos sobre o meio ambiente e a saúde humana, pois pelo menos 20% dos corantes utilizados nas indústrias têxteis não são fixados na fibra durante a etapa de tingimento, podendo atingir o ambiente através dos efluentes industriais (SAQUIB e MUNEER, 2002).

Essa poluição dos corpos d'água por corantes afeta os ciclos biológicos, inclusive os processos fotossintéticos, pois a presença de corantes no meio aquático diminui a penetração da radiação solar, diminuindo a quantidade de O<sub>2</sub> disponível, interferindo na atividade microbiológica do meio. Além do elevado potencial de impacto ambiental, os riscos à saúde humana variam em função da forma e do tempo de exposição ao corante, o que pode causar dermatites e problemas respiratórios e, em casos de intoxicação crônica, podem ter efeitos carcinogênicos e mutanogênicos (SILVA FILHO *et al.*, 2008).

O tratamento biológico nem sempre apresenta uma solução completa para este tipo de efluente devido à baixa biodegradabilidade de grande parte dos corantes, e estudos comprovam a resistência dos mesmos a tais processos. Além disso, a ação de micro-organismos pode produzir substâncias intermediárias mais poluentes que o efluente inicial



(SILVA FILHO *et al.*, 2008), o que leva à necessidade da utilização de processos integrados que envolvam combinações entre tratamentos biológicos, físicos e químicos (AMORIM *et al.*, 2009).

Técnicas como adsorção em carvão ativado (ÓRFÃO *et al.*, 2006), processos oxidativos avançados (ARSLAN *et al.*, 2000; GALINDO *et al.*, 2001), filtragem por membranas (BOWEN e MOHAMMAD, 1998), coagulação/floculação (LEE *et al.*, 2006), dentre outros, tem sido utilizadas como via de remoção de corantes e de outros compostos químicos existentes no efluente.

Desta forma, a adsorção com carvões ativados se destaca por sua versatilidade e alta eficiência, e encontra grande aplicação industrial, pois associa baixo custo e elevadas taxas de remoção, mesmo em efluentes muito diluídos. Além disso, em alguns casos possibilita a recuperação do corante sem perda de sua identidade química por ser um método não destrutivo (SOARES, 2003).

Muitos materiais utilizados como matéria prima de carvões ativados são obtidos de rejeitos industriais, como é o caso do carvão ativado de osso bovino, tradicionalmente utilizado na remoção de cor na indústria do açúcar (CHOY e McKAY, 2005).

De acordo com Almeida, C.A.P. *et al.* (2009), o carvão ativado pode ser modificado a partir de uma mistura com partículas magnéticas, que podem atuar como adsorventes de contaminantes aquosos ou gasosos e, após a adsorção, são separadas por um processo magnético simples (GONÇALVES *et al.*, 2015). Tal mistura tem sido estudada devido ao grande potencial de utilização nas áreas industrial e ambiental.

Ante o exposto, o objetivo desta dissertação é realizar um estudo do mecanismo de adsorção de corantes em carvão ativado de osso de boi, e em carvão modificado com nanopartículas de magnetita. O adsorvato escolhido foi o corante comercial Reativo Azul 5G, utilizado em grande escala em processos industriais no tingimento de tecidos do tipo *jeans*.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 ADSORÇÃO

De acordo com Atkins (1999), adsorção é o fenômeno no qual moléculas que estão presentes em um fluido, seja ele líquido ou gasoso, migram para uma superfície ou interface, espontaneamente. A intensidade do efeito da adsorção depende da temperatura, da natureza da substância adsorvida (o adsorvato), da natureza e estado de agregação do adsorvente e da concentração do adsorvato.

A retenção de adsorvatos pode ocorrer por dois tipos de mecanismos: fisissorção e/ou quimissorção. Os principais aspectos identificáveis para se diferenciar a adsorção física e química são apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1 – Diferenças entre adsorção física e química.**

<b>Adsorção Física</b>	<b>Adsorção Química</b>
Forças eletrostáticas, como van der Walls	Compartilhamento de elétrons
Sem transferência de elétrons	Com transferência de elétrons
Calor de adsorção baixo	Calor de adsorção alto
Formação de multicamadas	Formação de monocamadas
Lenta ou rápida	Instantânea
Adsorvente pouco afetado	Adsorvente modificado

Fonte: Ruthven (1984).

As moléculas podem se ligar de duas maneiras a uma superfície sólida. Na adsorção física (fisissorção) há interações de van der Waals entre o adsorvato e o adsorvente, as moléculas encontram-se fracamente ligadas à superfície e a energia de adsorção é baixa. É um processo quase sempre reversível, em que há, normalmente, deposição de mais de uma camada de adsorvato sobre a superfície do adsorvente.

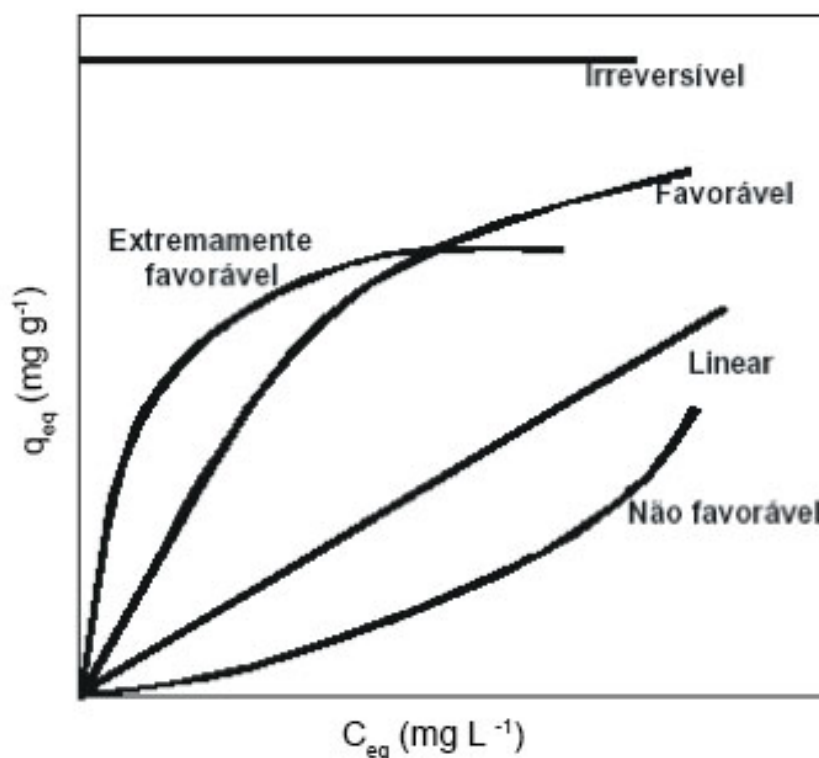
Já na adsorção química (quimissorção), ocorre compartilhamento de elétrons entre o adsorvente e a molécula adsorvida, o que caracteriza o envolvimento de uma quantidade alta de energia, da ordem de uma reação química. Irreversibilidades e formação de uma única camada sobre a superfície do adsorvente são características deste tipo de adsorção (SATTERFIELD, 1980).

### 2.1.1 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas indicam uma relação termodinâmica de equilíbrio entre as fases fluida e sólida de um sistema, a uma temperatura determinada. Com elas, é possível obter a capacidade de adsorção de um adsorvente. Assim, o processo de adsorção pode ser avaliado de maneira quantitativa por meio das isotermas, o que fornece informações sobre a viabilidade de purificação do meio (RUTHVEN, 1984).

Esta relação de equilíbrio pode ser apresentada na forma de modelos que correlacionam matematicamente a quantidade adsorvida no equilíbrio, expressa como massa de adsorvato por unidade de massa de adsorvente, com a concentração de equilíbrio do adsorvente no meio circundante. Algumas formas mais comuns de isotermas estão apresentadas na Figura 1, em que a concentração de equilíbrio em solução  $C_{eq}$  é dada em  $\text{mg.L}^{-1}$  e a quantidade de material retido  $q_{eq}$  é dada em  $\text{mg.g}^{-1}$ .

Figura 1. Tipos de isotermas



Fonte: Adaptado de McCabe *et al.* (2001).

Na Figura 1 pode-se observar que as isotermas convexas são favoráveis, pois indicam que grandes quantidades de soluto podem ser adsorvidas com soluções de baixa

concentração. As isotermas côncavas são desfavoráveis, pois se faz necessário soluções com altas concentrações para baixa adsorção do soluto. As isotermas irreversíveis são o caso limite, o que indica que a quantidade adsorvida é independente da concentração inicial da solução (McCABE *et al.*, 2001). Ao se analisar o tipo de isoterma extremamente favorável, a parte que se assemelha a uma reta indica que, nesta região, a adsorção é praticamente proporcional às concentrações de equilíbrio, ou seja, há a presença de sítios livres na superfície do adsorvente. A parte da isoterma próxima a uma reta horizontal é correspondente aos valores mais elevados de concentração, o que indica que a superfície do material adsorvente se encontra próxima à saturação (FÁVERE, 1994).

As isotermas de adsorção podem ser obtidas tanto em batelada como em sistemas contínuos. Os leitos fixos são particularmente interessantes devido à sua fácil operação e possibilidade de regeneração sem que o leito seja desmontado. No entanto, em sistemas batelada, o equilíbrio é obtido em seu tempo infinito de contato, que, muitas vezes, não representa os dados dinâmicos das colunas (SILVA, 2001). Assim, um estudo completo deve ser realizado para cada tipo de adsorvato - adsorvente.

### 2.1.1.1 ISOTERMAS EM SISTEMA BATELADA

As isotermas de adsorção em batelada são obtidas quando se coloca um volume fixo de solução com uma determinada quantidade de adsorvente, variando-se a concentração das soluções, ou variando-se a massa do adsorvente e mantendo a concentração de adsorvato constante. Coloca-se o sistema em agitação constante até o equilíbrio ser atingido, ou seja, até a saturação do adsorvente. É possível, então, obter a quantidade adsorvida  $q_{eq}$  em  $\text{mg.g}^{-1}$  (Equação 1) e a concentração de adsorvato em equilíbrio que permanece em solução,  $C_{eq}$  em  $\text{mg.L}^{-1}$ , o que possibilita a construção do gráfico de  $q_{eq}$  versus  $C_{eq}$ .

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

em que  $C_0$  é a concentração inicial da solução em  $\text{mg.L}^{-1}$ ,  $V$  é o volume em L e  $m$  a massa de carvão em g.

Na maioria dos casos, os modelos de isotermas podem ser representados por equações simples que relacionam diretamente a quantidade adsorvida em função da concentração do adsorvato. Os modelos mais utilizados para adsorção em materiais

carbonáceos são os modelos de Langmuir e de Freundlich e, frequentemente, obtém-se isothermas favoráveis de adsorção de diversos tipos de corantes em carvões ativados (AHMAD *et al.*, 2007; TAN *et al.*, 2007).

### 2.1.1.2 SISTEMA CONTÍNUO

Quando um efluente líquido (neste caso, um efluente colorido) percola através de uma coluna contendo um leito fixo adsorvente, os corantes são gradualmente removidos, o que leva a uma progressiva purificação do resíduo aquoso que passa pela coluna. Desta forma, no início do processo, espera-se que a concentração de saída da coluna seja praticamente zero. O movimento da zona de adsorção pode ser organizado em um gráfico, o qual é denominado de curva de ruptura (RAMALHO, 1983).

#### 2.1.1.2.1 CURVAS DE RUPTURA

Para a obtenção de isothermas em sistema contínuo, utilizam-se as curvas de ruptura, que consistem em gráficos de  $C_{out}/C_0$  x  $t$ , em que  $C_{out}/C_0$  refere-se à razão entre a concentração de saída da coluna ( $C_{out}$ ) e a concentração inicial de alimentação do sistema ( $C_0$ ), e  $t$  refere-se ao tempo relativo a cada concentração de saída. Para uma isoterma ideal, ou seja, extremamente favorável, espera-se que o comportamento de remoção seja quase igual a um degrau, isto é, com mínimas resistências difusionais (BARROS, 2003), como mostra a Figura 2.

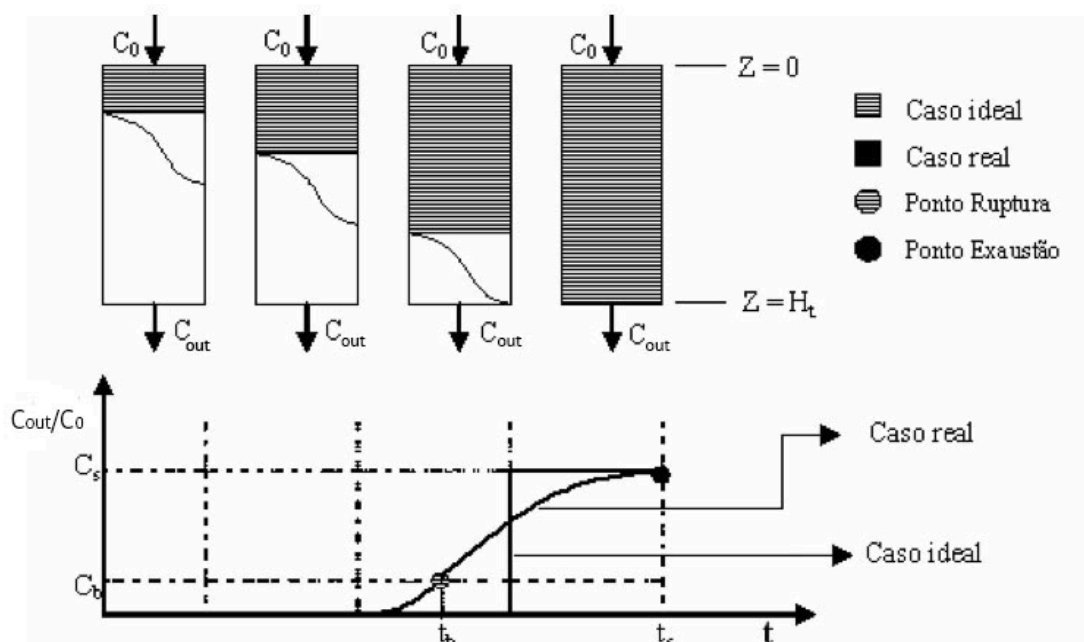
As etapas que compõem o processo de adsorção seguem uma ordem em que primeiro espera-se que ocorra a difusão das moléculas da fase líquida para a superfície do sólido, seguido pela difusão das moléculas da superfície para o interior do sólido até o sítio de adsorção e, por fim, a adsorção das moléculas no sítio ativo. Tais etapas devem ocorrer de maneira que nenhum delas seja a etapa controladora, porém mesmo para isothermas bastante favoráveis, as curvas de ruptura não se enquadram no modelo de “degrau”, o que reflete problemas difusionais em pelo menos uma dessas etapas.

O ponto de ruptura (PR) é definido como o ponto ( $t_b, C_b$ ) em que a concentração de saída da coluna apresenta níveis indesejados de adsorvato. Geralmente, o ponto de ruptura é considerado como 5% da concentração inicial do soluto ( $C_b=0,05C_0$ ) (McCABE *et al.*, 2001). O ponto ( $t_s, 1$ ), conhecido como ponto de exaustão (PE) indica o completo esgotamento da coluna, ou seja, a concentração de saída é igual a concentração inicial de

alimentação do sistema ( $C_{out}/C_0=1$ ), em que  $t_s$  é o tempo necessário para a saturação do leito (GEANKOPLIS, 1993).

Normalmente não se opera uma coluna de adsorção até seu esgotamento. Na prática industrial, a operação é interrompida quando a concentração de saída atinge o PR, de forma que, para maior eficiência do processo, utiliza-se várias colunas em série, nas quais o efluente de saída de uma coluna é aplicado como efluente de alimentação na próxima coluna. Assim, a operação de colunas de adsorção em leito fixo é de natureza dinâmica, de maneira que nenhum equilíbrio ou estado estacionário é atingido (RAMALHO, 1983).

**Figura 2. Curva de ruptura para leito fixo ( $C_{out}/C_0$  x  $t$ )**



Fonte: GEANKOPLIS, 1993.

A extensão do leito em que a concentração passa de PR a PE é definida como a zona de transferência de massa (*ZTM*), e o comportamento curvilíneo da curva de ruptura delinea uma região do leito na qual a adsorção ocorre. Fatores como vazão, diâmetro de partícula e concentração da solução inicial interferem nos coeficientes de transferência de massa, bem como na *ZTM* (BARROS, 2003). Quanto menor for o comprimento da *ZTM*, mais próximo da idealidade o sistema se encontra, ou seja, isotermas muito favoráveis originam pequenos comprimentos de *ZTM*, o que ocorre quando a coluna é operada com mínimas resistências difusionais (GEANKOPLIS, 1993).

### 2.1.1.2.2 PARÂMETROS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA

Os parâmetros de transferência de massa são de extrema importância no processo de adsorção, pois a partir deles se pode dizer se o processo é favorável ou não. Um dos principais parâmetros é o comprimento da zona de transferência de massa (*ZTM*), para o seu cálculo é necessário inicialmente calcular os tempos equivalentes à capacidade útil da coluna ( $t_u$ ) e o tempo de saturação ( $t_t$ ).

De acordo com Geankoplis (1993), considerando o ponto de ruptura com a coordenada ( $C_b, t_b$ ) e realizando um balanço de massa na coluna, a quantidade removida até o ponto de ruptura é proporcional à integral dada pela Equação 2:

$$t_u = \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C_{out}}{C_0}\right) dt \quad (2)$$

Da mesma forma, o tempo equivalente à quantidade de soluto adsorvida se todo o leito estivesse em equilíbrio com a alimentação ( $t_t$ ) pode ser calculado conforme a Equação 3:

$$t_t = \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{C_{out}}{C_0}\right) dt \quad (3)$$

O parâmetro  $\tau = t_u/t_t$  é considerado como a fração do comprimento útil da coluna até o ponto de ruptura. A partir do tempo adimensional  $\tau$  é possível obter quantitativamente o comprimento da *ZTM*. Assim, a altura útil da coluna ( $H_u$ ) é dada pela Equação 4:

$$H_u = \tau \cdot H_t \quad (4)$$

em que  $H_t$  é a altura total do leito.

E a *ZTM* pode ser calculada pela Equação 5 (GEANKOPLIS, 1993):

$$ZTM = (1 - \tau) \cdot H_t \quad (5)$$

Uma outra avaliação que também merece destaque é a capacidade dinâmica da coluna ( $U_i^{tb}$ ), que é definida como a quantidade de corante retida até o ponto de ruptura ( $C/C_0 = 5\%$ ), que pode ser calculada pela equação abaixo (McCABE *et al.*, 2001):

$$U_i^{tb} = \frac{C_0 \cdot Q}{1000 \cdot m} \quad (6)$$

em que:  $Q$  é a vazão volumétrica da solução de corante ( $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) e  $t$  é o tempo em minutos.

Para que o processo ocorra com mínima resistência difusional é importante que o tempo de residência médio seja próximo ao tempo equivalente à capacidade útil do leito. Em outras palavras,  $R_0$  (razão operacional) apresenta-se como a “distância” entre a condição ótima da coluna e a condição de operação da mesma, essa razão pode ser calculada pela Equação 7 (BARROS, 2003):

$$R_0 = \left| \frac{\bar{t} - t_u}{t_u} \right| \quad (7)$$

Valores de  $R_0$  próximos a zero indicam que a condição operacional ( $\bar{t}$ ) está próxima à condição ideal de trabalho ( $t_u$ ), ou seja, a condição ótima de operação. Portanto, a razão operacional  $R_0$  pode ajudar na análise das condições de mínimas resistências difusionais.

### 2.1.1.2.3 ISOTERMAS EM CONDIÇÕES DINÂMICAS

Assim, as isotermas em condições dinâmicas são obtidas a partir das curvas de ruptura, as quais devem atingir a saturação do leito (AKSU E CAGATAY, 2006). Nessas condições, cada ponto da isoterma é obtido por um ensaio em coluna de leito fixo, em que a fase líquida é expressa pela concentração de alimentação da coluna ( $C_o$ ), e a fase sólida pela quantidade de corante removida até o final do ensaio ( $q_{eq}$ ), o qual é calculado por um balanço de massa na coluna, dado pela Equação 8:

$$q_{eq} = \frac{C_o \cdot Q}{1000 \cdot m} \int_0^t \left( 1 - \frac{C_{out}}{C_o} \right) dt \quad (8)$$

em que:

$q_{eq}$  – quantidade removida de corante até a saturação ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$C_{out}$  – concentração do corante na saída da coluna ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ );

$C_o$  – concentração do corante na entrada da coluna (alimentação) ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ );

$m$  – massa seca do adsorvente (g);

$Q$  – vazão de alimentação da solução de corante ( $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ );

$t$  – tempo (min).

As isotermas obtidas em condições dinâmicas apresentam a vantagem da saturação ser atingida, geralmente, em um tempo menor do que nas isotermas em obtidas em sistema batelada, principalmente quando a altura do leito não é muito grande. Porém, as condições



operacionais da coluna muitas vezes geram desvantagens, como caminhos preferenciais e perda de carga.

### 2.1.1.3 MODELOS DE ISOTERMAS

#### 2.1.1.3.1 ISOTERMA DE LANGMUIR

O modelo de isoterma de Langmuir considera que o sistema é ideal, com a adsorção ocorrendo em sítios definidos e localizados na superfície do adsorvente e em monocamadas. Cada sítio pode reter uma única espécie adsorvente, todos os sítios são energeticamente equivalentes e não há interações entre as espécies adsorvidas. Considera-se que as forças que atuam na adsorção são similares àquelas que envolvem combinação química (ROMERO-GONZÁLEZ *et al.*, 2005).

A equação da isoterma de Langmuir é expressa pela Equação 9 ou em sua forma linear (Equação 10), com a qual é possível calcular os parâmetros do modelo a partir de um gráfico  $C_{eq}/q_{eq}$  versus  $C_{eq}$ :

$$q_{eq} = \frac{q_{m\acute{a}x} K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (9)$$

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x} K_L} + \frac{C_{eq}}{q_{m\acute{a}x}} \quad (10)$$

sendo  $K_L$  a constante de afinidade de Langmuir ( $L \cdot mg^{-1}$ ), que está relacionada com a entalpia de adsorção;  $q_{m\acute{a}x}$  é a capacidade máxima de adsorção do material ( $mg \cdot g^{-1}$ ), assumindo uma monocamada do adsorvato sobre o adsorvente.

#### 2.1.1.3.2 ISOTERMA DE FREUNDLICH

O pesquisador Freundlich, propôs uma isoterma de adsorção empírica para uma adsorção não ideal em superfícies heterogêneas, como também para uma adsorção em multicamada. O modelo é expresso pela Equação 11 ou em sua forma linear (Equação 12) (LI *et al.*, 2005), com a qual é possível calcular os parâmetros a partir de um gráfico de  $\log(q_e)$  versus  $\log(C_e)$ :

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n} \quad (11)$$

$$\log(q_{eq}) = \log(K_F) + \frac{1}{n} \log(C_{eq}) \quad (12)$$

sendo  $K_F$  a constante de Freundlich, que está relacionada com a capacidade de adsorção relativa do adsorvente [ $\text{mg g}^{-1} (\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$ ] e  $n$  é o expoente de Freundlich (adimensional), que se relaciona com a distribuição dos sítios ativos (CIOLA, 1981). Quando  $1/n < 1$ , a isoterma é favorável à remoção do composto inicialmente em solução (McCABE *et al.*, 2001).

## 2.1.2 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Por meio do estudo da cinética de adsorção é possível prever o tempo necessário para que o processo entre em equilíbrio, ou seja, para que aconteça a saturação do adsorvente. Vários são os fatores que podem interferir na cinética de adsorção, como por exemplo, a natureza do adsorvato, a massa molar deste, a solubilidade, etc. (AHMAD *et al.*, 2007). O estudo cinético fornece informações valiosas sobre o processo de adsorção e seus mecanismos e dentro deste contexto, diversos modelos cinéticos foram desenvolvidos como os modelos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e difusão intrapartícula.

O cálculo de  $q_t$ , que é a massa de adsorvato retido por unidade de massa de adsorvente ( $\text{mg.g}^{-1}$ ), em cada tempo  $t$ , é dado pela equação 13 (DABROWSKI, 2001):

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t) \times V}{m} \quad (13)$$

sendo  $C_t$  a concentração de corante no tempo  $t$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),  $V$  o volume da solução colocado no erlenmeyer (L) e  $m$  a massa de carvão (g).

### 2.1.2.1 MODELO CINÉTICO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM

Por meio deste modelo cinético é possível descrever o processo de difusão que ocorre entre o adsorvato e adsorvente. Para adsorção de adsorvatos em fase líquida, a equação de Lagergren (Equação 14) fornece auxílio para a compreensão desse tipo de mecanismo (BULUT E AYDIN, 2006).

$$\frac{dq}{dt} = k_1 \cdot (q_{eq} - q_t) \quad (14)$$

sendo  $k_1$  a constante cinética de pseudo-primeira ordem ( $\text{h}^{-1}$ ) e  $t$  é o tempo de contato (h) (HAMEED *et al.*, 2007).

Em grande parte dos casos, a equação de Lagergren é aplicável apenas para estágios iniciais de adsorção, não sendo adequada para todos os tempos de contato (BANAT *et al.*, 2003).

Com a equação (Equação 15) em seu formato linear é possível calcular os parâmetros cinéticos para esse modelo a partir de um gráfico de  $\log(q_{eq} - q_t)$  versus  $t$ .

$$\log(q_{eq} - q_t) = \log q_{eq} - \frac{k_1}{2,303} \cdot t \quad (15)$$

### 2.1.2.2 MODELO CINÉTICO DE PSEUDO-SEGUNDA ORDEM

Este modelo pode ser expresso pela Equação 16, e baseia-se também na capacidade de adsorção do adsorvente (HO E MCKAY, 1998), porém a taxa de adsorção apresenta uma dependência quadrática da quantidade adsorvida.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_{eq} - q_t)^2 \quad (16)$$

sendo  $k_2$  a constante cinética de pseudo-segunda ordem ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ), que é usada para calcular a velocidade de adsorção inicial  $h$  ( $\text{h}^{-1}$ ):

$$h = k_2 \cdot q_{eq}^2 \quad (17)$$

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem assume que a adsorção química pode ser a etapa controladora da velocidade dos processos de adsorção (SALLEH *et al.*, 2011).

Seu formato linear é expresso na Equação 18, e a partir do gráfico de  $t/q_t$  versus  $t$  é possível calcular os parâmetros cinéticos de pseudo-segunda ordem.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_{eq}^2} + \frac{t}{q_{eq}} \quad (18)$$

### 2.1.2.3 MODELO CINÉTICO DE DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA

Este modelo avalia a possibilidade da resistência à difusão intrapartícula influenciar o processo de adsorção, e em estudos de difusão muitas vezes a taxa do processo é expressa

em termos da raiz quadrada do tempo. O modelo de difusão intrapartícula simples foi proposto por Weber e Morris (HO E McKAY, 2000) e é descrito pela Equação 19.

$$q_t = k_i \sqrt{t} + C \quad (19)$$

sendo  $k_i$  a constante de difusão intra-partícula ( $\text{mg.g}^{-1} \cdot \text{h}^{0,5}$ ), e  $C$  é a constante relacionada com a espessura da camada de difusão interna ou externa ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) (HAMEED *et al.*, 2007).

Um gráfico de  $q_t$  versus  $t^{1/2}$  pode ser construído para o cálculo dos parâmetros cinéticos de difusão intrapartícula.

### 2.1.3 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

De acordo com Raji e Anirudhan (1998), os parâmetros termodinâmicos de adsorção (energia livre de Gibbs,  $\Delta G^\circ$ , entalpia,  $\Delta H^\circ$ , e entropia,  $\Delta S^\circ$ ) podem ser calculados pela equação linearizada de Van't Hoff (Equação 20):

$$\ln K_d = - \frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (20)$$

em que  $K_d$  é a constante de equilíbrio da adsorção, calculada a partir do gráfico de  $\ln(q_e/C_e)$  versus  $q_e$ , valores obtidos pelas isotermas. Quando extrapola-se  $q_e$  para  $q_e=0$ , obtém-se o valor de  $K_d$  para cada temperatura;  $R$  é a constante dos gases ideais,  $8,314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  e  $T$  a temperatura em Kelvin. Um gráfico de  $\ln(K_d)$  versus  $1/T$  é construído para obtenção dos parâmetros termodinâmicos, em que a entalpia padrão,  $\Delta H^\circ$ , e a entropia padrão,  $\Delta S^\circ$ , são obtidas por meio dos coeficientes linear e angular da reta, respectivamente.

Com os valores de  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  é possível então calcular a energia livre padrão de Gibbs por meio da relação termodinâmica (Equação 21):

$$\Delta G^\circ_{ads} = \Delta H^\circ_{ads} - T\Delta S^\circ_{ads} \quad (21)$$

## 2.2 ADSORVENTES

Diversos materiais podem ser utilizados na remoção de contaminantes, entre eles, carvão ativado, organoargilas (COELHO *et al.*, 2007), turfas (FERNANDES, *et al.*, 2007) e zeólitas (FELINTO *et al.*, 2005), que são de fácil obtenção e apresentam grande disponibilidade de uso. Com isso, surge um grande interesse em estudar as possibilidades

de modificação destes materiais, aliando suas características adsorventes com, por exemplo, características magnéticas.

### 2.2.1 CARVÃO ATIVADO

Em particular, os processos de adsorção que utilizam carvões ativados são bastante empregados devido à versatilidade, eficiência e baixos custos de obtenção. Sabe-se também que muitos materiais precursores de carvões ativados são obtidos de rejeitos industriais como casca de coco, resíduos de petróleo, ossos de animais e resíduos agroindustriais (GONÇALVES *et al.*, 2006).

O carvão ativado é um material poroso e predominantemente amorfo. Possui como característica uma área superficial interna elevada, que pode variar, comumente, de 60 a 1200 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Esta característica advém da oxidação que é feita no material durante a produção, o que gera uma rede porosa que irá reter substâncias a serem adsorvidas (RUIZ E ROLZ, 1971).

De acordo com a definição da IUPAC (FITZER *et al.*, 1995), a porosidade de um material pode ser classificada segundo o diâmetro médio dos poros: MICROPOROS – diâmetro inferior a 2 nm, MESOPOROS – diâmetro entre 2 e 20 nm e MACROPOROS – diâmetro maior que 20 nm.

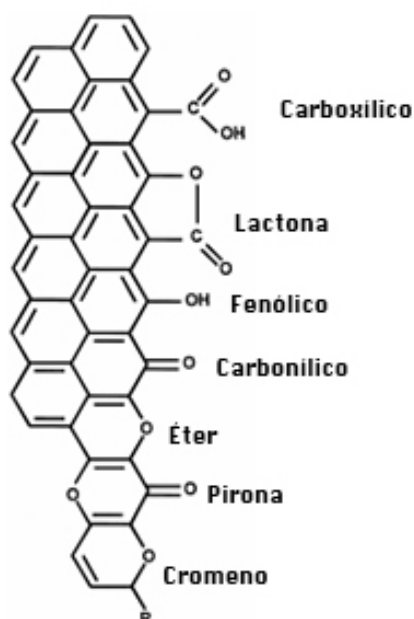
A carbonização dos materiais, geralmente é feita na ausência de ar, em temperaturas entre 500 e 800°C, enquanto a ativação, necessária para desenvolvimento dos poros internos, pode ser por processo físico ou químico. A ativação física consiste em um processo que se utiliza um fluxo apropriado de gases oxidantes em temperaturas que podem variar de 700 a 1000 °C (DI BERNARDO, 2005). Já o processo químico consiste em impregnar um agente ativador no material, como por exemplo ácido fosfórico, cloreto de zinco, ácido sulfúrico, hidróxidos, dentre outros (SCHETTINO, 2009).

O carvão ativado de osso bovino pode ser produzido pela calcinação dos ossos secos e moídos a 800°C em atmosfera com oxigênio limitado. O mesmo desperta a atenção de vários pesquisadores pois, diferente de outros carvões ativados, o de osso bovino não apresenta em sua composição majoritariamente carbono, e sim hidroxiapatita – Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>OH (CHEUNG *et al.*, 2004). Além de quantidades de CaCO<sub>3</sub>, o que confere uma característica alcalina, aspecto interessante para aplicação em efluentes ácidos.

Além da elevada superfície interna, os grupos funcionais presentes na superfície do carvão ativado também são importantes para o processo de adsorção, pois podem contribuir

retendo o adsorvato mais fortemente por quimissorção ou até mesmo por troca iônica, principalmente dos íons  $H^+$  (LYUBCHIK *et al.*, 2004). Os carvões ativados possuem uma grande quantidade de carbono e podem apresentar heteroátomos. O oxigênio é o heteroátomo mais comum nos poros do carvão, que juntamente com o hidrogênio, gera uma grande quantidade de grupos funcionais localizados na superfície do adsorvente (RODRÍGUEZ-REINOSO, 2000). Assim, possivelmente em um carvão podem ocorrer tanto a fisissorção nos poros, pela área superficial específica e pela porosidade, quanto a quimissorção, que vai depender da presença de grupos ácidos ou básicos em sua superfície (MORENO-CASTILLA, 2004). Logo, os grupos carboxílicos, fenólicos e carbonilas caracterizam superfícies ácidas, enquanto grupos funcionais pirona e cromeno caracterizam uma superfície básica por exemplo (CHEREMISINOFF E ELLERBUSCH, 1978). Alguns desses grupos são apresentados na Figura 3.

**Figura 3. Exemplos de grupos funcionais que podem estar na superfície do carvão.**



Fonte: RODRÍGUEZ-REINOSO, 1998.

Com o auxílio de algumas técnicas de caracterização, é possível identificar alguns grupos presentes no material adsorvente. Por exemplo, a espectroscopia no infravermelho, utilizada com o objetivo de determinar a quantidade de heteroátomos, seus tipos de ligação e a natureza dos grupos de superfície, é um método que se baseia no fato de que as ligações

químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula. Um raio monocromático de luz infravermelha, numa faixa de  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ , passa pela amostra e a quantidade de energia absorvida é registrada. Então, constrói-se um gráfico e identificam-se os picos que representam os grupos presentes na superfície do adsorvente (CHEN E WU, 2004)

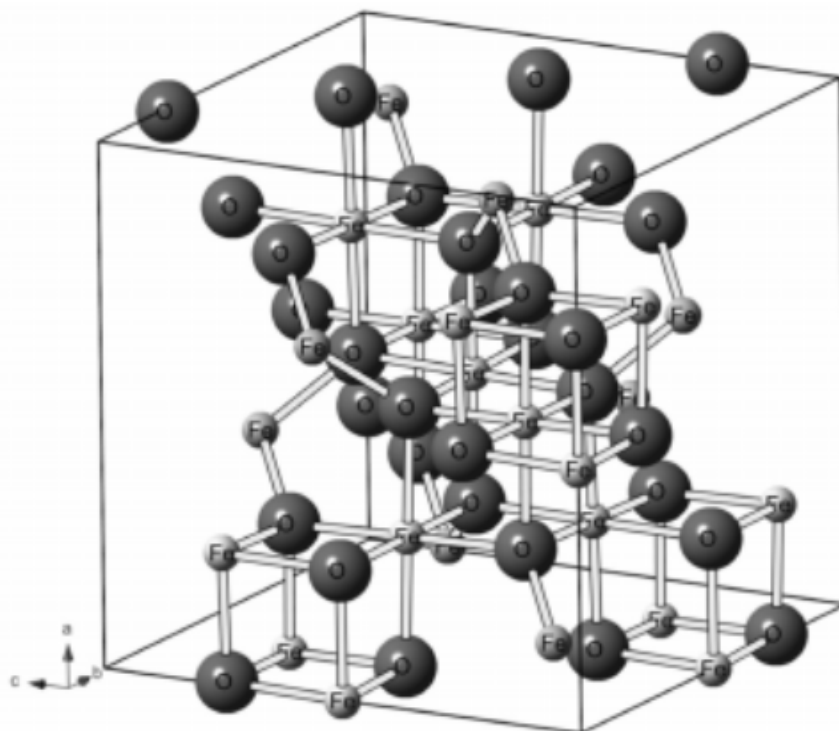
Já um método utilizado para quantificação de grupos ácidos ou básicos na superfície do carvão é o Método de Boehm (BOEHM, 2002). Esse método é de extrema importância quando se altera a polaridade do material e assim consegue-se quantificar se os grupos ácidos ou básicos mudaram pós tratamento.

### 2.2.2 MAGNETITA – $\text{Fe}_3\text{O}_4$

O uso de adsorventes modificados tem sido o foco de muitas pesquisas, com interesse especial no tamanho destas partículas e em suas característica físico-químicas. Um exemplo de modificação química é aquela que faz com que os materiais apresentem propriedades magnéticas a partir da presença de um núcleo magnético, composto na maioria das vezes por partículas inorgânicas, como o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (YAMAURA et al., 2002; COMPEÁN et al., 2008).

A magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) é um material ferrimagnético que contém ferro com estados de oxidação  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , apresenta coloração preta e na natureza confere propriedades magnéticas às rochas (CORNELL E SCHWERTMANN, 2003). Sua estrutura, espinélio invertido, foi determinada em 1915 por difratometria de raios-X. Nela há formação de uma célula unitária cúbica compacta de face centrada (BRAGG, 1915), em que os íons  $\text{O}^{2-}$  ficam coordenados tanto a íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  nos interstícios octaédricos, quanto a íons  $\text{Fe}^{3+}$  em interstícios tetraédricos, como mostra a Figura 4. Não existe momento magnético resultante da presença de íons  $\text{Fe}^{3+}$ , pois estes estão divididos igualmente entre as posições tetraédricas e octaédricas. Porém, os íons  $\text{Fe}^{2+}$  se encontram em sua totalidade nos interstícios octaédricos, ou seja, eles serão responsáveis pelo comportamento magnético do material (OLIVEIRA et al., 2013).

**Figura 4. Estrutura cristalina da magnetita.**



Fonte: OLIVEIRA *et al.*, 2013.

Diversas metodologias tem sido estudadas para a síntese de nanopartículas de magnetita, com o objetivo de obter diferentes tamanhos e formatos, como microesferas, nanoesferas, nanobastonetes e ferrofluidos. Entretanto, o método mais comum para a preparação de nanopartículas de magnetita é o de co-precipitação de íons férricos e ferrosos por meio de uma solução alcalina, como mostra a Equação 22. Com este método é possível produzir partículas com diâmetro de 10 nm ou menos (VALENZUELA *et al.*, 2009). A reação é bastante sensível ao oxigênio, o que traz a necessidade obrigatória de utilização de sistemas fechados sob atmosfera inerte, pois caso contrário, o  $\text{Fe}^{2+}$  pode ser oxidado a  $\text{Fe}^{3+}$  e o produto magnético de interesse não será obtido devido à modificação da proporção molar entre  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  (EPAMINO, 2012).



Apesar de ser bastante conhecido, este método apresenta algumas dificuldades devido à necessidade de controle do processo de síntese para a obtenção de uma magnetita uniforme, com tamanho e formato apropriados, pois quanto mais próximas da forma esférica e quanto maior a uniformidade, maior será a eficiência e aplicabilidade das



nanopartículas. Fatores como concentração e relação molar dos reagentes ( $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ), temperatura e agitação influenciam no tipo de material obtido (WILLARD *et al.*, 2004).

Recentemente os nanoadsorventes tem sido amplamente estudados devido a sua alta capacidade de adsorção, fácil regeneração (WU *et al.*, 2014) e baixa resistência à difusão. Porém, o maior problema da utilização de nanomateriais em meio aquoso é a dificuldade encontrada para separar as finas partículas do meio. Neste contexto, materiais magnéticos são uma alternativa viável, pois podem ser removidos de soluções aquosas de uma maneira rápida e simples (ZHANG *et al.*, 2013). Os pesquisadores Hu *et al.* (2010) produziram nanotubos de carbono magnéticos, com o objetivo de aliar a alta eficiência de adsorção dos nanomateriais de carbono com a praticidade da atividade magnética no processo de filtração. Porém, o custo de produção dos nanotubos de carbono, e de outros nanomateriais de carbono é bastante alto.

Assim, nanopartículas de magnetita, usualmente na forma de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , ou de seu produto oxidado  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , entram como um material adsorvente, magnético e de baixo custo (CHENG *et al.*, 2012). Além disso, quando comparadas a nanopartículas de metais de transição magnéticos, como cobalto, ferro e níquel, as nanopartículas de magnetita apresentam forte caráter ferrimagnético e são menos sensíveis a oxidação. Essas características favorecem seu uso em várias áreas de aplicação (SOUZA e SOUSA, 2006).

Diversos trabalhos têm sido feitos com o objetivo de se aproveitar a capacidade de adsorção de nanopartículas magnéticas para a purificação de rejeitos industriais, visando a facilidade de filtração desses adsorventes. Os pesquisadores Li *et al.* (2013) obtiveram altos valores de adsorção de 5 tipos de corantes ácidos em nanopartículas de magnetita modificadas com aminoguanidina, atingindo valores de adsorção de  $94,8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  a  $246,3 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . Os autores Giri *et al.* (2011) sintetizaram nanopartículas de magnetitas a partir de rejeitos de minérios de ferro, e utilizaram o produto obtido para a remoção de corantes em solução.

Neste trabalho, a magnetita foi utilizada principalmente para conferir o caráter ferrimagnético ao carvão ativado de osso de boi, já que em sistemas em batelada um dos grandes problemas é a separação das fases sólida e líquida no processo.

### 2.2.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES

Como já foi citado, as características de um adsorvente que irão afetar o processo de adsorção são a porosidade, a superfície química (grupos funcionais presentes) e o teor

de matéria mineral. Além disso, a acessibilidade das moléculas do adsorvato irá influenciar na capacidade de adsorção (MORENO-CASTILLA, 2004).

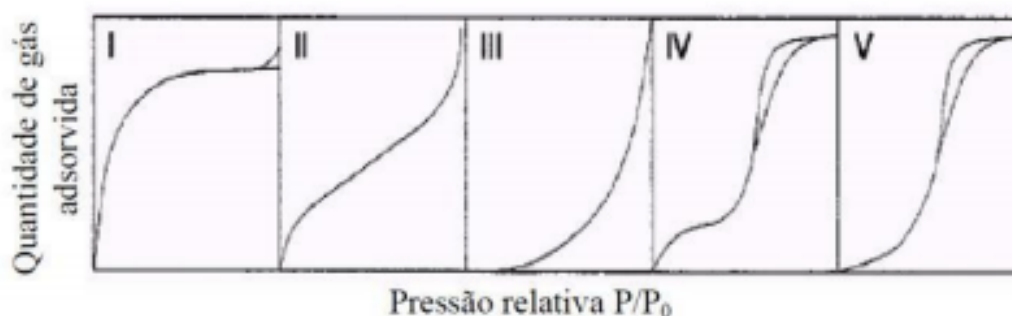
Assim, a caracterização se mostra fundamental para a compreensão da maneira com que a adsorção ocorre, uma vez que esta depende de suas características texturais e de suas propriedades físico-químicas. Alguns tipos de caracterização já foram apontados no texto, então serão descritos aqui apenas os métodos necessários a um melhor entendimento dos resultados.

### 2.2.3.1 ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE N<sub>2</sub>

O método mais utilizado para o cálculo da área superficial de um adsorvente é baseado no equilíbrio de adsorção de um gás adsorvido por um sólido em condições isotérmicas, em que irá ocorrer um aumento da massa do sólido e um decréscimo da pressão do gás. A partir da isoterma de adsorção e dessorção deste gás é possível determinar a área superficial (RUTHVEN, 1984).

Geralmente o gás utilizado é o N<sub>2</sub>, e este processo baseia-se na teoria das multicamadas, em que se considera que a adsorção sobre camadas com um número entre zero e infinito de moléculas, é igual à condensação do adsorvato líquido sobre a superfície. Os dados de equilíbrio de pressão de vapor geralmente são ajustados pelo modelo de BET, criado em 1938 por Brunauer, Emmet e Teller. A Figura 5 mostra a classificação das isotermas de acordo com o ajuste de BET (BRUNAUER *et al.*, 1939).

**Figura 5. Classificação BET das isotermas.**



I – adsorção em microporos; II – adsorção em sistema não poroso; III e V – adsorção mais forte entre moléculas do adsorvato do que com o sólido; IV- histerese devido presença de mesoporos (BRUNAUER *et al.*, 1939)

- as isotermas do tipo I são típicas de sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas.
- nas isotermas de tipo II e III, a quantidade adsorvida, corresponde a adsorção em camadas múltiplas sobrepostas, e ocorrem em sólidos não porosos ou macroporosos;
- as isotermas de tipo IV e V correspondem respectivamente às isotermas II e III quando o sólido apresenta mesoporos. A quantidade adsorvida tende a um valor máximo finito, correspondente ao enchimento completo dos poros com o adsorvato;
- fenômeno de histerese nas isotermas de adsorção física está associado à condensação capilar em estruturas mesoporosas, em que verifica-se que a curva de adsorção não coincide com a curva de dessorção, isto é, não há reversibilidade, como se observa para as isotermas do tipo IV e V (FIGUEIREDO E RIBEIRO, 1987).

A distribuição de tamanho ou de volume dos poros em um adsorvente é um parâmetro diretamente relacionado à área total do sólido. O método comumente utilizado é o cálculo a partir da pressão relativa na qual os poros são preenchidos com um líquido proveniente da condensação de um gás. O processo inverso, ou seja, a evaporação do líquido contido no poro, também pode ser utilizado (JUHOLA E WIIG, 1949).

Dentre os modelos matemáticos propostos para avaliação das isotermas relacionadas à adsorção e dessorção e para o cálculo do volume de poros, destaca-se o modelo BJH (Barret-Joyner-Halenda), que assume o esvaziamento progressivo dos poros cheios de líquido com o decréscimo da pressão (GREGG E SING, 1982).

### **2.2.3.2 CURVAS DE MAGNETIZAÇÃO**

O comportamento dos materiais magnéticos pode ser estudado por representações gráficas, em que se aplica uma força magnetizante sobre o material, de forma que quando a magnetização atinge um máximo e se torna constante, ocorre a chamada magnetização de saturação. Neste momento, o aumento da força de magnetização não exerce mais nenhuma influência no material. São traçadas, então, curvas entre o início do processo até o momento da saturação. Estas curvas são denominadas curvas de magnetização (CULLITY, 1972).

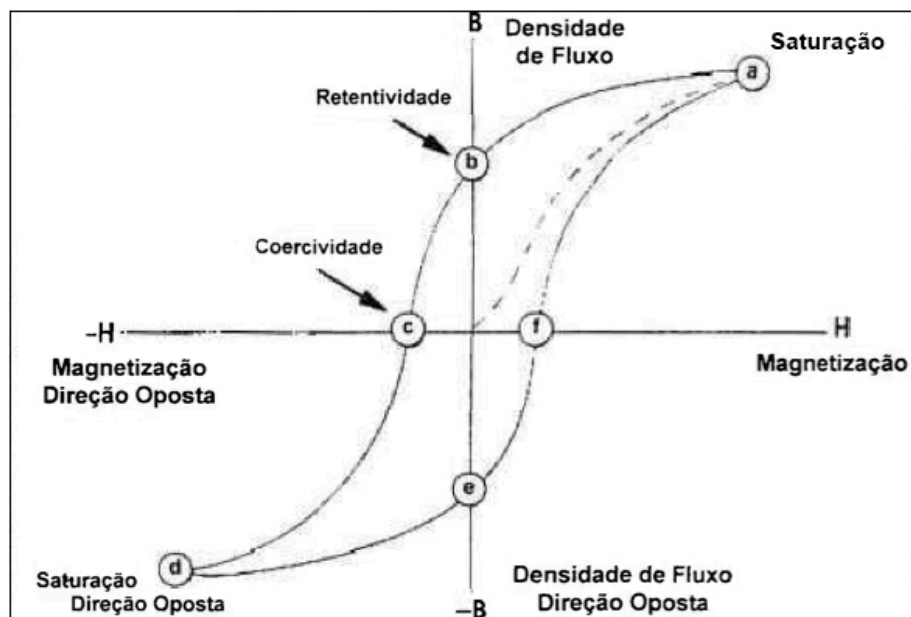
Com a determinação das curvas é possível analisar as propriedades magnéticas dos materiais, tais como a retentividade, que consiste capacidade que o material possui de reter parte do magnetismo após a interrupção da força magnetizante; a relutância, que é a capacidade de dificultar a aplicação de um campo magnético; a coercividade, que ocorre como uma espécie de magnetização inversa, anulando o magnetismo residual; e o magnetismo residual, que se trata do magnetismo retido após a desmagnetização.

As curvas de histerese variam de acordo com o material. Por exemplo, materiais com alta retentividade, relutância, força coerciva e alto magnetismo residual apresentam curvas de histerese mais largas, pois estes são de difícil magnetização, enquanto materiais com baixa retentividade, relutância, força coerciva e baixo magnetismo residual apresentam curvas mais estreitas, pois estes são de fácil magnetização.

A Figura 6 mostra um modelo de curva de magnetização e desmagnetização (curva de histerese). Aplica-se um campo magnético de intensidade  $\mathbf{H}$ , com densidade de fluxo  $\mathbf{B}$ , até atingir o ponto de saturação  $\mathbf{a}$ . Com a retirada da força imantadora, nota-se a retentividade em  $\mathbf{b}$  e  $\mathbf{a}$  coercividade em  $\mathbf{c}$ , que com o aumento da força imantadora no sentido oposto atinge novamente a saturação em  $\mathbf{d}$  (LEAL, 2006).

Quando uma partícula é submetida a um campo magnético e seu momento magnético é alinhado de maneira a minimizar sua energia, porém, ao se retirar o campo aplicado, flutuações térmicas excitam a partícula a estados intermediários de maior energia, e torna-se a alinhar quando o campo é repostado, esta partícula diz-se superparamagnética. Desta forma, uma partícula em estado superparamagnético não mantém magnetismo residual apreciável quando o campo é retirado. Esse princípio é a base para a investigação de superparamagnetismo por meio de ciclos de histerese (CONDOMITTI, 2012).

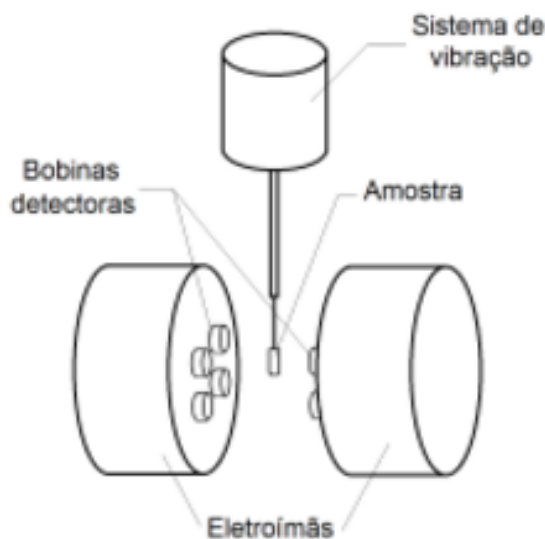
Figura 6. Curva de Histerese.



Fonte: LEAL, 2006.

Uma das formas de medir a magnetização de saturação é por meio da magnetometria de amostra vibrante (VSM), em que a amostra é colocada sob ação de um campo magnético uniforme controlado gerado por um par de eletroímãs, como mostra a Figura 7. Variando-se a corrente nos eletroímãs, é possível estudar a resposta desse material ao campo aplicado. Para produzir o sinal a ser medido faz-se vibrar a amostra perpendicularmente ao campo aplicado. O material magnetizado induz uma corrente em um conjunto de bobinas detectoras posicionadas em torno da amostra.

**Figura 7. Representação esquemática do Magnetômetro de Amostra Vibrante.**



Fonte: CARRIÃO, 2016.

### 2.3 CORANTES

Diversas indústrias utilizam corantes de forma extensiva com o objetivo de colorir seus produtos, o que resulta em um grande consumo de água e conseqüente poluição de rios e oceanos. Mais de 100.000 corantes comerciais encontram-se disponíveis, e anualmente são produzidos em torno de  $7 \times 10^5$  toneladas de corantes. Muitos destes são visíveis em meio aquoso em concentrações menores que  $1 \text{ mg.L}^{-1}$  e a maioria dos corantes sintéticos são altamente resistentes à degradação devido às suas complexas estruturas químicas (KHAN *et al.*, 2012).

O processo de tingimento se dá por duas partes principais: pela coloração e pela fixação à fibra. O grupo cromóforo, devido a absorção de uma parte da energia radiante, dá cor ao composto (ZANONI E CARNEIRO, 2001). Já a fixação pode envolver geralmente 4 tipos de interações (LADCHUMANANANDASIVAM, 2008):

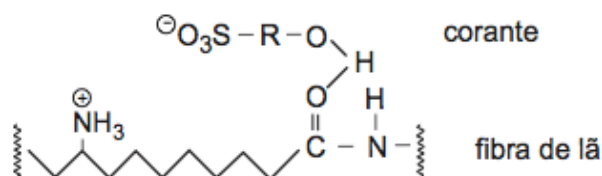
- **Ligações Iônicas:** Resulta da atração entre uma carga positiva e uma carga negativa nos átomos da fibra e do corante. Um exemplo é a atração entre os grupos amino da lã (carga positiva) e os ânions dos corantes ácidos (Equação 23), ou ainda, os grupos carboxílicos (carga negativa) da lã atraindo os corantes básicos (Equação 24):





- **Interações de Hidrogênio:** Ocorrem a partir da interação entre átomos de hidrogênio presentes no corante e pares de elétrons livres de átomos presentes na fibra. A Figura 8 mostra um exemplo característico deste tipo de interação, em que corantes que possuem grupos  $-\text{OH}$  ou  $-\text{NH}_2$  e as fibras contêm grupos carboxila (lã, seda e fibras sintéticas, como o acetato de celulose).

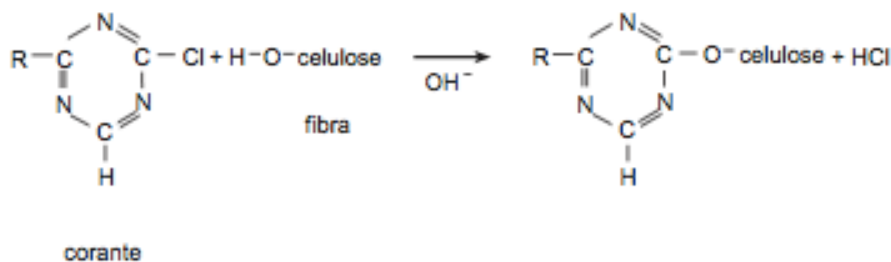
**Figura 8. Interação de hidrogênio entre o corante sulfonado e os grupos carboxila da fibra de lã**



Fonte: GUARATINI E ZANONI, 2000.

- **Interações de Van der Waals:** Representam a atração por aproximação das moléculas do corante e da fibra, de forma que estas fiquem firmemente “ancoradas” por um processo de afinidade, sem formar uma ligação propriamente dita. Como a força de atração é proporcional à área de possível contato, quando a molécula do corante é longa e/ou achatada, esta irá se aproximar o máximo possível da molécula da fibra.
- **Ligações Covalentes:** Ocorrem por meio da formação de uma ligação covalente entre a molécula do corante, que contém um grupo reativo (eletrofílico), e resíduos nucleofílicos da fibra. Um exemplo característico deste tipo de interação é a tintura de fibras de algodão, como mostra a Figura 9.

**Figura 9. Interação covalente entre um corante reativo e grupos hidroxila presentes na celulose da fibra de algodão**



Fonte: GUARATINI E ZANONI, 2000.

Segundo os pesquisadores Banat *et al.* (1996), os corantes têxteis podem ser agrupados em classes de acordo com sua estrutura química (azo, antraquinona, indigóides, etc.) ou de acordo com o método pelo qual ele é fixado à fibra têxtil, sendo divididos em corantes ácidos, reativos, básicos, diretos, azoicos, dentre outros. A definição destas classes é dada a seguir (GUARATINI E ZANONI, 2000):

**DIRETOS:** São compostos solúveis em água, capazes de tingir fibras celulósicas por meio de interações de Van der Waals. Possuem grupos solubilizantes do tipo sulfônico  $-\text{SO}_3\text{Na}$ , e são aplicados normalmente na presença de um eletrólito em solução, o que facilita a aproximação das moléculas de corante à fibra. A grande vantagem desta classe de corantes é o alto grau de exaustão durante a aplicação, o que diminui a concentração do corante nas águas de rejeito.

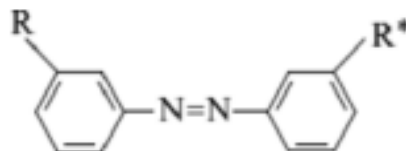
**REATIVOS:** Contém um grupo eletrofilico capaz de formar ligação covalente com fibras celulósicas, fibras protéicas e poliamidas, porém são utilizados em sua grande maioria para o tingimento e estamparia e de fibras celulósicas (por exemplo, o algodão). Possui alta solubilidade em água e, em meio alcalino, essencial para reação com a celulose, o corante perde seu grupo reativo, formando um corante hidrolisado que irá se comportar como um corante direto.

**AZÓICOS:** São compostos coloridos, insolúveis em água, sintetizados diretamente sobre a fibra durante o processo de tingimento por meio da redução de um composto solúvel em água e com alta afinidade por celulose, por um sal de diazônio ( $\text{RN}_2^+$ ), produzindo o corante insolúvel. Corantes azoicos são caracterizados pela presença de uma ou mais ligações do tipo azo ( $-\text{N}=\text{N}-$ ) seguidas de anéis aromáticos (Figura 10), e representam cerca de 50% da produção mundial de corantes. São amplamente utilizados em diferentes tipos de indústrias, sendo a têxtil a maior consumidora (JAIN *et al.*, 2012).



Da clivagem redutiva das ligações azo formam-se aminas aromáticas, subproduto cancerígeno e potencialmente mais tóxico do que a molécula inicial (SLEIMAN *et al.*, 2007).

**Figura 10. Estrutura base de um corante azóico**



**ÁCIDOS:** Este nome é devido à presença de um ou mais grupos sulfônicos ou outros grupos ácidos. Liga-se à fibra por meio de troca iônica envolvendo o par de elétrons livres das fibras protéicas. Geralmente sua estrutura química contém compostos azo, antraquinona, trifenilmetano, azina, xanteno, compostos nitro e nitrosos, o que confere ampla faixa de coloração e grau de fixação.

**BÁSICOS:** Usualmente são hidrocloreídricos ou sais de bases orgânicas. Também chamados de corantes catiônicos, possuem baixa fixação e são empregados principalmente em fibras sintéticas como acrílico, seda e lã.

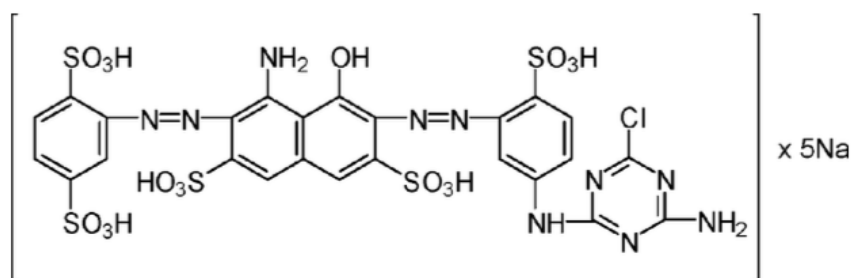
### 2.3.1 CORANTE REATIVO AZUL BF-5G

Os corantes reativos são constantemente estudados em diferentes pesquisas por alguns fatores: são muito utilizados para tingimento de fibras celulósicas; representam em torno de 20 a 30% de todos os corantes utilizados; no processo de tingimento, principalmente do algodão, há geração de efluentes altamente coloridos devido a sua alta solubilidade em água; e baixa eficiência de remoção por tratamentos biológicos convencionais (ALMEIDA, E., 2004).

No Brasil, o corante Reativo Azul BF-5G é fabricado pela Texpal Química. A linha de Corantes Reativos Bi-Funcionais (BF) é composta por um sistema de cromóforos, ligados a dois sistemas reativos: um grupamento vinil sulfona e outro grupamento clorotriazina. Por ter uma dupla possibilidade de reação, aliada a escolha correta do sistema cromóforo mais os grupos solubilizantes incorporados, fazem desta classe de corantes os melhores em reprodutibilidade existentes no mercado para processos de esgotamento (TEXPAL INDÚSTRIA QUÍMICA S/A).

A estrutura molecular do Corante Reativo Azul BF-5G é mostrada na Figura 11. Este possui solubilidade acima de  $100 \text{ g.L}^{-1}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , pH entre 6 e 8, massa molar de  $815 \text{ g.mol}^{-1}$ , apresenta caráter aniônico pois pertence à classe dos corantes reativos monoclorotriazina do tipo azo (presença de grupamentos  $-\text{N}=\text{N}-$  ligados a anéis aromáticos) (TEXPAL, 2005).

**Figura 11. Estrutura química do Corante Reativo Azul BF – 5G.**



Fonte: KOPRIVANAC *et al.*, 2005.

Na literatura, observa-se o estudo deste corante em diversos trabalhos (WEBER E STICKNEY, 1993; BURLICA *et al.*, 2004; KOPRIVANAC *et al.*, 2005; MALIK, 2010; NAGAOKA *et al.*, 2014) por ser muito utilizado principalmente para o tingimento de algodão e por produzir efluentes altamente coloridos devido a sua alta solubilidade e hidrólise.

### 2.3.2 PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM NO MECANISMO DE ADSORÇÃO DE CORANTES

#### 2.3.2.1 PH

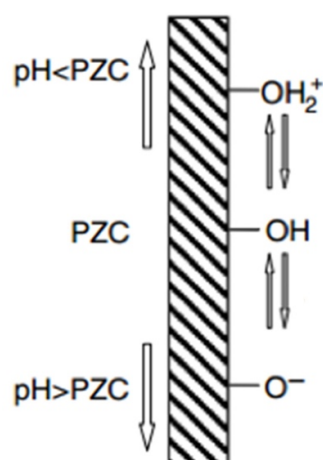
O pH da solução tem um importante papel no processo de adsorção, uma vez que ele é capaz de alterar diretamente a carga superficial do carvão ativado, e consequentemente a intensidade das interações eletrostáticas entre as moléculas do corante e do adsorvente (ÓRFÃO *et al.*, 2006). Por exemplo, na maioria das vezes uma solução com o pH baixo favorecerá a remoção de corantes aniônicos. Isto ocorre devido ao aumento da carga positiva na superfície do carvão ativado, ou seja, haverá atração eletrostática entre a superfície positivamente carregada do adsorvente e o corante aniônico. De maneira

análoga, o mesmo ocorre com altos valores de pH e corantes catiônicos (APPEL *et al.*, 2003).

Sendo assim, surge a necessidade de determinar as propriedades eletroquímicas dos adsorventes, de forma que se possa verificar a tendência de uma superfície se tornar positiva ou negativa em relação ao pH. Verifica-se então o valor do pH quando a carga da superfície do adsorvente é nula, ou seja, quando o balanço entre cargas positivas e negativas é nulo. Este valor de pH é chamado de ponto de carga zero PCZ -  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ . Para valores de pH da solução inferiores ao  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , a carga superficial é positiva e adsorção de ânions é favorecida, e para valores de pH superiores ao  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , a carga superficial é negativa e adsorção de cátions é favorecida (MENÉNDEZ *et al.*, 1995). O método de determinação do PCZ foi descrito por Regalbuto e Robles (2004), e será descrito no próximo capítulo.

A Figura 12 mostra um exemplo de um possível mecanismo de como esta protonação ou desprotonação na superfície do adsorvente ocorre. A superfície do adsorvente contém, por exemplo, grupos hidroxila de superfície que são protonados ou desprotonados de acordo com a acidez da solução em que ele é colocado. O pH em que os grupos hidroxila estão neutros, neste caso, é chamado de ponto de carga zero (PCZ). Em soluções com o pH abaixo do  $\text{pH}_{\text{pcz}}$ , os grupos hidroxila são protonados e se tornam positivamente carregados, favorecendo a adsorção de ânions. Em soluções com o pH acima do  $\text{pH}_{\text{pcz}}$ , os grupos hidroxila são desprotonados e se tornam negativamente carregados, favorecendo a adsorção de cátions (REGABULTO E ROBLES, 2004).

**Figura 12. Ilustração do mecanismo de protonação e desprotonação na superfície de um adsorvente.**



Fonte: Adaptado de Regalbuto e Robles (2004).

Estudos de Morais *et al.* (1999), Órfão *et al.* (2006) e Al-Degs *et al.* (2008) mostram que para se maximizar a adsorção de corantes reativos em carvões ativados, o valor do pH deve ser mais baixo que o valor do  $pH_{PCZ}$ , porém, para uma conclusão mais precisa, outros fatores devem ser analisados, como as características químicas do adsorvato e do adsorvente (MAHMOODI *et al.*, 2011).

### 2.3.2.2 CONCENTRAÇÃO INICIAL

A concentração inicial gera uma força motriz necessária para superar as resistências existentes da transferência de massa entre a fase líquida e a fase sólida. Normalmente é esperado que a eficiência de remoção seja maior conforme ocorre um aumento da concentração inicial da solução (EREN E ACAR, 2005). Pois para baixas concentrações de corante existirão sítios de adsorção desocupados, diferentemente de soluções com altas concentrações, em que há uma ocupação total dos sítios do adsorvente, ou seja, há um aumento da quantidade de corante retirada da solução (BULUT E AYDIN, 2006).

Com o aumento da concentração inicial há uma diminuição do percentual de adsorção, isto é, diminui-se a porcentagem de corante retirada da solução, porém a quantidade real de corante retirada por unidade de massa de adsorvente ( $mg\ g^{-1}$ ) aumenta até atingir o equilíbrio, como mostram os trabalhos de Garg *et al.* (2004) e Gong *et al.* (2005).

Já para experimentos em leito fixo, concentrações mais elevadas podem diminuir o tempo de serviço da coluna e conseqüentemente a eficiência de retenção (ATTIA *et al.*, 2006; SANTHY E SELVAPATHY, 2006), além de interferir no próprio processo de difusão, alterando os coeficientes de transferência de massa (BARROS *et al.*, 2004).

### 2.3.2.3 TEMPERATURA

Mudanças na temperatura afetam o equilíbrio do adsorvente com do adsorvato (WANG E ZHU, 2006). Porém a influência gerada por essas mudanças deve ser estudada para cada caso em particular, pois fatores como pH, solubilidade, tamanho das moléculas do corante, bem como as próprias características texturais e químicas da superfície do adsorvente podem ser influenciados pela temperatura.

Com isso, entretanto, observa-se que alguns efeitos causados por mudanças de temperatura influenciam o processo de adsorção quase sempre da mesma maneira, mas

isso não quer dizer que o efeito sobre a adsorção será positivo ou negativo. Por exemplo, com o aumento da temperatura aumenta-se a taxa de difusão das moléculas do adsorvato através da superfície externa e nos poros internos do adsorvente devido à diminuição da viscosidade da solução (AL-QODAH, 2000), o que é positivo para o processo de adsorção. Da mesma forma, o aumento de temperatura aumenta a solubilidade do corante, o que pode diminuir as interações adsorvente-adsorvato (CHANDRA et al., 2007), prejudicando o processo de adsorção.

Processos de adsorção experimentados em altas temperaturas (PEREIRA et al., 2003; QADA et al., 2006; HAMEED et al., 2007) mostram uma maior quantidade adsorvida de corante, provavelmente porque a mobilidade dos íons formados pela hidrólise do corante é aumentada por temperaturas mais altas, o que facilita o acesso à superfície e aos poros do carvão. Além disso, o aumento da temperatura pode ter promovido um inchaço dos canais do carvão, o que gera como consequência a diminuição das resistências difusionais da molécula de corantes.

Os pesquisadores Tan et al. (2007) mostraram um decréscimo no processo de adsorção do azul de metileno com o aumento da temperatura. Esta diminuição na capacidade de adsorção com o aumento da temperatura foi devido ao aumento do processo de dessorção no mecanismo de sorção. Outra explicação seria pelo enfraquecimento das forças entre os sítios ativos do carvão e as moléculas do corante.

No estudo de adsorção do Corante Reativo BF-5G em casca de soja (HONORIO et al., 2016), a temperatura não influenciou muito o processo de adsorção, mostrando pequenas variações no equilíbrio de adsorção ao se variar a temperatura de 20 a 50 °C. Já no estudo para adsorção em bagaço de laranja (FIORENTIN et al., 2010) deste mesmo corante, a adsorção foi favorecida pelo aumento da temperatura.

#### **2.3.2.4 VAZÃO DE OPERAÇÃO DO LEITO FIXO**

Quando os ensaios são realizados em sistema contínuo, a vazão da coluna apresenta uma influência importante no mecanismo de adsorção. Um estudo realizado por Santhy e Selvapathy (2006) mostrou que a remoção de corantes diminui à medida que a vazão da coluna aumenta, e constatou que quanto maior o valor da vazão mais rápido acontece a saturação do adsorvente no leito, o que diminui a quantidade de efluente tratado. Tal fato pode ser explicado pois, quanto maior a vazão, maior o comprimento da ZTM, o que dificulta o acesso aos sítios de adsorção e diminui o tempo de residência (tempo de contato

entre o corante e o adsorvente). O resultado disso é uma baixa eficiência da coluna (WATSON, 1999).

Por outro lado, o aumento da vazão pode diminuir a resistência difusional do filme que rodeia a partícula do adsorvente, sem alterar a difusão no interior da mesma. Isto nem sempre acontece, pois as resistências difusionais do filme e da partícula não atuam separadamente, e sim em conjunto (McCABE et al., 2001). Com isso, acredita-se que haja uma vazão ótima de trabalho para o sistema adsorvente/adsorvato no qual o tempo de residência seja suficiente para que ocorra a adsorção sem significativas resistências difusionais (KO et al., 2001).

## 2.4 LEGISLAÇÃO APLICADA E CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

O produto final da indústria têxtil está presente no dia a dia das pessoas, e seu consumo é intensamente incentivado, visto que se trata de um setor com forte influência de tendências de moda, o que lhe dá uma característica de efemeridade (ANICET *et al.*, 2011).

Entretanto, do ponto de vista ambiental, o setor é considerado potencialmente poluidor (TENÓRIO, 2006). Os efluentes gerados possuem determinadas características e devem ser tratados conforme procedimentos estabelecidos por normas e leis antes de dispostos no meio ambiente (KUNZ *et al.*, 2002).

Segundo Rezende *et al.* (2009), os efluentes da indústria têxtil caracterizam-se por excesso de coloração, proveniente de corantes que não se fixam no tecido durante o processo de tingimento. Cerca de 100 m<sup>3</sup> de água são consumidos em média para cada tonelada de tecido processado, o que pode gerar uma grande quantidade de matéria orgânica em termos de Demanda Química de Oxigênio (DQO).

Muitas alterações quanto às políticas e regulamentos foram feitas especialmente nas últimas três décadas. Os valores limite dos parâmetros controlados, que foram adequados com o objetivo de proteger o meio ambiente, variam para cada tipo de indústria e diferem de acordo com país. Normalmente, os padrões quantitativos das legislações se estabelecem no setor têxtil para os parâmetros de vazão do efluente, demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), sólidos em suspensão (SS), pH, temperatura e turbidez (SANIN, 1997).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA edita normas (resoluções) que possuem força de lei. A legislação vigente que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes é a Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011, complementando

a Resolução nº 357/2005. Para a definição dos padrões aos quais devem atender os efluentes industriais, a referida norma classifica as atividades geradoras da poluição e, em sua seção II, determina os limites físico-químicos aceitáveis (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2011).

O limite aceitável para descarte de DQO não é relacionado na legislação do CONAMA. Assim, buscou-se na legislação estadual, Resolução 068/2009, que dispõe sobre o Regulamento dos Serviços de Abastecimento de Água e Esgotamento Sanitário da empresa de Saneamento de Goiás S/A – SANEAGO. Esta resolução, no capítulo XIV, art. 106, caracteriza o lançamento de tintas ou corantes na rede coletora de esgoto como sendo irregular, porém, neste trabalho, adotou-se o parâmetro de DQO estabelecido por ela para fins de descarte.

Neste contexto, faz-se necessário uma caracterização da solução de corante antes e depois do processo de adsorção, com a finalidade de identificar se o tratamento aplicado gera um efluente com parâmetros que respeitem a legislação de descarte. Os parâmetros analisados e seus respectivos limites determinados pelo órgão ambiental estão relacionados na Tabela 2.

**Tabela 2. Parâmetros de potabilidade para descarte de efluentes.**

Parâmetro	Valor Máximo Permitido	Legislação
pH	entre 5 e 9	CONAMA 430/2011
Turbidez	até 40 NTU	CONAMA 357/2005
DQO	Até 450 mg/L	SANEAGO 68/2009
Ferro Total*	até 15 mg/L	CONAMA 430/2011

Assim, após o processo de adsorção, há a necessidade de avaliação do efluente para fins de descarte, e também a avaliação da possibilidade de regeneração do adsorvente em ciclos de adsorção/dessorção. Com esses tipos de dados, pode-se fazer um planejamento para a utilização da tecnologia no tratamento de um efluentes têxteis.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 ADSORVENTE E ADSORVATO

Para a realização dos experimentos utilizou-se efluente simulado em diversas concentrações feito com o Corante Reativo Azul BF-5G, o qual é produzido pela Texpal Indústria Química S/A e foi doado gentilmente pela mesma. O corante foi utilizado sem tratamento prévio e as soluções foram feitas utilizando-se água destilada.

Os adsorventes utilizados nos ensaios para a remoção do corante foram dois:

- Carvão ativado de osso de boi, considerado como resíduo, uma vez que não atende às especificações para fins de clarificação de xarope de açúcar, pois seu diâmetro é menor do que o exigido. O carvão utilizado foi doado pela Bonechar Carvão do Brasil Ltda.
- Carvão ativado de osso de boi modificado com nanopartículas de magnetita. Neste trabalho, este adsorvente foi chamado de carvão magnetizado.

A determinação do diâmetro de partícula médio do adsorvente foi feita por peneiramento. Neste trabalho utilizou-se o diâmetro de partícula igual a 0,0765mm.

#### 3.2 MÉTODOS

##### 3.2.1 OBTENÇÃO DA NANOPARTÍCULA DE MAGNETITA

As nanopartículas de magnetita foram obtidas pelo método de co-precipitação. Montou-se um sistema de atmosfera inerte com  $N_2$ , de forma que houvesse passagem do gás durante todo o processo de síntese. Pesou-se 6 g de  $FeSO_4$  e 11,68 g de  $FeCl_3$  e ambas foram dissolvidas em 250 mL de água destilada, previamente desaerada por borbulhamento de nitrogênio. Pesou-se 6,92 g de NaOH e dissolveu-se em 50 mL de água destilada. Em um balão de destilação de 3 bocas, misturou-se as duas soluções dos sais de ferro por 2 minutos com o auxílio de um agitador mecânico. Sob agitação constante, adicionou-se rapidamente a solução de NaOH. A agitação foi mantida durante 40 minutos e então adicionou-se 5 mL de hidróxido de tetraetilamônio para formar cargas superficiais sobre o material, e evitar desta forma a agregação das nanopartículas. Após a retirada do sistema da agitação, as nanopartículas formadas foram separadas magneticamente do meio aquoso



e lavadas 3 vezes com álcool etílico. Em seguida, foram colocadas em um dessecador para sua total secagem.

### **3.2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES**

#### **3.2.2.1 ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE N<sub>2</sub>**

O equipamento utilizado para a análise de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> foi o Micromeritics, modelo ASAP 2020, e esta foi feita na Central Analítica, no Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás. A amostra de carvão foi pré-tratada a 130 °C durante 24 horas para eliminação de moléculas de água aderidas na superfície do carvão. Em seguida, pesou-se 0,200g do carvão e a amostra foi submetida a uma corrente de N<sub>2</sub>, de forma que se realizassem as medições de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> na temperatura do nitrogênio líquido, 77 K.

#### **3.2.2.2 PONTO DE CARGA ZERO (PH<sub>PCZ</sub>)**

De acordo com Regalbut e Robbs (2004), o ponto de carga zero, conhecido como “experimento dos 11 pontos”, é definido como o pH em que a superfície do adsorvente tem carga neutra. A metodologia consistiu em se misturar 0,20 g do carvão em 20 mL de água, ajustando os pH's em 11 diferentes valores iniciais (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12). Após 24h de equilíbrio a 25°C, o pH foi medido com auxílio de um pHmetro. Os pH's iniciais foram ajustados com soluções 0,1 mol L<sup>-1</sup> de HCl e NaOH. Observou-se o gráfico de pH final versus pH inicial, e o pH<sub>PCZ</sub> corresponde à faixa na qual o pH final se mantém constante independentemente do pH inicial, ou seja, a superfície do adsorvente comporta-se como tampão.

#### **3.2.2.3 MÉTODO DE BOEHM**

O Método de Boehm (BOEHM, 2002) foi utilizado para determinar as concentrações relativas dos diferentes grupos básicos da superfície do carvão ativado usado nos ensaios de adsorção. Realizou-se o experimento em atmosfera de nitrogênio para evitar a contaminação pelo CO<sub>2</sub> do ar (GUILARDUCI *et al.*, 2006), o qual poderia modificar os

resultados. As soluções utilizadas no ensaio foram preparadas e padronizadas e, em seguida, realizou-se o experimento de adsorção em batelada da seguinte maneira: adicionou-se 1,0 g de carvão em um tubo de ensaio e acrescentou-se 20 mL de solução padrão de HCl 0,1 eq.L<sup>-1</sup>. O tubo foi fechado e lacrado com rolha de silicone. Dentro do tubo foi montado um sistema que consiste em uma mangueira ligada a um cilindro de N<sub>2</sub>, com uma agulha na ponta, de forma a manter a atmosfera inerte. Após a injeção de N<sub>2</sub> no interior do tubo, agitou-se este sistema em banho termostatizado a 25°C por um período de 48 horas. Logo após este tempo, filtrou-se a solução e uma alíquota de 10 mL foi separada do filtrado. Titulou-se esta alíquota com solução padrão de NaOH 0,1 eq.L<sup>-1</sup> com fenolftaleína como indicador. O branco desse experimento foi feito a partir de 10mL da solução padrão de HCl sem adição do carvão. Tanto o ensaio com o branco como o ensaio com a amostra foram feitos em duplicata. A concentração de grupos básicos presentes nos carvões ativados ( $C_{meq}$ ) foi calculada pela Equação 27:

$$C_{meq} = \frac{V_t \cdot N_b \cdot (V_b - V_{am})}{V_{al}} \quad (27)$$

sendo que  $V_b$  e  $V_{am}$  são os volumes da solução padrão de NaOH gastos nas titulações do branco e da amostra, respectivamente (mL),  $V_t$  é o volume da solução de HCl utilizado no experimento (mL),  $V_{al}$  é o volume da alíquota do filtrado (mL) e  $N_b$  é a concentração da solução de NaOH (eq.L<sup>-1</sup>).

#### 3.2.2.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO – FTIR

As análises foram feitas no Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação – CRTI. O equipamento utilizado foi um Bruker Vertex 70. O carvão ativado foi seco em estufa a 100°C por um período de 8 horas. A fim de se obter uma fina pastilha com a amostra, esta foi triturada, misturada e prensada com KBr (brometo de potássio), em uma proporção de 0,5% de carvão. Variou-se o espectro de leitura na faixa de 400-4000 cm<sup>-1</sup>, com incrementos de 4 cm<sup>-1</sup>, sendo cada espectro o resultado da média de 64 medidas.

#### 3.2.2.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

O uso da técnica de DRX permite uma caracterização quanto à cristalinidade do material. A análise foi realizada no Laboratório da Central Analítica do Instituto de

Química da Universidade Federal de Goiás. As amostras foram secas em estufa de secagem com renovação e circulação de ar, armazenada e posteriormente analisada por um Difratorômetro de Raios – X da marca Shimadzu modelo DRX-6000. Foi utilizado o método de pó, com radiação  $K\alpha$  do Cobre, com comprimento de onda  $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$ . As medidas foram feitas no intervalo de  $20$  a  $80^\circ$ , sob corrente de  $30\text{mA}$  e tensão de  $40\text{kV}$ .

O tamanho das nanopartículas pode ser estimado pelo difratograma obtido por meio da equação de Scherrer:

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (28)$$

em que  $d$  é o diâmetro médio da partícula,  $k$  é a constante de Debye-Scherrer,  $\lambda$  é o comprimento de onda,  $\beta$  é a largura a meia altura (FWHM) do pico de reflexão mais intenso e  $\theta$  é o ângulo de Bragg (CULLITY, 1978).

### 3.2.2.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Para a realização desta análise, o carvão ativado de osso de boi foi metalizado com ouro pelo aparelho Shimadzu IC – Metalizador e em seguida as imagens foram obtidas por meio do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), Jeol, JSM – 6610, equipado com EDS, Thermo Scientific NSS Spectral Imaging, pertencente ao Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução – LabMic do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás.

### 3.2.2.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

A análise foi feita no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução – LabMic. O equipamento utilizado foi um Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET), Jeol, JEM-2100, equipado com EDS, Thermo Scientific. A amostra de nanopartícula de magnetita foi macerada, suspensa em água, e após a passagem no ultrassom, a suspensão foi depositada em uma tela de cobre coberta por carbono para a obtenção das imagens.

### **3.2.2.8 CURVAS DE MAGNETIZAÇÃO**

A curva de magnetização da nanopartícula de magnetita foi obtida a partir de um Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM) – Modelo ADE Magnetics EV9, pertencente ao Laboratório de Magnetometria e Magnetotransporte do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás por meio do software EasyVSM 9.05. A amostra foi macerada, pesada e colocada no centro dos eletroímãs com o auxílio do suporte.

### **3.2.3 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE**

Para se realizar a caracterização do efluente antes e depois do processo de adsorção, com o objetivo de se determinar a eficiência do processo e a possibilidade de descarte de acordo com a legislação vigente, preparou-se uma solução de  $150 \text{ mg.L}^{-1}$  de corante. Mediu-se 100 mL da solução em 2 erlenmeyers e adicionou-se 0,50 gramas dos adsorventes, um tipo em cada erlenmeyer. No primeiro adicionou-se o carvão puro, e no segundo, o carvão magnetizado. Os erlenmeyers foram colocados em agitação de 80 rpm à temperatura de  $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Após 24 horas, retirou-se os erlenmeyers da agitação, a solução foi filtrada. O experimento foi feito em triplicata. A partir das soluções filtradas e da solução inicial, determinou-se os parâmetros de cor, turbidez, DQO, pH e ferro total, este último apenas para as amostras em que se utilizou o adsorvente com a magnetita, a fim de identificar se há ferro residual proveniente do adsorvente.

#### **3.2.3.1 TURBIDEZ**

As análises de turbidez foram realizadas em triplicata com um equipamento turbidímetro Orion AQ3010 da Thermo Scientific, e o método utilizado foi o 2130B do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22ª Edição, 2012.

#### **3.2.3.2 DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO**

A análise de DQO foi feita de acordo com método 5220 C do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22ª Edição, 2012. Este método consiste em realizar a digestão da amostra a quente (bloco digestor) e a partir da adição de um agente oxidante ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) em excesso, em meio de ácido sulfúrico, catalisado por íons prata, como

mostra a equação 29. Por convenção, a quantidade de Cromo III que se forma é equivalente à quantidade de dicromato reduzido.



Nos tubos apropriados, mediu-se 2,5 mL da amostra, 3,5 mL da chamada solução catalisadora (Sulfato de Prata em Ácido Sulfúrico) e 1,5 mL da solução digestora (Dicromato de Potássio, Ácido Sulfúrico e Sulfato de Mercúrio) e 3,5 mL da solução digestora. Os tubos foram colocados em bloco digestor, após o aquecimento, pelo período de 2 horas na temperatura de 150 °C. Após a digestão e resfriamento, foi realizada a leitura da absorbância em 600 nm.

### 3.2.3.3 PH

As análises de pH foram feitas em triplicata com um equipamento pHmetro Digimed DM-23, pelo método 4500H<sup>+</sup>B do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22<sup>a</sup> Edição, 2012. O equipamento foi ajustado com soluções tampão de 4,01 e 6,86.

### 3.2.3.4 FERRO TOTAL

A análise de ferro foi feita apenas nas amostras em que se utilizou a nanopartícula de magnetita misturada ao carvão como adsorvente, com o objetivo de identificar se há ferro residual nas amostras, mesmo após a filtração. O método utilizado foi o 3500 Fe B do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22<sup>a</sup> Edição, 2012. Após a agitação da amostra, mediu-se 50 mL desta com uma proveta e o volume foi transferido para um erlenmeyer. Para o branco, mediu-se 50 mL de água destilada. Acrescentou-se 2 mL de ácido clorídrico concentrado e 1 mL de solução de hidroxilamina no branco e na amostra. Em seguida, os erlenmeyers foram colocados na chapa e a amostra concentrada até 15 a 20 mL. Os erlenmeyers foram retirados da chapa. Após atingirem a temperatura ambiente, acrescentou-se 10 mL de solução tampão de acetato de amônio nos frascos e em seguida adicionou-se 4 mL de solução de fenantrolina. As amostras foram avolumadas para 50 mL com água destilada. Após 10 minutos, realizou-se a leitura num espectrofotômetro DR 890 HACH no comprimento de onda de 510 nm. A análise foi feita em triplicata.

### **3.2.3.5 CONCENTRAÇÃO**

A determinação da concentração das soluções de corante neste trabalho foi feita por espectroscopia UV/Vis, utilizando-se um equipamento FEMTO 600S. O primeiro passo foi a determinação do comprimento de onda no qual o composto adsorve o máximo de radiação. Fez-se então uma varredura ao longo da faixa espectral de interesse, e o valor máximo de adsorção encontrado foi de 600 nm, o qual concorda com o valor reportado na literatura para o corante em questão (KOPRIVANAC *et al.*, 2005).

Após a determinação do comprimento de onda ótimo, fez-se uma curva de calibração utilizando-se soluções com concentrações conhecidas, de 0 a 10 ppm, no comprimento de onda de 600 nm. Pela lei de Beer, é possível fazer uma correlação entre a absorvância e a concentração do corante nas amostras analisadas.

## **3.3 ENSAIOS EM BATELADA**

### **3.3.1 CINÉTICA DE ADSORÇÃO**

Com o objetivo de obter as curvas cinéticas, os ensaios foram feitos em triplicata, com solução de corante de concentração inicial de 150 mg.L<sup>-1</sup>. Colocou-se 50 mL da solução em erlenmeyers com 0,25 g carvão em agitação de 80 rpm e temperatura de 30°C. Cada erlenmeyer foi retirado em intervalos de tempo pré-determinados, por um período total de 24 horas. As amostras foram filtradas em papel filtro quantitativo e a concentração final foi determinada.

### **3.3.2 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO EM SISTEMA BATELADA**

Para se obter as isotermas, realizou-se experimentos em triplicata, em 3 temperaturas diferentes (30, 40 e 50 °C), com concentrações de 140 a 6000 mg.L<sup>-1</sup>. Para os experimentos, colocou-se 50 mL das soluções de corante em erlenmeyers e adicionou-se 0,25 g do carvão. Os erlenmeyers foram colocados em agitação de 80 rpm com controle de temperatura, durante o tempo de equilíbrio atingido na cinética. Em seguida, as amostras foram filtradas em papel filtro quantitativo e as concentrações finais foram determinadas pela leitura da absorvância no comprimento de onda de 600 nm.

### 3.3.3 ESTUDO TERMODINÂMICO

Os valores das propriedades termodinâmicas  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  e  $\Delta G^\circ$  foram calculados a partir das isotermas de adsorção do corante ( $q_e$  versus  $C_e$ ), em que se é possível calcular a constante de equilíbrio termodinâmico  $K_0$  por meio da construção de um gráfico de  $\ln(q_e/C_e)$  versus  $q_e$ , extrapolando-se para  $q_e=0$ . Com os valores de  $K_d$  para cada temperatura construiu-se um gráfico de  $\ln K_d$  versus  $1/T$  e calculou-se a entropia e a entalpia pela Equação 11. A energia livre de Gibbs foi calculada pela Equação 12.

### 3.3.4 OTIMIZAÇÃO DA PROPORÇÃO NANOPARTÍCULA/CARVÃO

Fez-se um estudo para se obter a proporção ótima da mistura nanopartícula de magnetita e carvão ativado. As proporções determinadas para o teste estão relacionadas na Tabela 3.

A mistura dos dois adsorventes foi feita em tolueno com o auxílio de um Turrax, pelo período de 10 minutos. Em seguida, o tolueno foi evaporado por rotaevaporação e a mistura lavada com álcool e levada para um dessecador para total secagem.

Realizou-se um ensaio em duplicata para determinação da proporção ótima para o processo de adsorção. Fez-se uma solução de  $220 \text{ mg.L}^{-1}$  de corante, mediu-se 50 mL em erlenmeyers e adicionou-se 0,25 g das proporções, cada uma em um erlenmeyer diferente. Mediu-se as concentrações finais e determinou-se a proporção com o maior  $q_{eq}$ .

**Tabela 3. Relação da proporção de nanopartícula de magnetita e carvão ativado.**

Proporção (%)		Massa (g)		Massa Total (g)
Nanopartícula	Carvão	Nanopartícula	Carvão	
0,00	100,00	0,00	0,500	
20,00	80,00	0,100	0,400	
25,00	75,00	0,125	0,375	
33,33	66,67	0,167	0,334	0,500
50,00	50,00	0,250	0,250	
66,67	33,33	0,334	0,167	
100,00	0,00	0,500	0,000	

### 3.3.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DA MISTURA NANOPARTÍCULA E CARVÃO

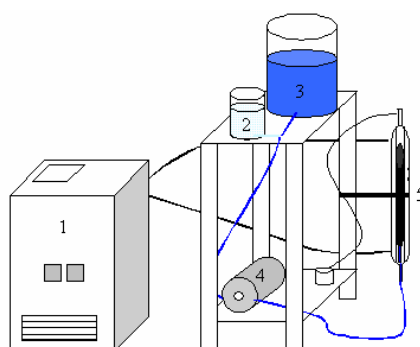
Para obter-se as isotermas com a mistura da nanopartícula de magnetita e carvão realizou-se experimentos em triplicata, nas mesmas temperaturas utilizadas apenas com o carvão puro como adsorvente (30, 40 e 50 °C), com concentrações também de 140 a 6000 mg.L<sup>-1</sup>. Os experimentos foram realizados da mesma maneira, durante 24 horas. No final, as amostras foram filtradas em papel de filtro quantitativo e as concentrações finais foram determinadas.

## 3.4 ENSAIOS EM COLUNA COM LEITO FIXO

### 3.4.1 UNIDADE DE ADSORÇÃO

Para os ensaios em coluna com leito fixo, utilizou-se um módulo que consiste em dois reservatórios para soluções de corante (alimentação) e um para água destilada, usada na lavagem do leito e das mangueiras, e no ajuste de vazão. Há também duas bombas peristálticas (Cole-Parmer) que alimentam os leitos cujo diâmetro interno é de 0,9 cm e comprimento de 30 cm, além de um banho termostático (Solab) que alimenta as camisas das colunas, mantendo a temperatura constante. O esquema da unidade de adsorção é mostrado na Figura 13.

**Figura 13. Esquema da unidade de adsorção**



1) banho termostático; 2) tanque de água destilada; 3) tanque de solução de corante; 4) bomba peristáltica; 5) coluna de adsorção. (LAMBRECHT, 2007)



### 3.4.2 OTIMIZAÇÃO DA VAZÃO

Montou-se o leito de forma que um terço da coluna fosse preenchida com esferas de vidro de diâmetro aproximado de 3,94 mm. Isto é feito para sustento do leito e para criar uma zona de normalização do fluxo em sua entrada. Logo após, colocou-se um pequeno pedaço de algodão em cima das esferas, com o objetivo de impedir que o carvão se misturasse com elas. Adicionou-se 1 g de carvão por cima do algodão, o qual foi coberto com outro pedaço de algodão, e completou-se a coluna com esferas de vidro. A altura do carvão na coluna foi de 2,5 cm e a temperatura do banho foi ajustada em 30°C. Ajustou-se a vazão em 2, 4, 6, 8, 10 e 12 mL min<sup>-1</sup> em fluxo ascendente com concentração da solução de corante igual a 55 mg L<sup>-1</sup>. O objetivo deste estudo foi avaliar o efeito da vazão nas curvas de ruptura do corante em solução.

### 3.4.3 ISOTERMA DINÂMICA

Para a obtenção dos dados de equilíbrio do corante, também foram realizados ensaios em coluna de leito fixo. O leito foi montado da mesma forma que no ajuste de vazão. As curvas de ruptura experimentais foram obtidas com concentrações de alimentação de 20 a 150 mg.L<sup>-1</sup> e a vazão ótima encontrada para o corante em questão foi utilizada.

As curvas de ruptura foram obtidas até a completa saturação do leito, e a quantidade de corante removido ao longo da coluna de leito fixo pelo carvão ativado foi calculada a partir destas curvas obtidas experimentalmente, utilizando a Equação 8.

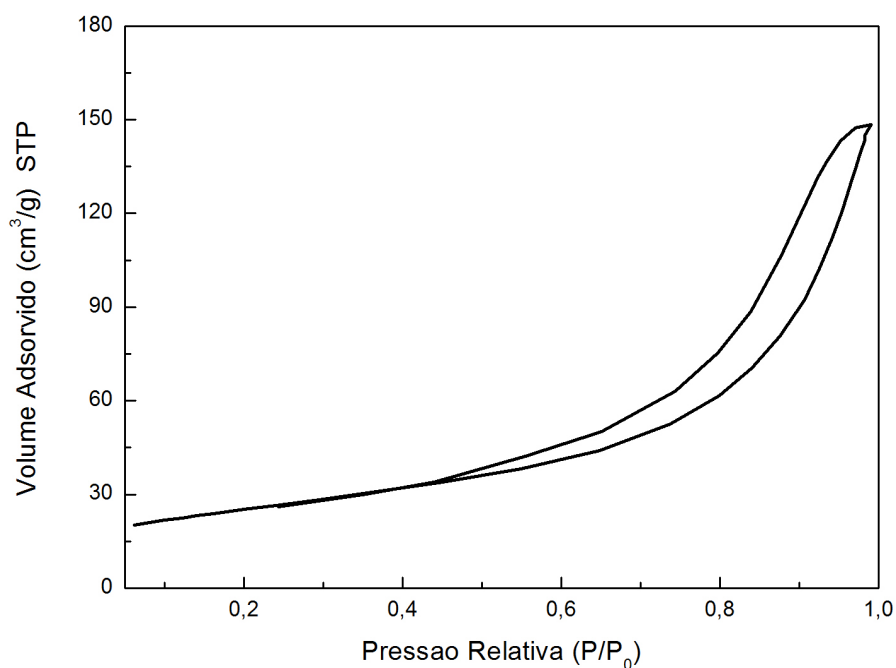
## 4 RESULTADOS

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES

#### 4.1.1 ADSORÇÃO E DESSORÇÃO N<sub>2</sub>

Por meio das isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>, pôde-se caracterizar o adsorvente utilizado nos experimentos de adsorção. Observando-se a isoterma mostrada na Figura 14, percebe-se que a isoterma é do tipo V, característica de materiais do tipo mesoporosos, com ciclo de histerese presente, indicativo de irreversibilidade (BRUNAUER *et al.*, 1939). Os parâmetros obtidos foram a área específica, o volume total dos poros, o volume de microporos e o diâmetro médio dos poros, e estes estão relacionadas na Tabela 4.

**Figura 14.** Isoterma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> para o carvão de osso de boi



**Tabela 4. Parâmetros obtidos a partir da adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> do carvão de osso de boi**

Área Superficial (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Diâmetro Médio (nm)	Volume Total de Poros (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	Volume de Microporos (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	Tipo de Carvão
123,2	9,95	0,22	0,005	Mesoporoso

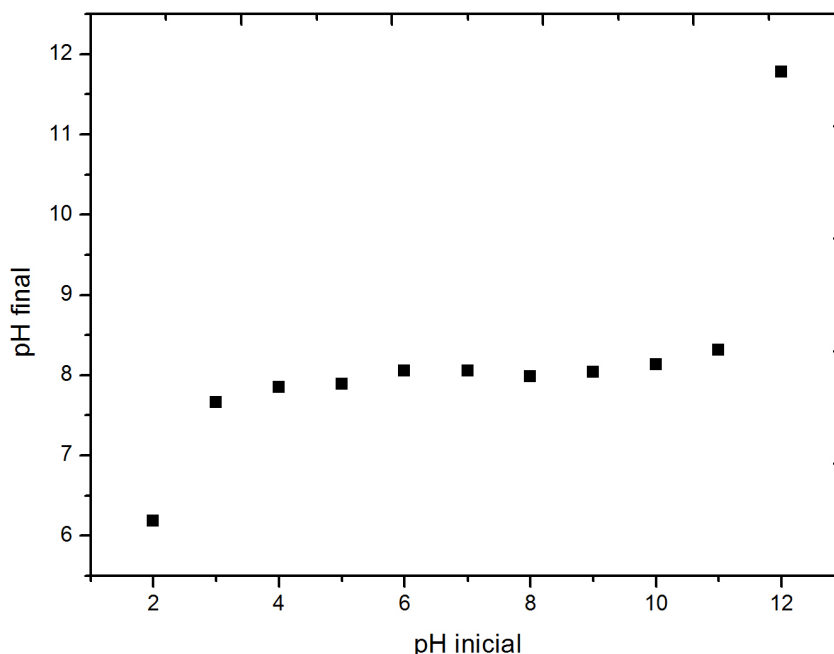
Pela definição da IUPAC (FITZER *et al.*, 1995), o carvão estudado apresenta poros do tipo mesoporos, pois seu diâmetro está entre 2 e 20 nm. Sua área específica foi de 123,2 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, área esta relativamente pequena. Este fato pode ser relacionado com o diâmetro médio dos poros deste carvão, pois há uma relação direta entre o diâmetro de poros e a área específica de um material, isto é, quanto maior o diâmetro de poros, menor será a área específica.

#### 4.1.2 PONTO DE CARGA ZERO E MÉTODO DE BOEHM

O resultado da determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ) do carvão de osso de boi está representado na Figura 15. Observou-se um valor alcalino do pH<sub>PCZ</sub> de 8,04.

O corante Azul Reativo BF-5G contém grupos sulfonatos (-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) e, portanto, é aniônico em solução aquosa. Os pesquisadores Al-Degs *et al.* (2008) verificaram que para o aumento da remoção de corantes ânionicos, o pH da solução deve ser mantido abaixo do PCZ do adsorvente, pois ocorrerá protonação na superfície do adsorvente, favorecendo a adsorção de ânions. De maneira análoga, valores de pH da solução quando acima do valor de PCZ, a carga superficial do adsorvente fica relativamente negativa, o que favorece a adsorção de cátions (APPEL *et al.*, 2003).

Verificou-se que o pH da solução de corante variou entre 5,6 e 6,1, ou seja, valores menores do que o pH<sub>PCZ</sub> do carvão estudado. Desta forma, acredita-se que a adsorção ocorra pela atração de grupos aniônicos do corante em relação à carga superficial positiva do carvão, o que promove um resultado efetivo no processo de adsorção (SENTHILKUMAAR *et al.*, 2006).

**Figura 15. Determinação do ponto de carga zero do carvão ativado**

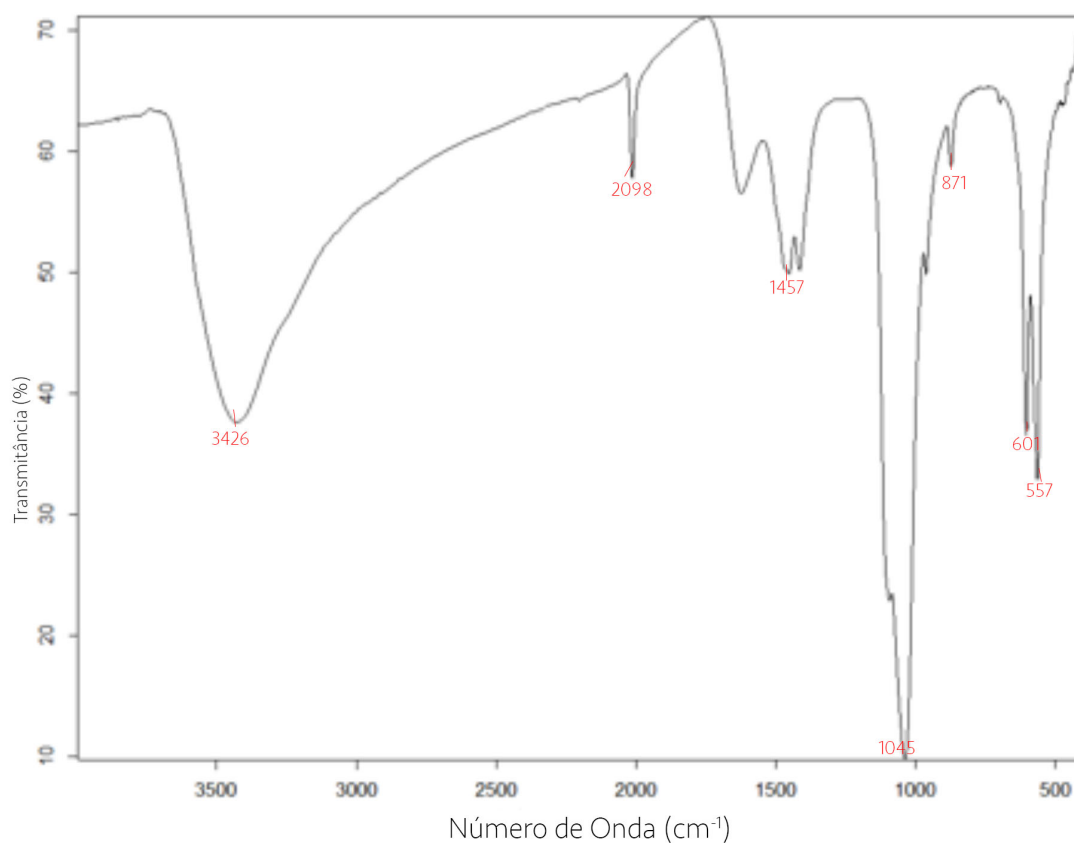
Os grupos básicos presentes na superfície do carvão ativado de osso de boi foram quantificados pelo Método de Boehm. O valor encontrado foi de  $1,4 \text{ meq.g}^{-1}$ . A maior parte dos grupos funcionais presentes na superfície dos carvões ativados é composta por ligações C-H e C=C, o que caracteriza esta superfície como sendo de baixa polaridade (SCHUBERT E PEACE, 1956). Porém, no caso do carvão de osso de boi, a quantidade de grupos básicos é relativamente alta quando comparada a outros carvões, como o carvão ativado de casca de coco-da-baía, por exemplo (GUIMARÃES, 2006; CAMBUIM, 2009). De Lima *et al.* (2014) estudaram a adsorção de metais em diversos tipos de carvão ativado (babaçu, dendê, madeira de pinho, madeira de eucalipto, caroço de pêsego, bambu e maçaranduba), e para todos estes, a quantidade de grupos básicos foi menor do que para o carvão de osso de boi. Isto pode ser explicado pelo fato de a composição do carvão de osso de boi ser majoritariamente hidroxiapatita (WILSON, 2002).

#### 4.1.3 INFRAVERMELHO

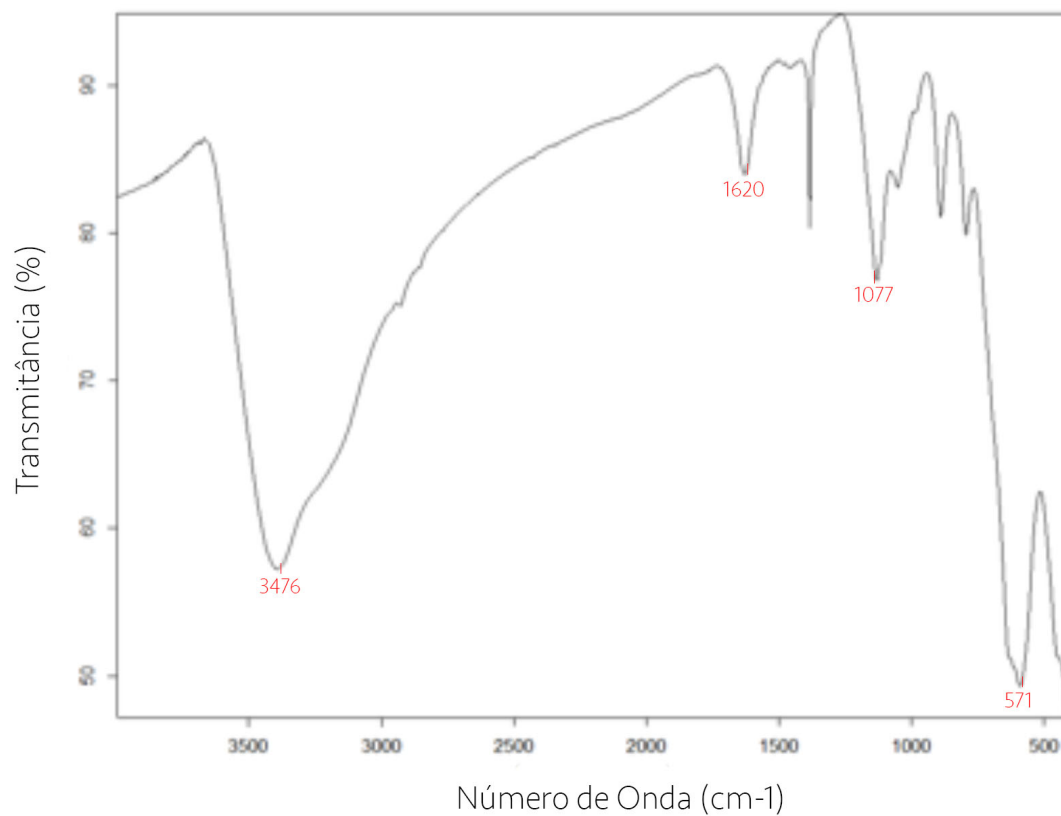
Os espectros de Infravermelho do carvão puro, da magnetita e da mistura do carvão com a magnetita estão representados na Figura 16, 17 e 18, respectivamente.

Ao analisar o espectro de infravermelho do carvão ativado de osso de boi, observa-se bandas de vibrações na região de 500 a 750  $\text{cm}^{-1}$ , características da associação do grupo hidroxila com o fosfato (FRAMER, 1974; NAKAMOTO, 1977), o que confirma a presença de hidroxiapatita como fase majoritária no carvão de osso de boi. A banda em 1457  $\text{cm}^{-1}$  é referente ao grupo carbonato, devido a ligação estrutural entre o Ca e  $\text{CO}_3$ , o que caracteriza a presença do mineral calcita. Observa-se a presença de grupos hidroxila –OH sob a forma de grupos carboxílicos caracterizados por uma banda larga em torno de 3426  $\text{cm}^{-1}$ , além da banda em 1045  $\text{cm}^{-1}$ , que caracteriza a presença de ligações C–O. A presença de um estiramento C≡C em 2098  $\text{cm}^{-1}$  também é identificada.

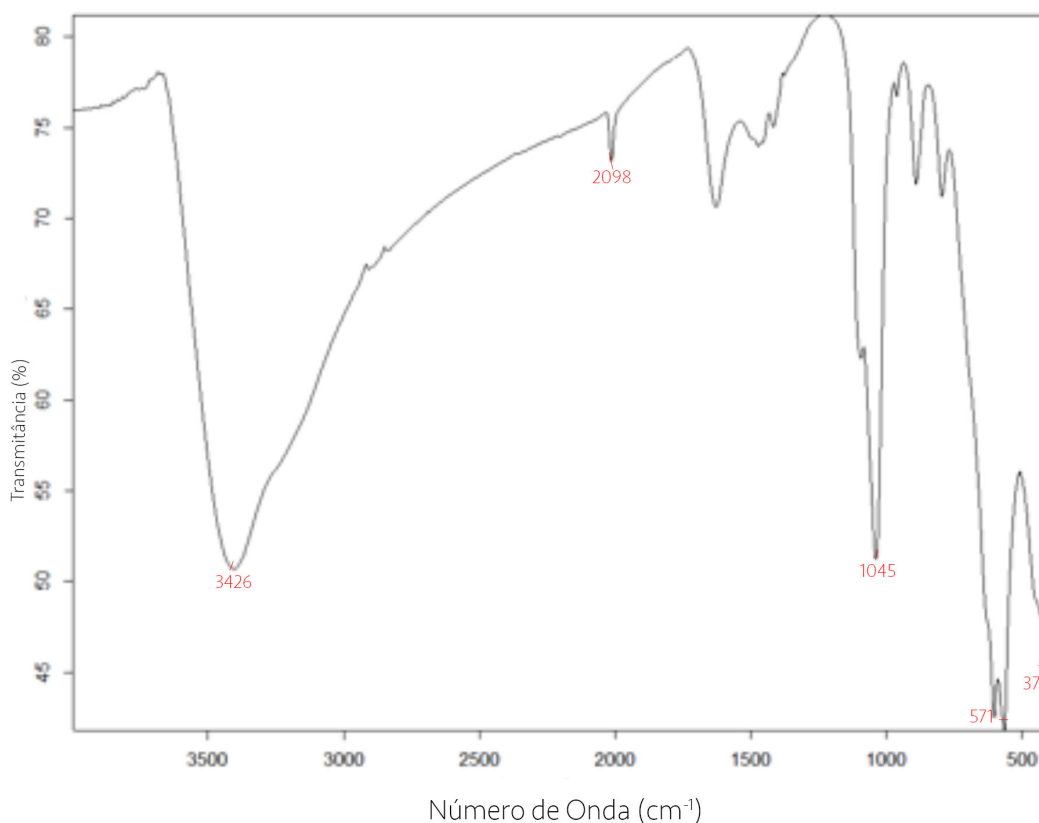
**Figura 16. Espectro de Infravermelho do carvão de osso de boi**



No espectro de infravermelho das nanopartículas de magnetita, observa-se a banda de vibração da ligação de Fe–O em 571  $\text{cm}^{-1}$  e 375  $\text{cm}^{-1}$ , em concordância com a literatura (MAITY *et al.*, 2010). As bandas em 3476  $\text{cm}^{-1}$  e 1620  $\text{cm}^{-1}$  são devido ao estiramento O–H e grupos –OH de superfície, atribuídos às vibrações de moléculas de água livres ou adsorvidas (MOHAPATRA *et al.*, 2007).

**Figura 17. Espectro de Infravermelho amostra de nanopartícula de magnetita**

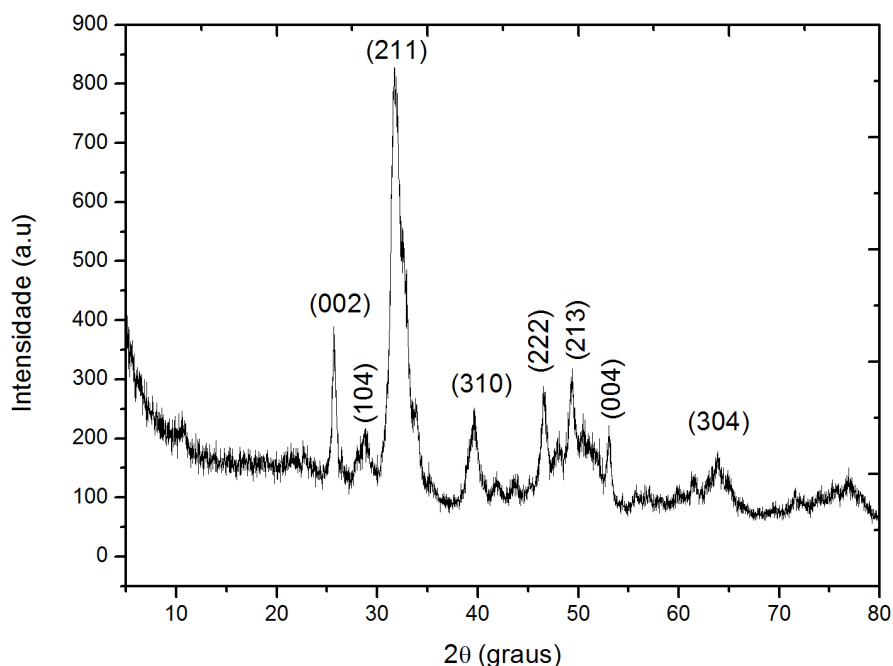
Já no espectro da mistura da magnetita com o carvão ativado de osso de boi, observa-se os picos característicos dos dois componentes.

**Figura 18. Espectro de Infravermelho da amostra da mistura de carvão e magnetita**

#### 4.1.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

##### 4.1.4.1 CARVÃO

O perfil do difratograma mostrado na Figura 19 mostra que o material analisado apresenta estrutura cristalina, pois houve uma interferência construtiva devido a difração de raios – x. Este resultado se mostra coerente com a origem do material, pois como já era esperado, a presença de hidroxiapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH}_2)$ ), que possui estrutura cristalina, é fortemente identificada pelos picos característicos atribuídos aos planos (002), (211), (310), (222), (213), (004) e (304) (TANG *et al.*, 2010). Observa-se também presença de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) em menores quantidades, confirmada pela presença característica do pico atribuído ao plano (104) (RIBEIRO, 2011).

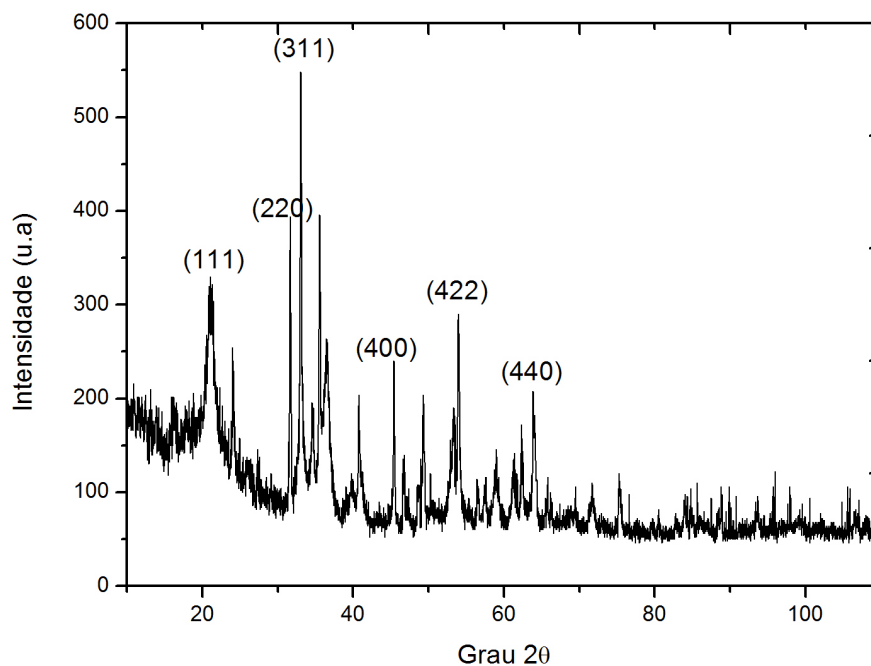
**Figura 19. Difratoograma do carvão ativado de osso de boi**

Esses resultados confirmam que o carvão de osso bovino é um adsorvente misto, composto majoritariamente de fosfato de cálcio e carbono amorfo. O fosfato de cálcio está na forma de hidroxiapatita, enquanto frações de carbono presentes na estrutura do carvão se devem se encontrar distribuídas por toda estrutura do composto (CASTILLO et al., 2014).

#### 4.1.4.2 MAGNETITA

O difratograma para as nanopartículas de magnetita sintetizadas é mostrado na Figura 20. Pode-se observar a presença de seis picos característicos, que são 21,2°, 30,1°, 32,3°, 43,2°, 54,1° e 62,6°, os quais são atribuídos aos planos (111), (220), (311), (400), (422) e (440), respectivamente. Os dados obtidos são consistentes com os padrões JCPDS (International Centre for Diffraction Data) da magnetita (código de referência nº 190629) (EL GHANDOUR *et al.*, 2012).



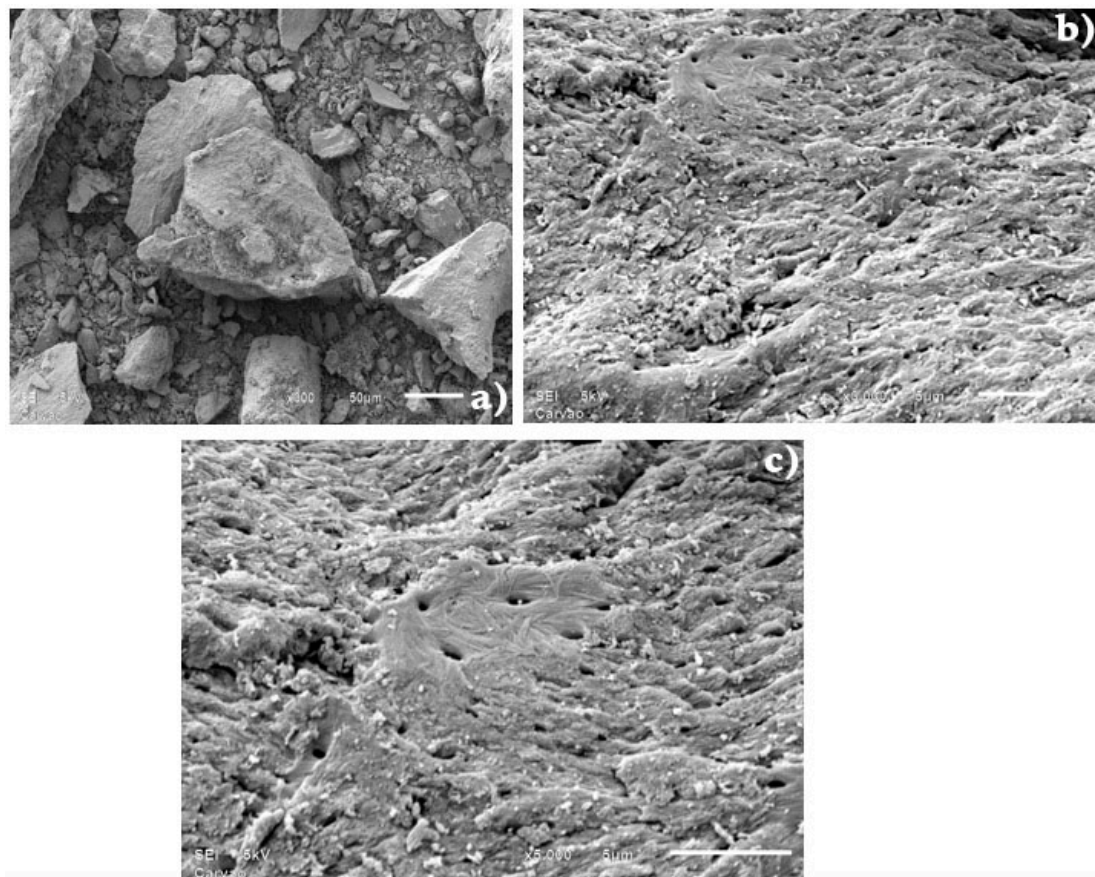
**Figura 20. Difratoograma da amostra de nanopartícula de magnetita**

O tamanho das partículas foi obtido por meio da equação de Scherrer (Equação 28) assumindo partículas esféricas. O FWHM foi obtido pelo software OriginPro 8®. Desta forma, o diâmetro médio obtido foi de 18,7 nm.

#### 4.1.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As micrografias obtidas na análise de Microscopia Eletrônica de Varredura do carvão ativado de osso de boi são mostradas na Figura 21 – a, b, e c. É possível observar que o carvão de osso de boi apresenta uma estrutura mesoporosa superficial irregular, desorganizada e sem poros muito bem definidos.

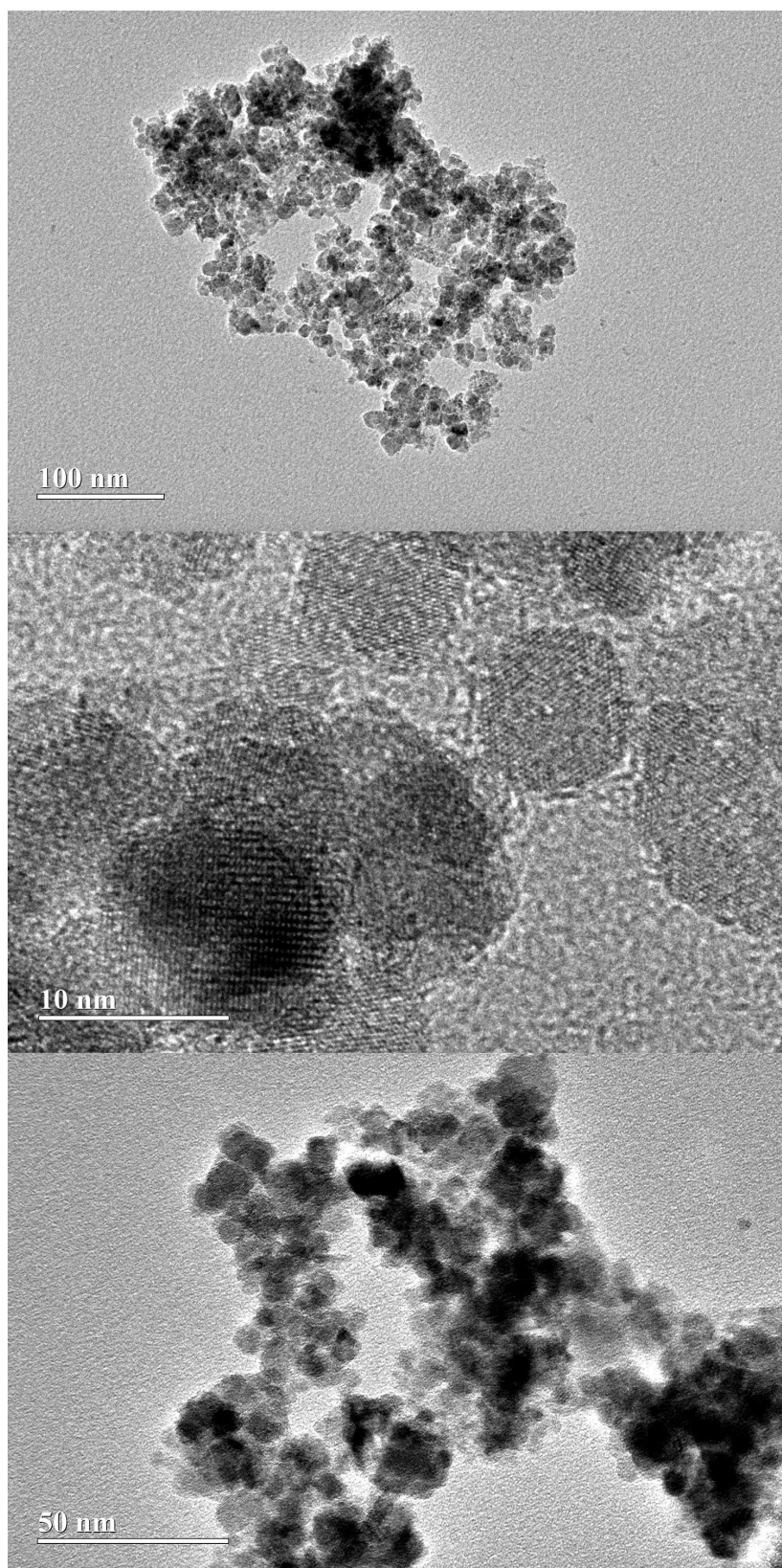
**Figura 21. Micrografia do carvão ativado de osso de boi: a) Com magnificação de 300 vezes; b) Com magnificação de 3000 vezes; c) Com magnificação de 5000 vezes.**



#### 4.1.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

Realizou-se a análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão com o propósito de avaliar a distribuição morfológica e o tamanho das nanopartículas da magnetita sintetizada. As micrografias obtidas na análise, ilustradas na Figura 22, mostram partículas distribuídas com formas e tamanhos regulares. Um tamanho médio de partícula de aproximadamente 10 nm foi encontrado.

Figura 22. Micrografias obtidas por MET da amostra de nanopartícula de magnetita.



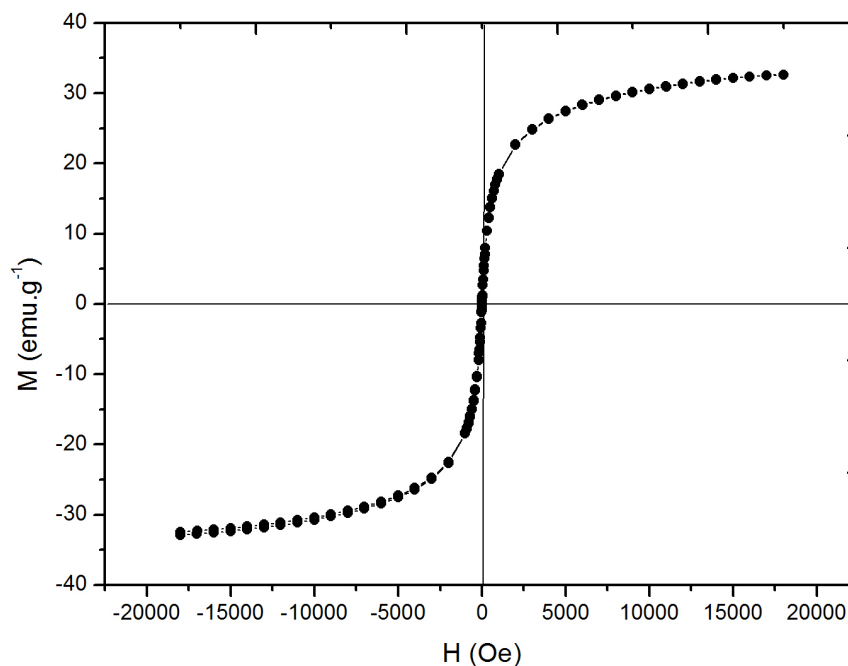
#### 4.1.7 CURVA DE MAGNETIZAÇÃO

As nanopartículas de magnetita obtidas se apresentaram como um pó fino, de cor preta e que respondem a um campo magnético externo (ímã), como mostra a Figura 23. A curva de magnetização da magnetita é mostrada na Figura 24. Como pode ser observado, não houve formação de histerese na curva e, à temperatura ambiente, esta se mostrou totalmente reversível, além de não apresentar coercitividade e magnetismo remanescente, o que indica superparamagnetismo. A partir do gráfico de  $M$  vs.  $1/H$ , calculou-se a saturação de magnetização ( $M_s$ ) da magnetita sintetizada pelo valor do coeficiente linear. O valor encontrado foi de 35,09 emu/g. Estudos mostram valores mais altos para a saturação de magnetização da magnetita, porém é descrito na literatura que o valor de saturação diminui junto com o tamanho da partícula. Levando-se em conta o resultado da análise de MET que mostra partículas com diâmetro médio de 10 nm, é aceitável um valor de saturação bem abaixo de nanopartículas com diâmetro acima de 30 nm, como é visto em alguns trabalhos.

**Figura 23. Resposta magnética das nanopartículas de magnetita em meio aquoso.**



**Figura 24. Curva de magnetização da amostra de nanopartícula de magnetita.**



Além disso, outra possível explicação para um valor de saturação abaixo do comum, é devido ao fato de ter uma possível variação na composição química da superfície do material, como a oxidação de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  para  $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Pode-se também explicar essa discrepância devido ao método de síntese empregado. Entretanto, o valor da magnetização de saturação obtido é consistente com os reportados na literatura (AMBASHTA *et al.*, 2003; MOHAPATRA *et al.*, 2007; MÜRBE *et al.*, 2008).

## 4.2 ENSAIOS EM BATELADA

### 4.2.1 OTIMIZAÇÃO DA PROPORÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA E CARVÃO

O objetivo deste estudo foi determinar qual a composição ótima de mistura de nanopartícula de magnetita e carvão ativado, a fim de obter um material magnético com alta capacidade de adsorção. O resultado está expresso na Tabela 5.

**Tabela 5. Resultado do estudo de proporção ideal da mistura carvão ativado e nanopartícula de magnetita.**

Proporção (%)		$q_{eq}$ médio (mg.g <sup>-1</sup> )	Erro (%)
Nanopartícula	Carvão		
0,00	100,00	55,0	1,74
20,00	80,00	51,0	0,87
25,00	75,00	50,0	0,44
33,33	66,67	44,0	6,29
50,00	50,00	40,0	0,56
66,67	33,33	30,0	3,73
100,00	0,00	42,0	0,12

Como pode-se observar pela Tabela 6, a proporção em que o valor de  $q_{eq}$  foi maior, ou seja, em que houve maior adsorção de mg de corante por g de adsorvente, foi na proporção em que há 100% de carvão. Porém, como o objetivo era obter um material que fosse facilmente separado por via magnética do líquido a ser tratado, a proporção em que o valor de  $q_{eq}$  é maior, foi com 20% de magnetita e 80% de carvão na mistura. Esta proporção foi a escolhida para os testes com carvão magnetizado. Observou-se no laboratório, que mesmo com uma quantidade pequena de magnetita em relação ao carvão, ainda assim as propriedades magnéticas foram mantidas. Assim, verificou-se que o material pode ser bem aproveitado no processo industrial.

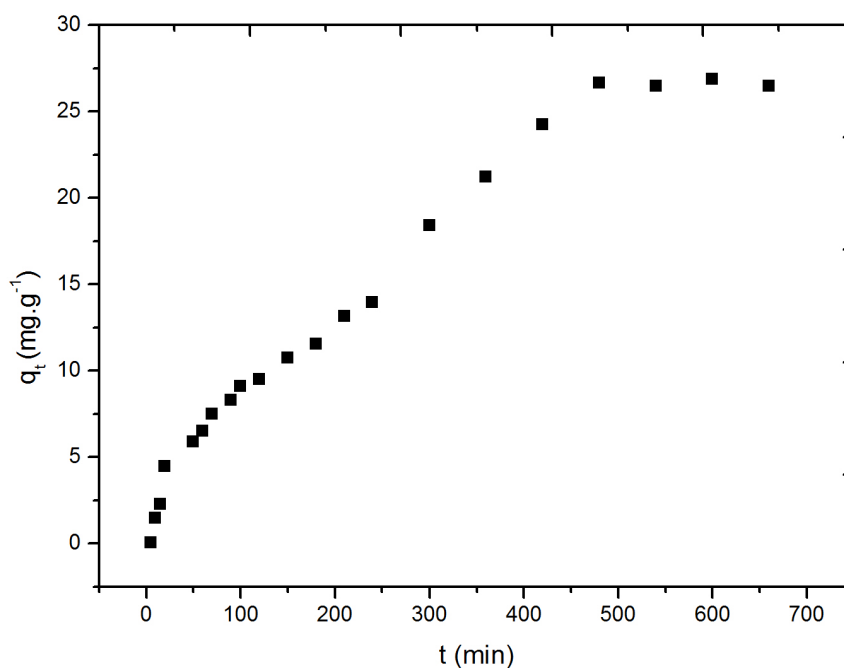
Observa-se ainda na Tabela 6, que a magnetita sozinha também se mostrou um bom adsorvente, com 42 mg.g<sup>-1</sup> de corante retido, pois como se trata de um material nanométrico, o mesmo apresenta uma grande área superficial específica e com isso consegue-se obter bons resultados na adsorção.

#### 4.2.2 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Realizou-se o estudo cinético com o objetivo de determinar o tempo necessário para que se alcance o equilíbrio entre o carvão ativado e a solução de corante. A Figura 25

mostra a curva cinética, e percebe-se por ela que a quantidade de corante adsorvida aumenta com o tempo, e em um determinado momento atinge o equilíbrio.

**Figura 25. Curva cinética de adsorção do Corante Reativo Azul BF-5G em carvão ativado de osso de boi.**



O tempo necessário para que o equilíbrio fosse atingido foi de aproximadamente 8h (Figura 25). Supõe-se que no início da adsorção a molécula de corante pode ser rapidamente adsorvida em sítios disponíveis, porém com o tempo, há uma diminuição da disponibilidade destes, o que acarreta repulsão eletrostática entre as moléculas adsorvidas e as moléculas em solução.

Os dados cinéticos foram ajustados pelos modelos lineares de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula, como mostra a Figura 26 – a, b e c, respectivamente. Os valores dos parâmetros dos modelos cinéticos estão relacionados na Tabela 6.

Figura 26. Ajuste linear dos modelos de: a) pseudo-primeira ordem; b) pseudo-segunda ordem; c) difusão intrapartícula.

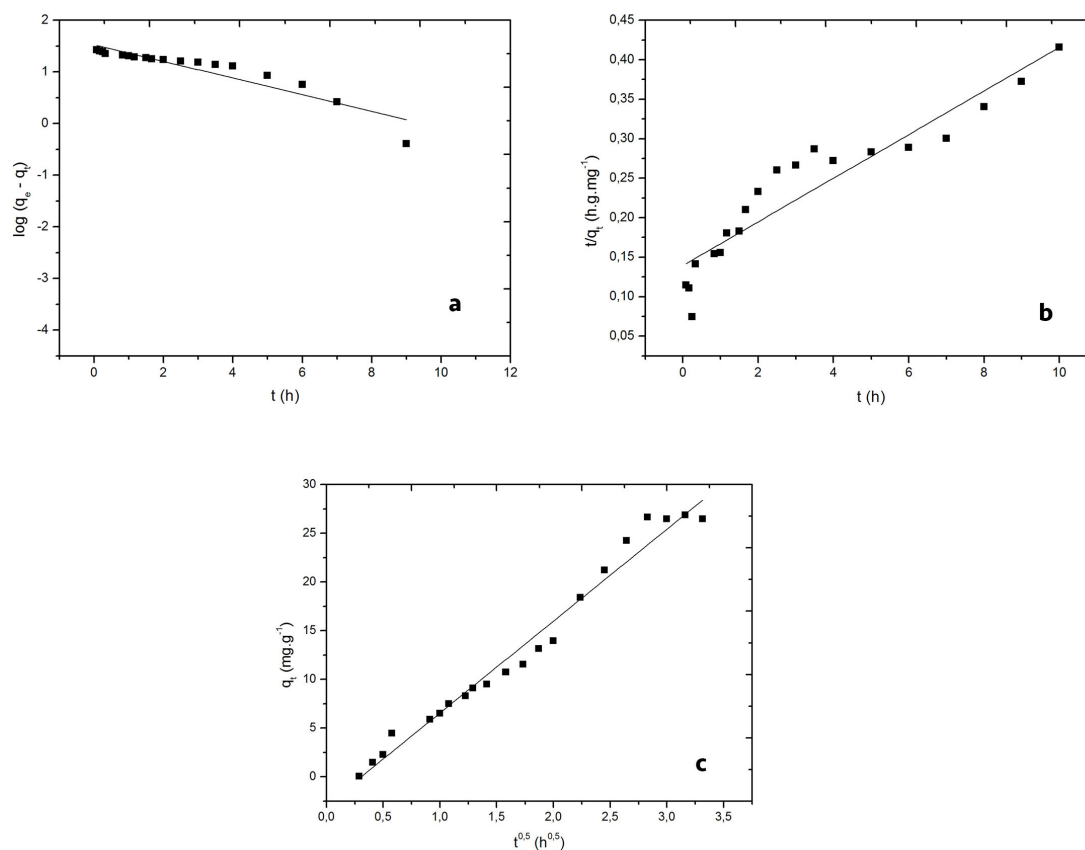


Tabela 6. Parâmetros cinéticos para a adsorção do Corante Reativo Azul BF-5G

Modelo	Parâmetros		
	$k_1$ (h <sup>-1</sup> )	$q_{eq}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Pseudo 1 <sup>a</sup> Ordem	0,37	33,67	0,8554
Pseudo 2 <sup>a</sup> Ordem	$k_2$ (g.mg <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	$q_{eq}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
	$5,45 \cdot 10^{-3}$	36,22	0,8750
Intrapartícula	$k_i$ (mg.g <sup>-1</sup> .h <sup>0,5</sup> )	$C$ (mg.g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
	9,44	-2,89	0,9767

Pelos dados da Tabela 6 percebe-se que o modelo de difusão intrapartícula é o que melhor se ajusta aos dados experimentais, pois ao se observar o coeficiente de correlação



deste modelo, percebe-se que este apresentou o maior valor. Porém, deve-se levar em conta o valor do intercepto  $C$ , constante relacionada com a espessura da camada de difusão, que neste caso, foi negativo, o que demonstra que o mecanismo de difusão intrapartícula não é a etapa determinante da velocidade. Assim, deve-se analisar os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Em ambos os casos, houve uma boa concordância entre os valores experimentais e ajustados de  $q_{eq}$ , porém o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou um coeficiente de correlação ligeiramente melhor.

De acordo com os pesquisadores Ho e McKay (1999), quando a cinética de adsorção é representada pelo modelo de pseudo-segunda ordem, o mecanismo de adsorção química deve ser o predominante no processo, envolvendo doação ou troca de elétrons entre o adsorvato e adsorvente. Isto pode ser devido ao fato de que, para baixas concentrações, há pouca competição para os sítios de adsorção de superfície (indicando monocamada), mas já para concentrações mais altas, a competição para sítios ativos de superfície será elevada (HO *et al.*, 1999).

Ao se calcular o valor da velocidade inicial de adsorção  $h$  a partir da equação 17, o resultado foi de  $7,14 \text{ h}^{-1}$ . Com esse valor, é possível comparar os parâmetros dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, pois a constante  $k_1$  também é dada em termos de taxa de adsorção ( $\text{h}^{-1}$ ). Em muitos casos, o modelo de pseudo-primeira ordem não se ajusta a toda faixa de tempo de contato, sendo geralmente aplicável em tempos acima de 30 minutos após o início do processo de adsorção (HO e MCKAY, 1999; AKSU e TEZER, 2000). Já o modelo de pseudo-segunda ordem relata o comportamento do processo em toda faixa de tempo de contato (HO e MCKAY, 1998). Isso indica que no início do processo a adsorção ocorreu, provavelmente, de forma rápida. Os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem assumem que a diferença entre a concentração da fase sólida em qualquer tempo e a concentração da fase sólida no equilíbrio é a força motriz da adsorção, e a taxa de adsorção, no caso da equação de pseudo-segunda ordem, é o quadrado da força motriz (HO e MCKAY, 1998; FEBRIANTO *et al.*, 2009). Isto explica porque no início do processo a adsorção ocorre rapidamente, pois a diferença de concentração entre a fase sólida no início do processo e no equilíbrio é bastante grande.

### 4.2.3 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As Figuras 27, 28, 29 e 30 mostram as isotermas de adsorção para as temperaturas de 30, 40 e 50 °C, ajustadas pelos modelos de Langmuir e Freundlich linearizados,

respectivamente, sendo as figuras 27 e a 30 com o carvão puro, e as figuras 28 e 29 com o carvão misturado com a nanopartícula de magnetita (carvão magnetizado). Os valores dos parâmetros dos modelos de isotermas obtidos pelos ajustes aos dados experimentais são apresentados na Tabela 7.

Observa-se nas Figura 27 e 29 que a forma linearizada da isoterma de Langmuir se mostrou linear em toda a faixa de concentração estudada, o que corrobora com os resultados dos coeficientes de correlação bastante próximos a 1,000. Já para o modelo linear de Freundlich, os dados experimentais não tiveram um comportamento tão linear, como mostram a Figura 28 e 30.

Com isto, pode-se assumir que o processo de adsorção, tanto com o carvão puro, como também com o carvão magnetizado, ocorrerá em monocamadas, pois o modelo de Langmuir depende da presunção de que as forças intermoleculares irão diminuir com o aumento da distância entre as moléculas, ou seja, considera-se a cobertura de apenas uma camada de adsorvato sobre a superfície do adsorvente. Além disso, assume-se que a adsorção irá ocorrer em locais específicos e bem definidos, de forma que quando há a ocupação de um sítio por uma molécula de corante, não ocorrerá mais adsorção naquele ponto, pois este modelo baseia-se em um adsorvente estruturalmente homogêneo, com sítios de igual energia (ROMERO-GONZÁLEZ *et al.*, 2005).

Teoricamente, o adsorvente apresenta uma capacidade finita de adsorção, o que significa que em algum momento a saturação será atingida, ou seja, não haverá mais sítios disponíveis para ocorrer adsorção. O alto valor do coeficiente de correlação para a equação linearizada de Langmuir indica que a formação da monocamada é a etapa controladora do processo de adsorção. A forma geral da curva também é muito característica, pois apresenta uma curvatura acentuada perto da saturação, o que indica um alto grau de irreversibilidade (WONG, 2003).

Outro fator indicativo de possível irreversibilidade do processo, é que, segundo Guillarduci *et al.* (2006), uma das formas de sorção em sítios de carvão ativado de moléculas orgânicas que possuem hidroxila é pela formação de um complexo doador-receptor. Neste tipo de interação, os grupos superficiais, em particular a carbonila, interagem com o grupo hidroxila da molécula o que leva a processos de adsorção irreversíveis. Como já visto, o corante em estudo possui grupos hidroxilas (Figura 11) e o carvão ativado possui grupos C=O (Figura 16). Assim, supõe-se que a irreversibilidade da isoterma de se deva, ao menos em parte, a este mecanismo (LAMBRECHT, 2007).

Percebe-se pelos valores de  $q_{eq}$  que com o aumento da temperatura, aumentou-se a quantidade de corante retido no carvão. De acordo com Monser e Adhoum (2002), quando há quimissorção nos grupos funcionais, a quantidade de corante retido é favorecida com a temperatura. O pesquisador Al-Godah (2000) afirma que com o aumento da temperatura há um aumento na velocidade de difusão das moléculas do adsorvato através da camada limite e nos poros internos do material adsorvente, devido à diminuição da viscosidade da solução.

**Figura 27. Ajuste linear da isoterma de Langmuir nas temperaturas de 30 (a), 40 (b) e 50 (c) °C para o carvão puro.**

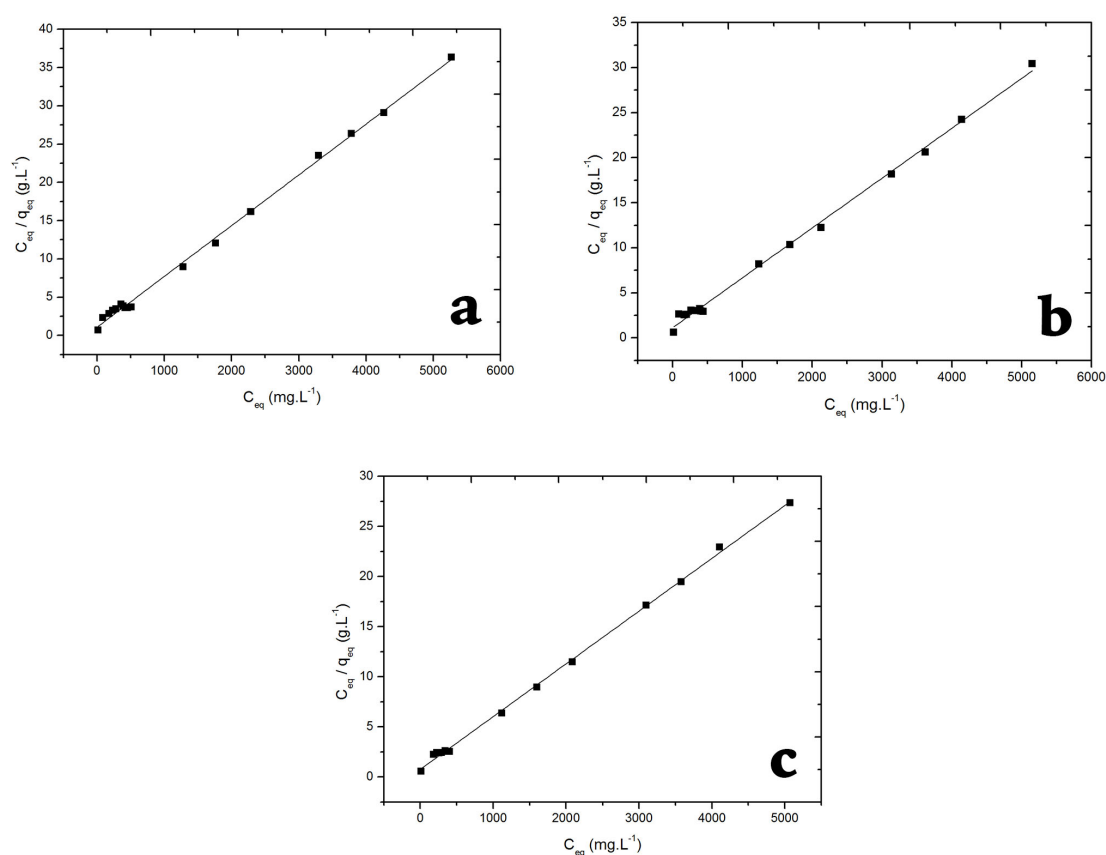
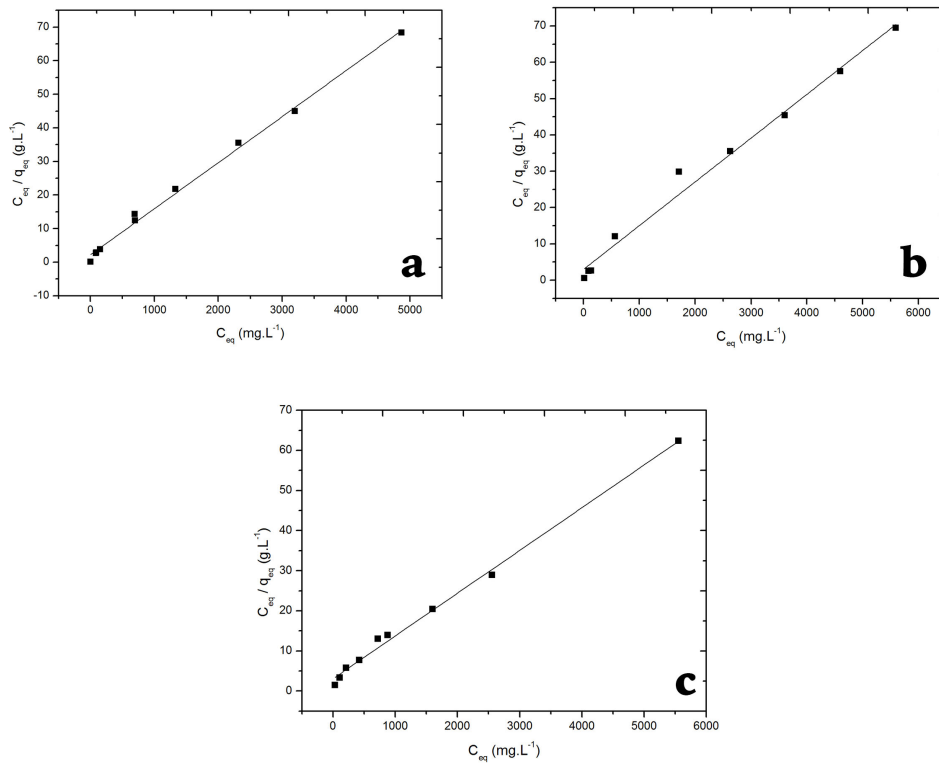


Figura 28. Ajuste linear da isoterma de Langmuir nas temperaturas de 30 (a), 40 (b) e 50 (b) °C para o carvão magnetizado.



**Figura 29. Ajuste linear da isoterma de Freundlich nas temperaturas de 30 (a), 40 (b) e 50 (c) °C para o carvão magnetizado.**

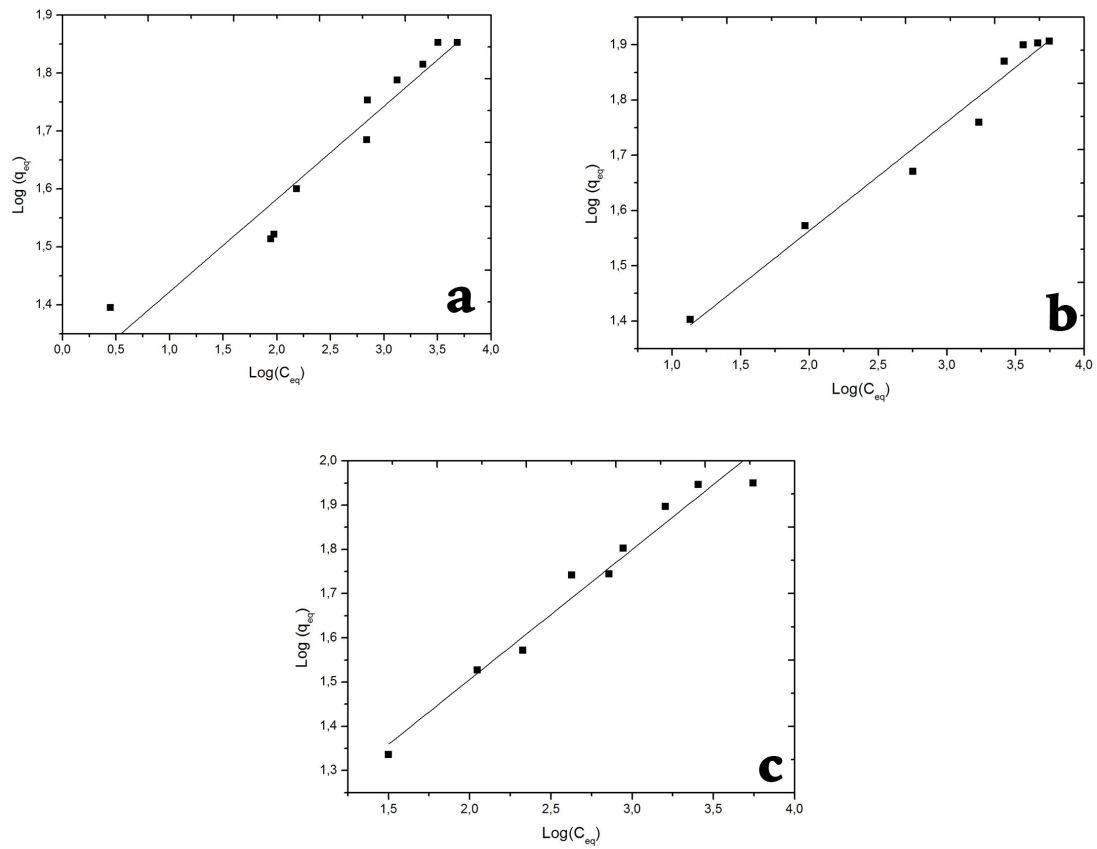


Figura 30. Ajuste linear da isoterma de Langmuir nas temperaturas de 30 (a), 40 (b) e 50 (c) °C para o carvão puro.

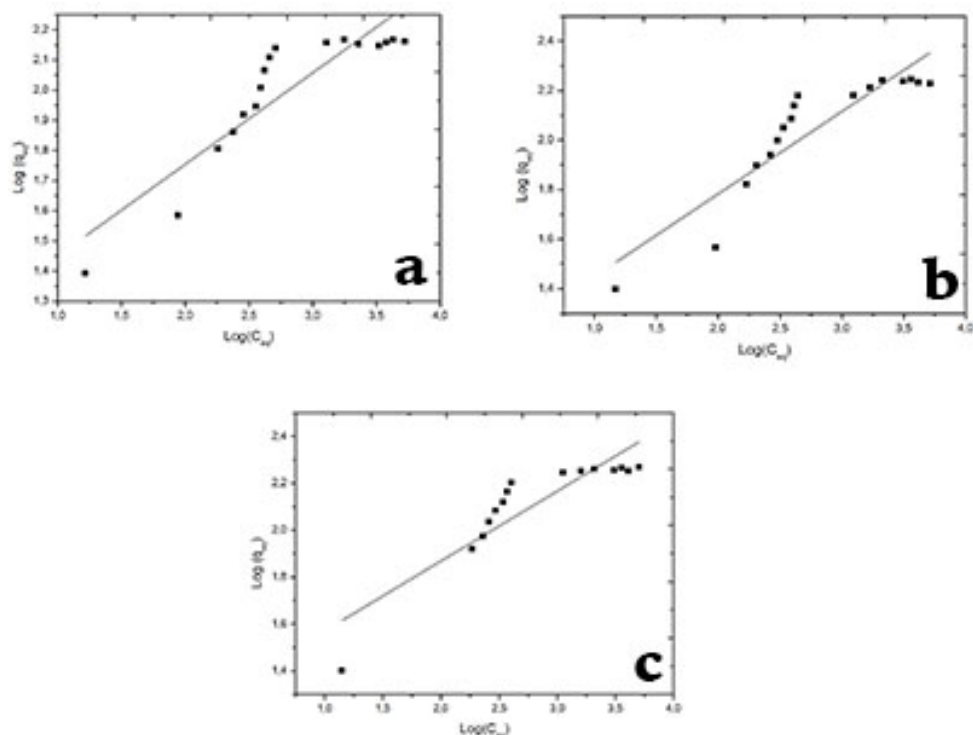


Tabela 7. Valores dos parâmetros e correlações obtidos com o ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich para o carvão puro e o carvão magnetizado (CM).

Parâmetros	Temperatura ( °C)					
	30		40		50	
	PURO	CM	PURO	CM	PURO	CM
LANGMUIR						
$K_L$ (L.mg <sup>-1</sup> )	0,0061	0,0062	0,0048	0,0040	0,0068	0,0035
$q_{máx}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	150,83	72,89	181,82	82,99	192,31	93,81
$R^2$	0,9976	0,9954	0,9967	0,9869	0,9986	0,9945
FREUNDLICH						
$K_F$ ([mg.g <sup>-1</sup> (mg.L <sup>-1</sup> ) <sup>-1/n</sup> ]	2,01	1,46	2,16	1,57	1,99	1,97
$n$	0,87	0,79	0,90	0,85	0,79	1,09
$R^2$	0,8052	0,9299	0,8197	0,9714	0,7994	0,9624

Comparando-se o processo de adsorção do carvão puro e do carvão magnetizado, observa-se que a diferença em relação a capacidade máxima de adsorção foi significativa. Isso já era esperado, pois no teste de otimização da proporção do carvão ativado com a nanopartícula, o melhor resultado foi com o carvão puro como adsorvente. Porém, ainda assim, o carvão magnetizado se mostrou um adsorvente apropriado para a remoção do corante em questão, e oferece a vantagem de poder ser retirado do meio aquoso por um processo magnético simples.

Percebe-se que o modelo linear de Freundlich se ajustou melhor para o experimento feito com o carvão magnetizado do que com o carvão puro e, para a temperatura de 50 °C, o valor de  $n$  é maior que 1, o que indica que um processo de adsorção física é favorecido (VARGAS, 2011). Uma possível explicação para tal fato, é que com o aumento de temperatura as moléculas conseguem alcançar os poros internos do carvão ativado, e isto só ocorre no carvão magnetizado pois a superfície do carvão já está, em partes, tomada pela magnetita.

Um dos principais fatores que pode explicar o porquê da diferença de adsorção máxima entre o carvão puro e o carvão magnetizado é que, muito provavelmente, a mistura do carvão ativado de osso de boi e das nanopartículas de magnetita ocorreu via adsorção. As nanopartículas de magnetita ficaram impregnadas no carvão, ou por meio de fisissorção nos poros, ou por compartilhamento de elétrons entre a magnetita e a superfície do carvão, o que diminuiu a disponibilidade dos sítios do carvão para a adsorção do corante.

A magnetita sólida quando em suspensão aquosa expõe uma superfície com hidroxilas (ORTIZ, 2000), e esta superfície terá diferentes sítios ativos para a adsorção de metais bivalentes. A Equação 30 mostra como isso pode ocorrer:



sendo que SOH representa a superfície do óxido de ferro,  $\text{Me}^{2+}$  corresponde aos íons metálicos bivalentes que podem ser adsorvidos e SOMeOH corresponde ao sítio do óxido de ferro e o metal adsorvido.

Levando em conta a presença de cálcio na superfície do carvão, pode-se supor que este mecanismo é uma das possíveis maneiras de mistura entre o carvão ativado e as nanopartículas de magnetita. Desta forma, como foi discutido que a adsorção do corante tem a quimissorção como etapa determinante, provavelmente a presença da magnetita ligada na superfície do carvão diminuiu as possibilidades de reação entre o corante e o

carvão, o que fez com que o valor de  $q_{m\acute{a}x}$  diminuísse para o carvão magnetizado. Como o objetivo da utilização do carvão magnetizado é facilitar o processo de remoção do adsorvente do meio, e não maximizar o valor da adsorção, a redução do  $q_{m\acute{a}x}$  talvez não seja um empecilho para a utilização desse adsorvente na remoção de corantes.

Para uma comparação, na Tabela 8 é apresentado diversos tipos de materiais adsorventes estudados para a remoção do Corante Reativo Azul BF – 5G e seus respectivos valores de  $q_{m\acute{a}x}$  nas melhores condições de trabalho de cada estudo.

**Tabela 8. Capacidade máxima de adsorção do Corante Reativo Azul BF – 5G em diferentes materiais.**

<b>Adsorvente</b>	<b><math>q_{m\acute{a}x}</math> (mg. g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Referência</b>
Bagaço de laranja	43,38	Fiorentin <i>et al.</i> , 2010
Casca de soja	72,84	Honorio <i>et al.</i> , 2016
Carvão de pinheiro	111,76	Martins <i>et al.</i> , 2012
Macrófita aquática	17,26	Fagundes-Klen <i>et al.</i> , 2012
Pseudocaule da banana	17,02	Módenes <i>et al.</i> , 2015
Bagaço de cana de açúcar	10,3	Scheufele <i>et al.</i> , 2015
Escamas de peixe	253,8	Ribeiro, C. <i>et al.</i> , 2015
Carvão ativado de osso de boi	192,31	Este trabalho
Carvão magnetizado	98,81	Este trabalho

Pode-se perceber, quando comparados a outros estudos, que os resultados obtidos tanto para o carvão puro como para o carvão magnetizado são bastante promissores. A capacidade máxima de adsorção  $q_{m\acute{a}x}$  é relativamente alta e ambos os adsorventes podem ser muito bem utilizados para a remoção do corante em estudo.

#### 4.2.4 ANÁLISE TERMODINÂMICA

Determinou-se os parâmetros termodinâmicos de acordo com o item 2.1.3. O estudo do mecanismo que envolve a avaliação termodinâmica foi realizado utilizando 3 temperaturas distintas, 30, 40 e 50 °C e os parâmetros obtidos, tanto para o carvão puro como para a mistura de carvão com nanopartículas de magnetita, são apresentados na Tabela 10.



Tabela 8. Parâmetros termodinâmicos de adsorção.

Material	$\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	Temperatura (°C)
Puro	46,58	16606,38	2492,64	30
			2026,84	40
			1561,04	50
CM	91,70	26727,84	-1057,26	30
			-1974,26	40
			-2891,26	50

Os valores de  $\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$  e  $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$  mantiveram-se com a mesma natureza para os ensaios com o carvão puro e com o carvão magnetizado. Valores positivos para  $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$  confirmam a natureza endotérmica do processo para o corante, o que concorda com o comportamento das Figura 6, 7, 8 e 9 em que é possível notar um aumento na quantidade adsorvida com o aumento da temperatura.

Os valores positivos de  $\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$  indicam que a entropia aumenta com o processo de adsorção. Um comportamento similar a este foi observado por Attia *et al.* (2004), para a adsorção do azul de metileno e vermelho congo em carvão ativado de caule de algodão, sugerindo que existe uma estrutura de organização de moléculas de água ao redor das moléculas de corante, e esta estrutura é quebrada conforme ocorre a adsorção, o que garante o aumento da entropia no processo. Tan *et al.* (2008) apontam o aumento do  $\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$  devido a afinidade existente entre o adsorvente e o adsorvato, de forma que há um aumento da aleatoriedade na interface sólido-líquido durante o processo de adsorção.

Observou-se valores positivos de  $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$  para o carvão puro, indicativo de não espontaneidade, isto é, indica que há a presença de barreiras energéticas no processo, de forma que, neste caso, o aumento da temperatura irá favorecer a superação destas barreiras (OZCAN, 2004). Já para a mistura do carvão com a nanopartícula de magnetita, observou-se um valor negativo para  $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ , e isso indica a viabilidade do processo e a natureza espontânea da adsorção, pois observa-se a tendência do aumento da espontaneidade à medida que a temperatura aumenta (TAN *et al.*, 2008).

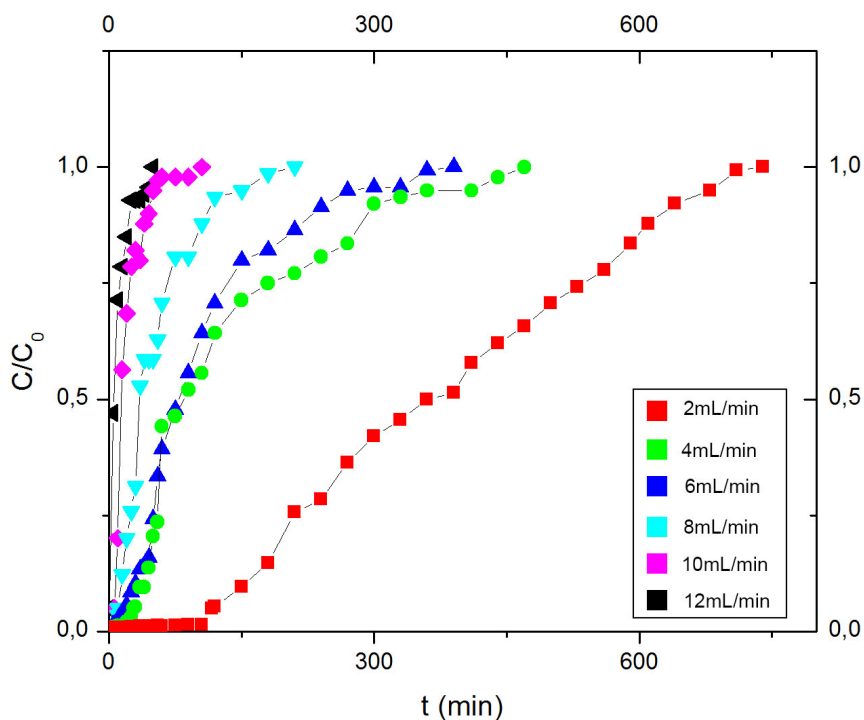
### **4.3 ENSAIOS EM COLUNA COM LEITO FIXO**

Os ensaios dinâmicos foram realizados com a finalidade de se avaliar de maneira completa o processo de remoção do corante em questão. Uma pesquisa completa geralmente consiste em duas partes. A primeira, os testes para determinação das isotermas, visando demonstrar a viabilidade tecnológica do tratamento com carvão ativado. A segunda, testes em coluna conduzidos para a obtenção de dados que podem ser usados em escala maior (CHEREMISINOFF E ELLERBUSCH, 1978). A obtenção destes parâmetros operacionais permite o escalonamento de dados laboratoriais para um sistema em planta industrial (VASQUES, 2011). Assim, o estudo do mecanismo de adsorção do Corante Reativo Azul BF-5G foi realizado de forma completa, com o objetivo de se determinar a seletividade e condições ótimas de operação para a máxima eficiência de remoção.

#### **4.3.1 OTIMIZAÇÃO DA VAZÃO**

As curvas de ruptura obtidas com a variação de vazão são apresentadas na Figura 31. A saturação para vazão de 2, 4, 6, 8, 10 e 12 mL.min<sup>-1</sup> ocorreu em 740, 470, 390, 210, 105 e 50 minutos, respectivamente. Desta forma, o aumento da vazão de alimentação levou a uma saturação mais rápida do adsorvente, o que já era esperado, e concorda com os resultados de Santhy e Selvapathy (2006).

Figura 31. Curva de ruptura para diferentes vazões.



Observa-se na Figura 31, que as curvas de ruptura não são paralelas entre si, e que a vazão interfere na resistência difusional. De acordo com Geankoplis (1993), quanto mais vertical a curva de ruptura, menores são as resistências difusionais e mais eficiente o processo de adsorção. No entanto, observa-se que para vazões maiores, as inclinações estão mais verticais, porém para estas vazões não houve uma retenção significativa do adsorvato.

Na Tabela 10 são apresentados os parâmetros de transferência de massa como o comprimento da *ZTM*, a quantidade de corante retida até o ponto de ruptura ( $U_i^{tb}$ ), a porcentagem do leito ocupado ( $ZTM/H_t$ ), e a razão operacional,  $R_0$ .

Tabela 9. Parâmetros de transferência de massa para diferentes vazões.

Vazão (mL min <sup>-1</sup> )	<i>ZTM</i> (cm)	Leito ocupado		$U_i^{tb}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$R_0$
		(% )			
2	1,74	69,6		12,98	2,34
4	1,97	78,8		6,24	4,06
6	2,10	84,0		5,71	5,33
8	2,00	80,0		4,70	4,30
10	1,77	70,8		3,40	2,47
12	2,38	95,2		0,31	3,44

Observa-se na Tabela 10 que a *ZTM* não ocupa a totalidade do leito de carvão em nenhuma das vazões estudadas. A maior razão  $ZTM/H_t$  foi obtida na vazão de  $12 \text{ mL min}^{-1}$ , 95,2%. Na vazão de  $2 \text{ mL min}^{-1}$  observa-se o menor comprimento de *ZTM*, indicando uma razão de 69,6%.

De acordo com Vijayaraghavan *et al.* (2005), o aumento da vazão resulta em redução da resistência à transferência de massa. A partir de um determinado ponto este efeito não é significativo e, portanto, existe uma vazão ótima de trabalho que pode ser determinada. Assim, o aumento da vazão propicia a diminuição do comprimento de *ZTM* até a vazão ótima e a partir daí o comprimento da *ZTM* volta a aumentar. Acredita-se que, nestas condições, as resistências difusionais não são inversamente proporcionais ao aumento da vazão.

Segundo Kumar *et al.* (2005), a capacidade de retenção até o ponto de ruptura pode diminuir com o aumento da vazão. Para vazões menores, a quantidade retida é maior, pois diminui-se a zona de transferência de massa (*ZTM*). Isto pode ser explicado pois, com o aumento da vazão, diminui-se o tempo de contato entre as moléculas de corante e os sítios de adsorção do carvão, o que diminui o tempo necessário para ocorrer a difusão.

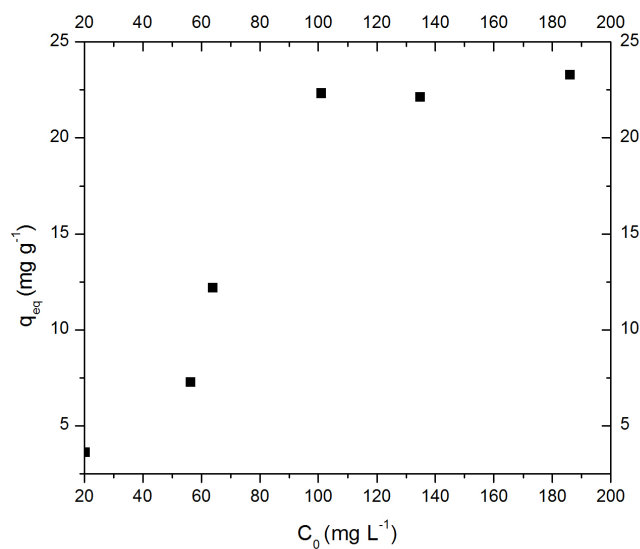
Observa-se na Tabela 10 que na vazão de  $2 \text{ mL.min}^{-1}$ , tem-se o maior valor de  $U_i^{tb}$ , o que indica uma alta retenção de corante nesta vazão até o ponto de ruptura. À medida que se aumenta a vazão, há decréscimo desse parâmetro. Tal fato mostra que o corante necessita de um tempo de contato relativamente grande para vencer os problemas estéricos decorrentes da difusão em adsorventes mesoporosos. Além disso, valores de  $R_0$  para a menor vazão indicam uma condição ideal de trabalho, ou seja, de mínima resistência difusional (NETPRADIT *et al.*, 2004). Assim, a vazão ótima de trabalho, isto é, que minimiza os efeitos difusionais do leito foi a vazão de  $2 \text{ mL.min}^{-1}$ .

#### 4.3.2 ISOTERMA DE ADSORÇÃO DINÂMICA

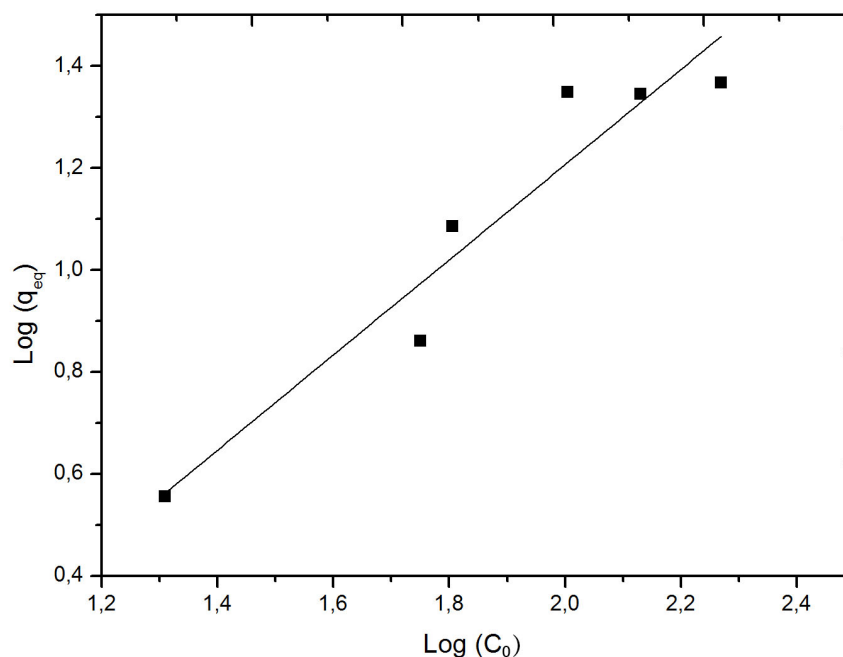
Com a vazão ótima fixada em  $2 \text{ mL.min}^{-1}$ , e variando-se as concentrações, obteve-se curvas de ruptura em  $30^\circ\text{C}$ . Os resultados mostraram que o aumento da concentração proporciona uma diminuição no tempo de saturação do leito. Este fenômeno é comum para leitos fixos, uma vez que foi observado para diferentes adsorventes e adsorvatos (OSTROSKI *et al.*, 2011; OTHMAN *et al.*, 2000; SANTHY e SEVALPATHY, 2006 e PURKAIT *et al.*, 2005).

Os dados experimentais de equilíbrio obtidos nos ensaios em coluna foram utilizados para calcular a quantidade removida de corante  $q_{eq}$  (Equação 8) até a saturação e construiu-se a isoterma  $q_{eq}$  versus  $C_0$ , mostrada na Figura 32.

**Figura 32. Isotherma dinâmica de adsorção.**



Os ajustes pelos modelos lineares de Langmuir e Freundlich foram realizados. No entanto, o modelo de Langmuir não foi mostrado, pois o mesmo apresentou baixo valor no coeficiente de correlação. O ajuste do modelo de Freundlich é apresentado na Figura 33 e a Tabela 11 relaciona os valores dos parâmetros obtidos pelo ajuste.

**Figura 33. Ajuste linear de Freundlich para a isoterma dinâmica de adsorção em 30 °C.****Tabela 10. Valores dos parâmetros obtidos com o ajuste do modelo de Freundlich para a isoterma dinâmica.**

	$K_F ([\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})^{-1/n}]$	$n$	$R^2$
<b>Freundlich</b>	8,58	1,52	0,8992

Como já foi visto, a isoterma de Freundlich considera a adsorção em multicamadas, ou seja, ela vai além da quimissorção (que ocorre somente em monocamada). Desta forma, este modelo ajustou-se melhor aos dados experimentais pois considera a fisissorção, com o corante sendo adsorvido em camadas sobrepostas.

A isoterma de Freundlich é função de dois parâmetros,  $K_F$  e o expoente de  $1/n$ . De acordo com Ciola (1981), o valor de  $n$  do modelo é qualitativamente relacionado com a distribuição de sítios energéticos no adsorvente. O valor de  $n$  obtido foi de 1,52, valor superior a 1, o que indica a presença de sítios altamente energéticos.

No caso do processo de adsorção em coluna, é notável a grande influência do pH. No processo em batelada, observou-se que o valor de pH da solução aumentava de 6 para aproximadamente 8. Como visto no item 4.1.2, a superfície do carvão é básica, com valor de PCZ = 8,04. Com isso, acredita-se que a atração dos grupos aniônicos do corante tenha

sido maior nos processos em batelada do que no processo contínuo, em que o contato do adsorvente com o adsorvato é bem mais rápido e não ocorre de maneira tão efetiva, o que impede com que o processo de quimissorção ocorra de maneira significativa. Desta forma, ocorre somente parte do processo de adsorção na forma de fisissorção nos poros, a qual, provavelmente, também não ocorreu de maneira tão efetiva, pois, com o aumento da concentração, pode ocorrer a aglomeração das moléculas do corante, e estas aglomerações não conseguem penetrar nos poros de maneira eficiente (LAMBRECHT, 2007).

O estudo em colunas de leito fixo foi feito apenas sob a temperatura de 30 °C, ao contrário do sistema batelada. Pois como já destacado no parágrafo anterior, o processo se mostrou mais favorável em batelada. Mesmo assim, um futuro estudo pode ser feito para prever o quanto temperaturas mais altas influenciariam no rendimento da coluna.

#### 4.4 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

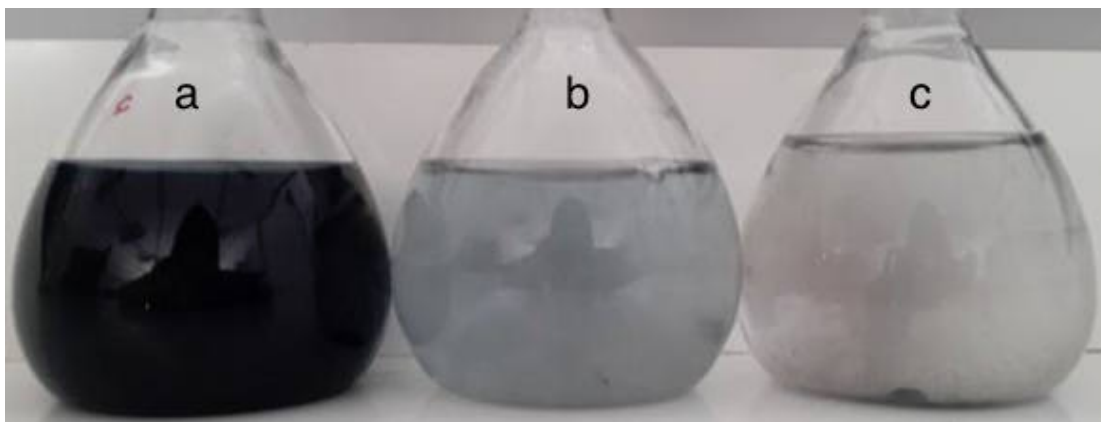
Um ensaio foi feito com o objetivo de se verificar se o efluente após o processo de adsorção estaria de acordo com a legislação para o descarte. Foi utilizado os 2 tipos de adsorvente, carvão puro e carvão magnetizado com nanopartículas de magnetita. Os resultados encontrados para a caracterização encontram-se na Tabela 11, e a Figura 34 mostra o efluente antes e depois do processo.

**Tabela 11. Parâmetros analisados para avaliação da possibilidade de descarte.**

PARÂMETROS	Efluente Inicial	Carvão	Carvão Magnetizado	LEGISLAÇÃO*
CONCENTRAÇÃO DE CORANTE (mg.L <sup>-1</sup> )	158,71	18,39	40,97	-
TURBIDEZ (NTU)	1,23	10,9	3,23	40
pH	5,93	7,04	6,71	5,0 – 9,0
FERRO TOTAL (mg.L <sup>-1</sup> )	-	-	0,26	15
DQO (mg.L <sup>-1</sup> O <sub>2</sub> )	1320	580	830	450
CONDUTIVIDADE (µS.cm <sup>-1</sup> )	241,0	120,6	198,4	-

\* Cor e turbidez: CONAMA 357/2005; DQO: SANEAGO 68/2009; Ferro total e pH: CONAMA 430/2011.

**Figura 34. a) Efluente antes do processo de adsorção; b) efluente após o processo de adsorção com o carvão magnetizado; c) efluente após o processo de adsorção com o carvão puro.**



Pela Tabela 11, observa-se que os valores de turbidez, pH e ferro se encontram dentro do recomendado pela legislação. Nos casos da concentração de corante, DQO e condutividade, percebe-se que houve uma maior redução destes parâmetros nos ensaios feitos com carvão puro do que com os feitos com o carvão magnetizado. Isto já era esperado, visto que nos outros capítulos ficou claro que o carvão puro possui uma maior capacidade de remoção do corante do que o carvão magnetizado. Para o parâmetro de turbidez, observa-se um aumento em ambos os experimentos, quando comparados com o efluente inicial e, neste caso, a turbidez do ensaio com o carvão puro foi maior do que a turbidez do ensaio com o carvão magnetizado. Isto pode ser explicado pelo fato de que o efluente simulado quase não possui presença de materiais em suspensão, caracterizando sua baixa turbidez, pois o corante estudado possui alta solubilidade em água. Após o processo adsorptivo, retirou-se o carvão puro por filtração e o carvão magnetizado com o auxílio de um ímã. Pelos resultados, percebe-se que a retirada do adsorvente com o ímã foi mais efetiva, visto que a turbidez deste ensaio foi menor. Mas ainda assim, percebe-se que resíduos do adsorvente ficaram presentes em solução, porém dentro do padrão de descarte.

Para o ensaio de ferro total, nota-se que o carvão magnetizado deixou resíduos de ferro em solução, porém sabe-se que não foi possível a total retirada do material adsorvente do meio, devido ao tamanho da partícula ser bastante pequeno. Provavelmente, com a total retirada, não haveria presença de ferro no meio.

A análise de DQO mostrou que o tratamento alcançou uma remoção de 56% para o carvão puro e de 37% para o carvão magnetizado, ficando acima da legislação estadual



de descarte. Desta forma, o ideal seria utilizar a adsorção como pré-tratamento, seguido de um processo biológico com o objetivo de reduzir a DQO, pois boa parte da carga orgânica já teria sido retirada por meio do processo adsortivo.

## 5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi estudada a remoção do corante Reativo Azul BF-5G em carvão ativado de osso de boi puro e magnetizado com nanopartículas de magnetita, em sistema batelada. Além disso, avaliou-se o processo de remoção também em colunas de leito fixo, apenas para o carvão puro. Foram realizadas as caracterizações dos adsorventes e do efluente simulado, fez-se os ajustes dos modelos cinéticos e das isotermas, e determinou-se as propriedades termodinâmicas do processo, além da vazão ótima para a operação do leito fixo. A partir de tais resultados pode-se chegar às seguintes conclusões:

Na caracterização do carvão ativado de osso de boi, determinou-se pela análise de adsorção e dessorção de  $N_2$  que este é mesoporoso. A partir da espectroscopia no infravermelho pode-se observar a presença de bandas atribuídas à hidroxiapatita na estrutura. Pelo método de Boehm foi possível identificar a presença de muitos grupos básicos na superfície, o que foi confirmado pelo ponto de carga zero.

Já para as nanopartículas de magnetita sintetizadas, determinou-se por meio de microscopia eletrônica de varredura que o material obtido era uniforme e apresentava formato esférico e tamanho médio de 10 nm. Pela curva de magnetização concluiu-se que o material apresenta características superparamagnéticas.

Pelo estudo cinético verificou-se um tempo de equilíbrio de aproximadamente 8 horas. Para descrever este estudo, utilizou-se os modelos lineares de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula. O modelo que melhor se ajustou foi o de pseudo-segunda ordem, o que indica que provavelmente o processo é controlado por quimissorção.

As isotermas de adsorção do estudo em batelada foram melhor ajustadas pelo modelo de Langmuir, tanto para o carvão puro como para o carvão magnetizado, o que indica formação de monocamadas no processo adsorptivo. A quantidade máxima adsorvida foi de 93,81 e 192,31 para o carvão magnetizado e para o carvão puro, respectivamente, à 50 °C.

Tanto o carvão ativado de osso de boi quanto o carvão magnetizado se mostraram adsorventes apropriados para a remoção do corante estudado, porém o carvão puro se mostrou mais eficiente. Entretanto, o carvão magnetizado apresenta a vantagem de poder ser retirado do meio por via magnética, de forma que, para soluções com concentrações não muito altas de corante, é preferível a utilização do carvão magnetizado.

Para o processo de adsorção em leito fixo, a melhor vazão encontrada foi a de 2 mL.min<sup>-1</sup>, e a isoterma obtida se mostrou com um comportamento diferente das isotermas do estudo em batelada.

Como perspectiva para trabalhos futuros, sugere-se a utilização do efluente real nos ensaios de adsorção, e comparação dos resultados com o efluente simulado, gerando uma avaliação do efeito da presença de outros contaminantes do efluente real na remoção do corante. Além disso, um novo estudo da vazão para coluna de leito de fixo deve ser feito, com o objetivo de avaliar se vazões abaixo da encontrada neste trabalho seriam mais eficientes, a fim de reduzir ainda mais as resistências difusionais para uma possível aplicação industrial. A combinação do processo de adsorção com outros tipos de tratamento também é algo interessante a ser estudado, pois aumentaria a eficiência de remoção do corante, gerando um efluente de maior qualidade para o descarte.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMAD, A.A., HAMEED, B.H., AZIZ, N., Adsorption of direct dye on palm ash: Kinetic and equilibrium modeling. *Journal of Hazardous Materials*, 141, pp. 70-76. 2007

AKSU, Z., CAGATAY, S. S. Investigation of biosorption of Gemazol Turquoise Blue-G reactive dye by dried *Rhizopus arrhizus* in batch and continuous systems. *Separation and Purification Technology* 48, pp. 24-35. 2006.

AKSU, Z.; TEZER, S. Equilibrium and kinetic modelling of biosorption of Remazol Black B by *Rhizopus arrhizus* in a batch system: effect of temperature. *Process Biochemistry*, v. 36, p. 431–439, 2000.

AL-DEGS, Y.; KHRAISHEH, M. A. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N.; WALKER, G. M.; Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. *Dyes and Pigments*, V. 77, p. 16- 23, 2008.

AL-GODAH Z., Adsorption of dyes using shale oil ash, *Water Res.* v.34 n.17, p.4295–4303, 2000.

AL-QODAH, Z. Adsorption of dyes using shale oil ash. *Water Research* 17, pp. 4295-4303. 2000.

ALMEIDA, C. A. P.; COTTET, L.; DEBACHER, N. A.; DOWNS, A. J.; MELLO, C. A. D.; Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay. *Applied Clay Science*, v. 332, p. 46-53, 2009.

ALMEIDA, E.; ASSALIN, M.; ROSA, M.; DURÁN, N.; Tratamento de efluentes por processos oxidativos na presença de ozônio. *Química Nova*. 2004.

AMBASHTA, R. D., WATTAL, P. K., SINGH, S., & BAHADUR, D. Nano-aggregates of hexacyanoferrate (II)-loaded magnetite for removal of cesium from radioactive wastes. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 267(3), p. 335-340, 2003.

AMORIM, C. C.; LEO, M. M. D. ; MOREIRA, R. F. P. M. . Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de cofrante azo. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 14, p. 543-550, 2009.

ANICET, A.; BESSA, P.; BROEGA, A. C. Ações na área da moda em busca de um design sustentável. In: *Repositorium*, 2011, Braga (Portugal). *Anais eletrônicos...* Braga: Universidade do Minho, 2011.

APPEL, C.; MA, L. Q.; RHUE, R. D.; KENNELLEY, E. Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. *Geoderma*, V. 113, n. 1/2, p. 77-93, 2003.

ARSLAN I.; BALCIOGLU I. A; BAHNEMANN D. W., Advanced Chemical Oxidation of Reactive Dyes in Silulated Dyehouse Effluents by Ferrioxalate - Fenton/UV-A and TiO<sub>2</sub>/UV-A processes. *Dyes and Pigments*, 47: p. 207-218, 2000.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL. Quem somos: muito mais força para o setor e para o Brasil. Disponível em: <<http://www.abit.org.br/abit.aspx>> Acessado em: 26 nov. 2014.

ATKINS, P. W.; JONES, L. L. Físico-química. Ponto Alegre, Editora Bookman, v. 3, p. 1-159, 1999.

ATTIA, A.A. GIRGIS, B.S., FATHY, N.A. Removal of methylene blue by carbons derived from peach Stones by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation: Batch and column studies. Dyes and Pigments, in press, pp. 1-8, 2006.

BANAT, F.; AL-ASHEH, S.; AL-MAKHADMEH, L. Evaluation of the use of raw and activated date pits as a potential adsorbents for dye containing waters. Process Biochemistry, v. 39, p. 193 - 202, 2003.

BARROS, M. A. S. D. "Avaliação do Mecanismo de Troca Iônica de Cromo em Sistemas Zeolíticos". Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá - UEM, Maringá- PR, 2003.

BOEHM, H.P.; "Surface oxides on carbon and their analyses: a critical assessment", Carbon, V.40, p. 145-149, 2002.

BOWEN, W. R.; MOHAMMAD, A. W., A Theoretical Basis for Specifying Nanofiltration Membranes-Dye/Salt/Water Streams, Center for Complex Fluids Processing, Department of Chemical and Biological Process Engineering, University of Wales Swansea, United Kingdom, Elsevier, Desalination 117, p. 257-264, julho de 1998.

BRAGG, W. H. The structure of magnetite and the spinels. Nature, v. 95, p. 561, 561, 1915.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. Journal of the American Chemical Society, v. 60, p. 309-319, 1938.

BULUT, Y.; AYDIN, H.; "A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells", Desalination, V.194, p. 259-267, 2006.

BULUT, Y.; AYDIN, H.; A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells, Desalination, V.194, p. 259-267, 2006.

BURLICA, R., MICHAEL J. KIRKPATRICK, WRIGHT C. FINNEY, RONALD J. CLARK, AND BRUCE R. LOCKE. "Organic dye removal from aqueous solution by glidarc discharges." Journal of Electrostatics 62, no. 4 p. 309-321, 2004.

CAMBUIM, K. B. Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização e aplicações. Tese de Doutorado (Doutorado em Química) – Departamento de Química, UFPB, João Pessoa, 2009.

CARRIÃO, M. S., Apostila VSM – ADE Magnetism EV9, 2016.

CASTILLO, D. I. M.; PETRICIOLETA, A. B.; RINCÓN, J. J. Desalination and water treatment: on the importance of surface chemistry and composition of bone char for the

sorption of heavy metals from aqueous solution. 2014. Taylor & Francis., London, p. 37-41. 2014.

CHANDRA, T. C., MIRNA, M. M., SUDARYANTO, Y., ISMADJI, S. Adsorption of basic dye onto activated carbon prepared from durian shell: studies of adsorption equilibrium and kinetics, *Chem. Eng. J.* 127, p. 121–129, 2007.

CHEN, J. P.; WU, S., Acid/Base treated activated carbons: characterization of functional groups and metal adsorptive properties, *Langmuir*, v. 20, p. 2233-2242, 2004.

CHENG, K., ZHOU, Y. M., SUN, Z. Y., HU, H. B., HAO, Z., XIANG-KAI, K., CHEN, Q. W. "Synthesis of carbon-coated, porous and water-dispersive Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocapsules and their excellent performance for heavy metal removal applications." *Dalton Transactions* 41, no. 19, p. 5854-5861, 2012.

CHEREMISINOFF, P.N., ELLERBUSCH, F. Carbon Adsorption Handbook. Ann Arbor Science 1 st Edition, 1978.

CHEUNG, C. W.; CHOY, K. K. H.; KO, D. C. K.; MCKAY, G.; PORTER, J. F. "Sorption equilibria of metal ions on bone char". *Chemosphere*, 54(3), 273-281, 2004.

CHOY, K.K.H., MCKAY, G., "Sorption of cadmium, copper, and zinc ions onto bone char using Crank diffusion model", *Chemosphere* v. 60, p. 1141–1150, 2005.

CIOLA, R. Fundamentos da catálise. Ed. Moderna, São Paulo. 1981.

CLARK, H. L. M. "Remoção de fenilalanina por adsorvente produzido a partir da torta prensada de grãos defeituosos de café". Dissertação em Ciência dos Alimentos. Faculdade de Farmácia, UFMG, Belo Horizonte. 115 p. 2010.

COELHO, A. C. V; SANTOS, P. S; SANTOS, H. S.; Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – Uma revisão. *Química Nova*, v. 30, p. 1282-1294, 2007.

COMPEÁN, J. M. E; FACUNDO, R; MARTÍNEZ, J.R; HERRERA-GÓMEZ, A.; Magnetic properties of magnetite nanoparticles synthesized by forced hydrolysis, *Materials Letters*, v.62, p.4248-4250, 2008.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n.430 de 13/05/2011. 05 Jul 2012.

CORNELL, R. M., SCHWERTMANN, U. The iron oxides: Structure, properties, reactions, occurrences and uses. Weinheim: John Wiley, 2003.

CULLITY, B.D. Introduction to magnetic materials. New York, N.Y.: Addison-Wesley Publishing Company, p. 181-190, 1972.

DABROWSKI, A., Adsorption - from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 93, p. 135-224, 2001.

DE LIMA, L. S., QUINÁIA, S. P., MELQUIADES, F. L., EV DE BIASI, G., E GARCIA J. R. "Characterization of activated carbons from different sources and the simultaneous

adsorption of Cu, Cr, and Zn from metallurgic effluent." *Separation and Purification Technology* 122, p. 421-430, 2014.

DI BERNARDO, L. *Métodos e Técnicas de Tratamento de Água - 2 volumes*. Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1566 pags. 2o edição, 2005.

EL GHANDOOR, H., H. M. ZIDAN, MOSTAFA MH KHALIL, M. I. M. ISMAIL. "Synthesis and some physical properties of magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles." *Int. J. Electrochem. Sci* 7, no. 6, p. 5734-5745, 2012.

EPAMINO, U. C. "Desenvolvimento de métodos magnetoeletróquímicos para sensoriamento, remediação ambiental e nanohidrometalurgia magnética." PhD diss., Universidade de São Paulo, 2012.

FAGUNDES-KLEN, M. R., CERVELIN P. C., VEIT, M.T., GONÇALVES, G. C., BERGAMASCO, R., SILVA, F. V. "Adsorption kinetics of blue 5G dye from aqueous solution on dead floating aquatic macrophyte: effect of pH, temperature, and pretreatment." *Water, Air, & Soil Pollution* 223, no. 7, p. 4369-4381, 2012.

FAVERE, V. T. "Adsorção dos ions Cu (II), Cd (II), Ni (II), Pb (II) e Zn (II) pelo biopolímero quitina quitosana e pelas quitosanas modificadas.", 1994.

FEBRIANTO, J.; KOSASIHA, A. N.; SUNARSOB, J; JUA, Y. -H.; INDRASWATI, N.; ISMADJIA, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials*, v. 162, p. 616-645. 2009.

FELINTO, M.C.F.C.; PARRA, D.F.; LUGÃO, A.B.; BATISTA, M.P.; HIGA, O.Z.; Y AMAURA, M.; CAMILO, R.L.; RIBELA, M. T. C. P.; SAMPAIO, L.C.; Magnetic polymeric microspheres for protein adsorption, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, v. 236, p. 495-500, 2005.

FERNANDES, A.N.; ALMEIDA, C.A.P.; MENEZES, C.T.B.; DEBACHER, N.A.; SIERRA, M.M.D.; Removal of methylene blue from aqueous solutions by peat; *Journal of Hazardous Materials*, v. 144, p.412-419, 2007.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, R.F.; *Catálise Heterogênea*; Fundação Calouste, Gulbernkian, 1987.

FIorentin, L. D., TRIGUEROS, D., MÓDENES, A. N., ESPINOZA-QUIÑONES, F. N., PEREIRA, N. C., BARROS, S., SANTOS, O. Biosorption of reactive blue 5G dye onto drying orange bagasse in batch system: Kinetic and equilibrium modeling. *Chemical Engineering Journal* 163, no. 1, p. 68-77, 2010.

FITZER, E., KÖCHLING, K. H., BOEHM, H., P. MARSH, H. Recommended terminology for the description of carbon as a solid. *Pure Appl. Chem.*, v. 67, p. 473-506, 1995.

GALINDO, C.; JACQUES, P.; KALT, A. Photochemical and photocatalytic degradation of an indigolide dye: a case study of acid blue 74 (AB74). *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. v. 141, p. 47-56, 2001.

GARG, V.K.; AMITA, M.; KUMAR, R.; GUPTA, R.; Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste, *J. Dyes Pig.* V.63, p. 243–250, 2004.

GEANKOPLIS, C. J. Transport process and unit operations. PTR Prentice Hall, 4 ed, USA, 2003.

GIRI, S. K., N. N. DAS, G. C. PRADHAN. "Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles using waste iron ore tailings for adsorptive removal of dyes from aqueous solution." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 389, no. 1, p. 43-49, 2011.

GONÇALVES, G. C. ; MENDES, E. E. ; PEREIRA, N. C. ; SOUSA, J. C. . “Produção de Carvão Ativado a Partir de Bagaço e Melaço de Cana-de-açúcar”. *Acta Scientiarum (UEM)*, v. 28, p. 21-27, 2006.

GONÇALVES, G. R. ; SCHETTINO, M. A. ; MORIGAKI, M. K. ; NUNES, E. ; CUNHA, A. G. ; EMMERICH, F. G. ; PASSAMANI, E. C. ; BAGGIO-SAITOVITCH, E. ; FREITAS, J. C. C. . Synthesis of nanostructured iron oxides dispersed in carbon materials and in situ XRD study of the changes caused by thermal treatment. *Journal of Nanoparticle Research*, v. 17, p. 303, 2015.

GONG, R.M.; DING, Y.; LI, M.; Utilization of powdered peanut hull as biosorbent for removal of anionic dyes from aqueous solution. *Dyes and Pigments* V.64, p.187–192, 2005.

GREGG, S. I.; SING, K. S. W.; Adsorption, Surface Area And Porosity, Academy Press Inc., 2a edição, 1982.

GUARATINI, C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. *Química nova*, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.

GUILARDUCI, V.V.S.; MESQUITA, J.P.; MARTELLI, P.B.; GORGULHO, H.F.; Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. *Química Nova*, V.29, p. 1226-1232, 2006.

GUIMARÃES, I. D. S. Oxidação de carvões ativados de endocarpo de coco da Baía como soluções de HNO<sub>3</sub> e uma investigação sobre o método de Boehm. Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Química, João Pessoa, PB, 2006.

HAMEED, B.H. et al. “Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash”. *Chemical Engineering Journal*, V.133, p.195-203, 2007.

HO Y.S., NG, J.C., McKAY, G., Kinetics of pollutants sorption by biosorbents: review, *Separation Purif. Methods*, v.29, pp.189–232, 2000.

HO Y.S.; McKAY, G., Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical Eng. Journal*, v. 70, p. 115-124, 1998.

HONORIO, J. F., VEIT, M. T, GONÇALVES, C. G., CAMPOS, E. A., FAGUNDES-KLEN, M. R. "Adsorption of reactive blue BF-5G dye by soybean hulls: kinetics,



equilibrium and influencing factors." *Water Science and Technology* 73, no. 5, p. 1166-1174, 2016.

HU, J., DADONG, S., CHANGLUN, C., GUODONG, S., LI, J., WANG, X., MASAANKI, N. "Plasma-induced grafting of cyclodextrin onto multiwall carbon nanotube/iron oxides for adsorbent application." *The Journal of Physical Chemistry B* 114, no. 20, p. 6779-6785, 2010.

JAIN, K., SHAH, V., CHAPLA, D., MADAMWAR, D. Decolorization and degradation of azo dye—Reactive Violet 5R by an acclimatized indigenous bacterial mixed cultures-SB4 isolated from anthropogenic dye contaminated soil. *J Hazard Mater* 213–214, p. 378–386, 2012.

JUHOLA, A. J.; WIIG, E. O. Pore Structure in Activated Charcoal. I. Determination of Micro Pore Size Distribution. *Journal of the American Chemical Society*, v. 71, p. 2069-2077, 1949.

KHAN, R.; BHAWANA, P.; FULEKAR, M. H. Microbial decolorization and degradation of synthetic dyes: a review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, v. 12, n. 1, p. 75-97, 2013.

KLAMER, K. e VAN KREVELEN, D. W. "Studies on ion Exchange-I". *Chemical Engineering Science*, 7, 4, pp. 197-203. 1958.

KO, D. C. K., PORTER, J. F., McKAY, G. Film-pore diffusion model for the fixed-bed sorption of copper and cadmium ions onto bone char. *Water Research* 35, 16, pp. 3876-3886. 2001.

KUMAR, B. G. P., MIRANDA, L. R., VELAN, M. "Adsorption of Bismark Brown dye on activated carbons prepared from rubberwood sawdust (*Hevea brasiliensis*) using different activation methods". *Journal of Hazardous Materials B* 126, pp. 63-70. 2005.

KUNZ, A., PERALTA-ZAMORA, P., MORAES, S. G. et al. "Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis". *Química Nova* 25, 1, pp. 78-82. 2002.

LADCHUMANANANDASIVAM, R. *Processos Químicos Têxteis - Volume III - Tingimento Têxtil*. Apostila, 160 f. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

LAMBRECHT, R. Adsorção do corante reativo azul 5G em carvão ativado e em xisto retornado. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR, Brasil, 2007.

LEAL, R. Estudo da magnetita como material adsorvedor de íons urânio. Tese de Doutorado. Instituto de Pesquisas Tecnológicas-IPEN, São Paulo, 2006.

LEE, J., CHOI, RAMESH, S., THIRUVENKATACHARI, R., SHIM, W., MOON, H. "Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes." *Dyes and pigments* 69, no. 3, p. 196-203, 2006.

LI, D. P, YAN-RU ZHANG, XUAN-XUAN ZHAO, AND BAO-XIANG ZHAO. "Magnetic nanoparticles coated by aminoguanidine for selective adsorption of acid dyes from aqueous solution." *Chemical engineering journal* 232, p. 425-433, 2013.

LI, Y., DI, Z., DING, J. et al. "Adsorption thermodynamic, kinetic and desorption studies of  $Pb^{2+}$  on carbon nanotubes". *Water Research* 39, pp. 605-609. 2005.

LYUBCHIK, S. I., LYUBCHIK, A. I., GALUSHKO, O. L. et al. "Kinetics and thermodynamics of the Cr (III) adsorption on the activated carbon from co-mingled wastes". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* 242, p. 151-158, 2004.

MAHMOODI, N., BAGHER, M., HAYATI, M. A., LAN, C. Adsorption of textile dyes on pine cone from colored wastewater: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Desalination* 268, no. 1, p. 117-125, 2011.

MAITY, D., AGRAWAL, D. C. Synthesis of iron oxide nanoparticles under oxidizing environment and their stabilization in aqueous and non-aqueous media. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 308, no. 1 p. 46-55, 2007.

MALIK, M. A. "Water purification by plasmas: which reactors are most energy efficient?". *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 30, no. 1, p. 21-31, 2010.

MARTINS, T. D., SCHIMMEL, D., SANTOS, J., DA SILVA, E. A. "Reactive blue 5G adsorption onto activated carbon: kinetics and equilibrium." *Journal of Chemical & Engineering Data* 58, no. 1, p. 106-114, 2012.

McCABE, W. L., SMITH, J. C., HARRIOT, P. *Unit Operations of Chemical Engineering*. McGraw Hill International Ed., 6 ed., 2001.

MÓDENES, A. N., ESPINOZA-QUIÑONES, F. R., GERALDI, C., MANENTI, D., TRIGUEROS, D., OLIVEIRA, A. P., BORBA, C. E., KROUMOV, A. "Assessment of the banana pseudostem as a low-cost biosorbent for the removal of reactive blue 5G dye." *Environmental technology* 36, no. 22, p. 2892-2902, 2015.

MOHAPATRA, S., NABAKUMAR, P., SAMRAT, M., SUDIP, K. G., PANCHANAN, P. A simple synthesis of amine-derivatised superparamagnetic iron oxide nanoparticles for bioapplications. *Journal of materials science* 42, no. 17, p. 7566-7574, 2007.

MONSER, L. e ADHOUM, N. "Modified activated carbon for the removal of copper, zinc, chromium and cyanide from wastewater". *Separation and Purification Technology* 26, pp. 137-146. 2002.

MORAIS, L. C., FREITAS, O. M., GONCALVES, E. P., VASCONCELOS, L. T., & BECA, C. G. Reactive dyes removal from wastewaters by adsorption on eucalyptus bark: variables that define the process. *Water Research*, v. 33, n. 4, p. 979-988, 1999.

MORENO-CASTILLA, Carlos. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, v. 42, n. 1, p. 83-94, 2004.

MÜRBE, J., RECHTENBACH, A., & TÖPFER, J. Synthesis and physical characterization of magnetite nanoparticles for biomedical applications. *Materials Chemistry and Physics*, 110(2), p. 426-433, 2008.

NAGAOKA, H., K. YOSHIHARA, S. H. R. HOSSEINI, TAKASHI, S., HIDENORI, A. "Removal of organic dye by high-voltage pulsed streamer discharge in gas bubbling water." In *Strategic Technology (IFOST), 2014 9th International Forum on*, pp. 516-518. IEEE, 2014.

NAKAMOTO, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, New York, 1977.

NETPRADIT, S., THIRA VETY AN, P ., TOWPRA YOON, S. "Evaluation of metal hydroxide in a fixed-bed column system". *Water Resource* 38, pp. 71-78. 2004.

OLIVEIRA, L. C. A., FABRIS, J. D., PEREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. *Quim Nova*, v. 36, p. 123-130, 2013.

ÓRFÃO, J.J.M. et al. Adsorption of a reactive dye on chemically modified activated carbons-Influence of pH. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 296, n. 2, p. 480-489, 2006

OSTROSKI, I. C., DANTAS, J. H., CANAVESI, R. L. S., DA SILVA, E. A., ARROYO, P. A., & DE BARROS, M. A. S. D. Estudo da remoção do íon Fe (II) em colunas de leito fixo, utilizando-se a Zeólita NaY. *Acta Scientiarum. Technology*, 33(3), p. 305-312, 2011.

OTHMAN, M. Z., RODDICK, F. A., SNOW, R. "Removal of dissolved organic compounds in fixed-bed columns: evaluation of low-rank coal adsorbents". *Water Research* 35, 12, pp. 2943-2949. 2000.

OZCAN A. S; OZCAN A. "Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite". *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 276, p. 39-46, 2004.

PEREIRA, M.F., SOARES, S.F., ÓRFÃO, J.J.M., FIGUEIREDO, J.L. "Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups". *Carbon* 41, pp. 811-821. 2003.

PERSSON, P., KEMPE, H., ZACCHI, G. "Estimation of adsorption parameters in a detailed affinity chromatography model based on shallow bed experiments". *Process Biochemistry* 40, pp. 1649–1659. 2005.

PURKAIT, M. K., DASGUPTA, S., DE, S. "Adsorption of eosin dye on activated carbon and its surfactant based desorption". *Journal of Environmental Management* 76, pp. 135-142. 2005.

QADA, E. N. E., ALLEN, S. J., WALKER, G. M., Adsorption of Methylene Blue onto activated carbon produced from steam activated bituminous coal: A study of equilibrium adsorption isotherm. *Chemical Engineering Journal* 124, pp. 103-110. 2006.

RAJI, C., ANIRUDHAN, T. S. "Batch Cr (VI) removal by polyacrylamide-grafted sawdust: kinetics and thermodynamics." *Water Research* 32, no. 12, p. 3772-3780, 1998.

RAMALHO, R. S. Introduction to Wastewater Treatment Processes. 2.ed. San Diego: Academic Press, 1983.

REGALBUTO, J. R. e ROBLES, J. "The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation". University of Illinois; Chicago, 2004.

REZENDE, D.; CARVALHO, K. Q.; KREUTZ, C.; ARANTES, E. J.; PASSIG, F. H. Avaliação do processo de tratamento de efluentes de uma lavanderia industrial de jeans. *Olam –Ciência e Tecnologia*. n.2, p.253. Rio Claro-SP, 2009.

RIBEIRO, C., SCHEUFELE, F. B., ESPINOZA-QUINONES, F. R., MÓDENES, A. N., GURGEL, M., SILVA, C., VIEIRA, M. G. A., BORBA, C. E. "Characterization of *Oreochromis niloticus* fish scales and assessment of their potential on the adsorption of reactive blue 5G dye." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 482 p. 693-701, 2015.

RIBEIRO, M. V. Uso de carvão de osso bovino na defluoretação de água para uso em abastecimento público. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, p. 14-53, 2011.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Carbono activado: estructura, preparación y aplicaciones. In: Catalizadores y adsorbentes iberoamericanos para la remoción de metales pesados de efluentes industriales, FUENTES, G. R. GARCIA, P. A. (Eds.). Ed. CYTED, pp. 25-44, Madri, 2004.

ROMERO-GONZÁLEZ, J., PERALTA-VIDEA, J. R., RODRÍGUEZ, E. "Determination of thermodynamic parameters of Cr (VI) adsorption from aqueous solutions onto *Agave lechuguilla* biomass". *Journal of Chemical Thermodynamics* 37, pp. 347-351. 2005.

RUIZ, M., ROLZ, C., "Activated carbons from sugar cane bagasse", *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, WASHINGTON, D.C., v. 10, n. 4, p. 429-432, 1971.

RUTHVEN, D. M.; "Principles of Adsorption and Adsorption Processes". New York: John Wiley & Sons, 1984.

SALLEH, M. A. M.; MAHMOUD, D. K.; KARIM, W. A. W. A.; IDRIS, A. "Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review". *Desalination*, v. 280, n. 1-3, p. 1-13, 2011.

SANIN, L. B. B., A Indústria Têxtil e o Meio Ambiente. *Química Têxtil*, p.13-34, Março 1997.

SANTHY, K. e SELVAPATHY, P. Removal of reactive dyes from wastewater by adsorption on coir pith activated carbono. *Bioresource Technology* 97, pp. 1329-1336. 2006.

SAQUIB, M.; MUNEER, M.; *Dyes Pigm.*53, p. 237, 2002.

SATTERFIELD, C. N. "Heterogeneous Catalysis in Praticce". United States of America: McGraw - Hill Book Company, 1980.

SCHETTINO, M. A. J., Obtenção e caracterização de nanopartículas magnéticas inseridas em materiais carbonosos porosos a partir da decomposição do Pentacarbonil Ferro. Tese (Doutorado em Física), Programa de Pós-Graduação em Física, Vitória, 2009.

SCHEUFELE, F. B., RIBEIRO, C., MÓDENES A. N., ESPINOZA-QUIÑONES, F. R., BERGAMASCO, R., PEREIRA, N. C. "Assessment of drying temperature of sugarcane bagasse on sorption of reactive blue 5G dye." *Fibers and Polymers* 16, no. 8, p. 1646-1656, 2015.

SCHUBERT, J. Ion exchange and adsorption agents in medicine: By Gustav J. Martin, Research Director, the National Drug Company, Philadelphia. Little, Brown and Company, Boston, Toronto, 1955. V III, p. 483-485, 1956.

SENTHILKUMAAR, S., KALAAMANI, P., PORKODI, K. et al. "Adsorption of dissolved Reactive red dye from aqueous phase onto activated carbon prepared from agricultural waste". *Bioresource Technology* 97, pp. 1618-1625. 2006.

SENTHILKUMAAR, S., KALAAMANI, P., PORKODI, K. et al. "Adsorption of dissolved Reactive red dye from aqueous phase onto activated carbon prepared from agricultural waste". *Bioresource Technology* 97, pp. 1618-1625. 2006.

SHANNON, M. A., BOHN, P. W., ELIMELECH, M., GEORGIADIS, J. G., MARINAS, B. J., & MAYES, A. M. "Science and technology for water purification in the coming decades". *Nature*, London, v. 452, n. 7185, p. 301-310, Mar 2008.

SILVA FILHO, E. B.; MOTTA SOBRINHO, M. A.; BRANDER JUNIOR, W.; OLIVEIRA, E. H. C.; ALVES, M. C. M. "Estudo sobre a utilização da Lama Vermelha para a remoção de corantes em Efluentes Têxteis". *Química Nova*, v. 31, p. 985-989, 2008.

SILVA, E. A. "Estudo da Remoção dos Íons Cromo (III) e Cobre (II) em Coluna de Leito Fixo pela Alga Marinha *Sargassum* sp.", Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas – SP, 2001.

SLEIMAN, M., VILDOZO, D., FERRONATO, C., & CHOVELON, J. M. Photocatalytic degradation of azo dye Metanil Yellow: optimization and kinetic modeling using a chemometric approach. *Applied Catalysis B: Environmental*, 77, p. 1-11, 2007.

SOARES, J. L.; MOREIRA, R. F. P. M.; JOSÉ, H. J.; RODRIGUES, A. E. . The removal of reactive dyes using high ash char. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, Unicamp - SP - Brazil, v. 18, n.03, p. 327-336, 2001.

SOUZA, K. C; SOUSA, E. M. B.; Síntese de sílica mesoporosa com nanopartículas magnéticas para bioaplicações. 17º Congresso CBECIMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências do Materiais, 2006.

TAN, I.A.W., HAMEED, B. H., AHAMED, A. L. "Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon". *Chemical Engineering Journal*, 127, pp. 111-119. 2007.

TANG, QI-LI, YING-JIE ZHU, YOU-RONG DUAN, QI WANG, KE-WEI WANG, SHAO-WEN CAO, FENG CHEN, AND JIN WU. Porous nanocomposites of PEG-

PLA/calcium phosphate: room-temperature synthesis and its application in drug delivery. Dalton Transactions 39. 2010.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno, Química Nova, v.24, p. 808-818, 2001.

TENÓRIO, J. N. B.; SANTOS, S. M. dos; CASTRO JÚNIOR, O. V. de; ARAÚJO, F. A. de. A gestão ambiental e a competitividade na indústria têxtil. In: Congresso internacional de custos, 4, Braga, Portugal, 2006.

TEXPAL Ficha de informação de segurança de produtos químicos-FISPQ. Revisão A. 2005.

TEXPAL INDÚSTRIA QUÍMICA S/A. Disponível em: <[www.texpal.com.br](http://www.texpal.com.br)> Acesso em 23 de abril de 2015.

TUNDISI, J. G., MATSUMURA-TUNDISI, T., ROCHA, O. "Limnologia de águas interiores: impactos, conservação e recuperação de ecossistemas aquáticos." Águas doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação 3, p. 203-240, 2006.

VALENZUELA, R., FUENTES, M. C., PARRA, C., BAEZA, J., DURAN, N., SHARMA, S. K. Influence of stirring velocity on the synthesis of magnetite nanoparticles (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) by the co-precipitation method. Journal of Alloys and Compounds, v. 488, n. 1, p. 227-231, 2009.

VASQUES, A. R.; SOUZA, S. M. A. G. U. ; WEISSENBERG, L. ; SOUZA, A. A. U. ; VALLE, J. A. B. Adsorção dos corantes RO16, RR2 e RR141 utilizando lodo residual da indústria têxtil. Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 16, p. 245-252, 2011.

VIJAYARAGHAVAN, K., JEGAN, J., PALANIVELEU, K., VELAN, M., "Biosorption of Copper, Cobalt and Nickel by Marine Green Alga *Ulva reticulata* in a Packed Column", Chemosphere, 60, 419-426, 2005.

WANG, S. e ZHU, Z. H. Effects of acidic treatment of activated carbons on dye adsorption. Dyes and Pigments. pp. 1-9, 2006.

WATSON, J. S. Separation methods for waste and environmental applications. EUA. Marcel Dekker Inc. 1999.

WEBER, E. J., AND STICKNEY, V. "Hydrolysis kinetics of reactive blue 19-vinyl sulfone." Water Research 27, no. 1, p. 63-67, 1993.

WILLARD, M. A.; KURIHARA, L. K.; CARPENTER, E. E; CALVIN, S.; HARRIS, V. G. Chemically prepared magnetic nanoparticles. Inter. Mater. Reviews, v. 49, p. 125 - 170, 2004.

WILSON, J. A., I. D. PULFORD, AND S. THOMAS. Sorption of Cu and Zn by bone charcoal. Environmental geochemistry and health 25, no. 1 p. 51-56, 2003.

WONG, Y. C., SZETO, Y. S., CHEUNG, W. H., MCKAY, G. Equilibrium studies for acid dye adsorption onto chitosan. Langmuir 19, no. 19, p. 7888-7894, 2003.

WU, R, JIA-HUI, L., LIANQIN, Z., XIAOLIANG, Z., JINGRU, X., BAOWEI, Y., XINLEI, M., SHENG-TAO, Y., HAIFANG, W., YUANFANG, L. Hydrothermal preparation of magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C nanoparticles for dye adsorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2, no. 2, 907-913, 2014.

YAMAURA, M.; CAMILO, R.L.; FELINTO, M.C.F.C. Synthesis and performance of organic-coated magnetite particles, *Journal of Alloys and Compounds*. v.344, p.152-156. 2002.

ZANONI, M. V. B., CARNEIRO, P. A. O descarte dos corantes têxteis. *Ciência Hoje* 29.174, p. 61-64, 2001.

ZHANG, X., PANYUE Z., ZHEN, W., LING, Z., GUANGMING, Z., CHUNJIAO, Z. Adsorption of methylene blue onto humic acid-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 435, p. 85-90, 2004.