



UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DIRETORIA DE GRADUAÇÃO E EDUCAÇÃO PROFISSIONAL
COORDENAÇÃO DO CURSO DE TECNOLOGIA EM PROCESSOS QUÍMICOS

ANGÉLICA CAROLINE TETZLAFF

**REMOÇÃO DE CORANTE REATIVO USANDO CARVÃO ATIVADO DE OSSOS
BOVINOS MAGNÉTICO**

TOLEDO
2021

ANGÉLICA CAROLINE TETZLAFF

REMOÇÃO DE CORANTE REATIVO USANDO CARVÃO ATIVADO DE OSSOS BOVINOS MAGNÉTICO

Reactive dye removal using magnetic bovine bonechar

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado como requisito para obtenção do título de Tecnóloga em Processos Químicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientador(a): Gilberto da Cunha Gonçalves.

TOLEDO

2021



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es). Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

ANGÉLICA CAROLINE TETZLAFF

REMOÇÃO DE CORANTE REATIVO USANDO CARVÃO ATIVADO DE OSSOS BOVINOS MAGNÉTICO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Coordenação do curso de Tecnologia em Processos Químicos da UTFPR, câmpus Toledo, como parte das exigências para obtenção do título de Tecnóloga em Processos Químicos.

Aprovado em ____, de _____ de 20__.

Banca examinadora

Prof Dr Gilberto da Cunha Gonçalves
UTFPR, câmpus Toledo
Orientador

Profª Drª Jacqueline Ferandin Honório
Avaliadora

Prof Dr Sidney Nascimento do Carmo
UTFPR, câmpus Toledo
Avaliador

OBS: A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso de Tecnologia em Processos Químicos.

RESUMO

Esse trabalho teve o objetivo de estudar a remoção do corante têxtil preto reativo 5 usando carvões de ossos bovinos em sua forma original (BC) e modificado magneticamente (FeBC). Inicialmente, foi determinado o pH_{PCZ} dos materiais. Nos experimentos de adsorção foram avaliados a influência do pH, da dosagem, do tempo de adsorção e a capacidade máxima adsortiva por meio de isoterma, ambas conduzidas a temperatura de 40 °C. Os dados experimentais cinéticos e de equilíbrio foram analisados por meio de modelos disponíveis na literatura. Determinou-se o pH_{PCZ} de 8,31 e de 7,74 para o BC e FeBC, respectivamente. Nos testes de dosagem do adsorvente, verificou-se que houve uma menor remoção do corante pelo adsorvente FeBC em comparação ao BC, indicando que a impregnação com magnetita influenciou nas características de adsorção. A remoção do corante se manteve constante quando se utilizou soluções de corante com pH inicial entre 3 e 10. Os dados cinéticos para os dois materiais se ajustaram a ambos modelos, porém com melhor adaptação ao de pseudo-segunda ordem. As quantidades máximas (q_{max}) obtidas foram 91,28 mg g⁻¹ e 82,19 mg g⁻¹ para as amostras BC e FeBC, respectivamente. Embora ocorra uma redução na capacidade de adsorção, a impregnação com partículas magnéticas torna o FeBC mais versátil para a aplicação no processo de adsorção, uma vez que sua remoção da solução é facilitada com a utilização de ímãs.

Palavras-chave: preto reativo 5; adsorção; carvão de ossos; adsorventes magnéticos.

ABSTRACT

This work aimed to study the removal of reactive black 5 textile dye using bonechar in its original form (BC) and magnetically modified (FeBC). Initially, the pH_{PCZ} of the materials was determined. In the adsorption experiments, the influence of pH, dosage, adsorption time and the maximum adsorptive capacity were evaluated by means of an isotherm, both conducted at a temperature of 40 °C. The experimental kinetic and equilibrium data were analyzed using models available in the literature. The pH_{PCZ} was determined to be 8.31 and 7.74 for BC and FeBC, respectively. In the adsorbent dosage tests, it was verified that there was a lower removal of the dye by the FeBC adsorbent compared to BC, indicating that the impregnation with magnetite influenced the adsorption characteristics. Dye removal remained constant when dye solutions with an initial pH between 3 and 10 were used. The kinetic data for the two materials fit both models, but with better adaptation to the pseudo-second order. The maximum amounts (q_{max}) obtained were 91.28 mg g⁻¹ and 82.19 mg g⁻¹ for BC and FeBC samples, respectively. Although there is a reduction in the adsorption capacity, impregnation with magnetic particles makes FeBC more versatile for application in the adsorption process, since its removal from the solution is facilitated with the use of magnets.

Keywords: reactive black 5; adsorption; bonechar; magnetic adsorbents.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 — Representação esquemática da adsorção de um contaminante no carvão ativado	13
Figura 2 — Tipos de isotermas de adsorção.....	15
Figura 3 — Superfície porosa do carvão ativado granular.....	18
Figura 4 — Aspectos visuais do CA-0 e CA-2 e comportamento frente à aproximação de um ímã: (a) CA-0 e (b) CA-2.	21
Figura 5 — Ponto de carga zero para os dois materiais adsorventes. (0,1 g de adsorvente; 20 mL de KNO ₃ a 0,1 mol L ⁻¹ ; pH= 3 a 12; t= 20 h; agitação= 150 rpm e T= 30 °C).	27
Figura 6 — Influência da dosagem para os dois materiais adsorventes. (C= 200 mg L ⁻¹ ; pH inicial 3,0; agitação= 150 rpm; T= 38°C; t= 4 dias; dosagens= 2, 3, 4, 6, 8 e 10 g L ⁻¹).	28
Figura 7 — Remoção do corante para FeBC e BC. (C= 200 mg.L ⁻¹ ; pH inicial= 3,0; agitação= 150 rpm; T= 38°C; t= 4 dias; dosagens= 2, 3, 4, 6, 8 e 10 g L ⁻¹).	29
Figura 8 — Variação do pH e descoloração para os materiais: (a) FeBC (b) BC. (Dosagem= 4 g L ⁻¹ ; pH inicial= 3 a 12; t= 4 dias; agitação= 150 rpm; T= 38°C; C= 200 mg L ⁻¹).....	30
Figura 9 — Variação da concentração de corante em relação ao tempo de contato. (C= 200 mg L ⁻¹ ; agitação= 150 rpm; T= 40 °C; t= 4 dias).....	31
Figura 10 — Cinética de adsorção para os adsorventes: (a) FeBC e (b) BC. (C= 200 mg L ⁻¹ ; agitação= 150 rpm; T= 40 °C; t= 4 dias).....	31
Figura 11 — Isotermas de adsorção para os adsorventes (a) FeBC e (b) BC. (C= 100, 150, 200, 250, 300, 400, 500, 600, 700 e 800 mg L ⁻¹ ; agitação= 150 rpm; T= 40 °C; t= 4 dias)	33
Figura 12 — Remoção do material adsorvente usando um ímã: (a) FeBC e (b) BC.	35
Figura 13 — Curva analítica para o corante preto reativo 5 nas concentrações de 10, 20, 30, 40 e 50 mg.L ⁻¹ . (598 nm; Espectrofotômetro <i>Genesys 10uv Scanning</i>).....	41
Figura 14 — Curva analítica para o corante preto reativo 5 nas concentrações de 10, 20, 30, 40 e 50 mg.L ⁻¹ . (598 nm; Espectrofotômetro <i>UV-Vis Merck</i> , modelo <i>Espectroquant Pharo 100</i>).....	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1— Propriedades físico-químicas para os materiais BC e FeBC	22
Tabela 2 — Características físico-químicas do corante têxtil preto reativo 5.....	23
Tabela 3 — Dados cinéticos de BC e FeBC avaliados por meio do Statística para Windows ® e gráficos elaborados no OriginPro.	32
Tabela 4 — Dados de isoterma de BC e FeBC avaliados por meio do Statística para Windows ® e gráficos elaborados no OriginPro.	34
Tabela 5 — Comparação de estudos de adsorção do corante preto reativo 5.	34

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	8
1.1 OBJETIVO GERAL	9
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	9
2 REVISÃO DE LITERATURA	10
2.1 PRODUÇÃO E UTILIZAÇÃO DE CORANTES NA INDÚSTRIA TÊXTIL.....	10
2.2 GERAÇÃO E IMPACTOS DOS EFLUENTES TÊXTEIS.....	10
2.3 ADSORÇÃO	12
2.3.1 Cinéticas de Adsorção	13
2.3.1.1 Cinética de pseudo-primeira ordem.....	14
2.3.1.2 Cinética de pseudo-segunda ordem.....	14
2.3.2 Isotermas de Adsorção.....	15
2.3.2.1 Isoterma de Langmuir	16
2.3.2.2 Isoterma de Freundlich	17
2.4.1 Compósito de carvão ativado de ossos e óxido de ferro produzido por Käfer (2018)	20
3 MATERIAL E MÉTODOS	22
3.1 MATERIAIS	22
3.2 AVALIAÇÃO DO pH NO PONTO DE CARGA ZERO (pH _{PCZ})	23
3.3 INFLUÊNCIA DA DOSAGEM DE ADSORVENTE.....	23
3.4 INFLUÊNCIA DO pH INICIAL NA ADSORÇÃO	24
3.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO EM BATELADA.....	24
3.6 ISOTERMA DE ADSORÇÃO EM BATELADA	25
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	27
4.1 AVALIAÇÃO DO pH NO PONTO DE CARGA ZERO (pH _{PCZ})	27
4.2 INFLUÊNCIA DA DOSAGEM.....	28
4.3 INFLUÊNCIA DO pH INICIAL NA ADSORÇÃO	29
4.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO	30
4.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	33
5 CONCLUSÕES	36
REFERÊNCIAS	37
ANEXO A — Curvas analíticas para o corante estudado.....	41

1 INTRODUÇÃO

A utilização de corantes na produção industrial é muito comum na indústria cartográfica, de alimentos, produtos farmacêuticos, couro, cosméticos e têxtil. Entre os inúmeros corantes utilizados, principalmente na indústria têxtil, boa parte são corantes sintéticos, apresentando grupos funcionais orgânicos que podem causar efeitos negativos ao meio ambiente (GUARATINI; ZANONI, 2000). Os efluentes dessas indústrias, que contém restos de corantes, resultantes da incompleta fixação dos mesmos durante os processos nos quais são aplicados, necessitam de tratamento para serem dispensados e não prejudicar o meio ambiente (KUNZ *et al.*, 2002).

Os principais meios de tratamento desses efluentes são a adsorção, precipitação, degradação, biodegradação, uso de membranas especiais, e processos de coagulação/floculação (GUARATINI; ZANONI, 2000). Todos esses métodos tem algumas limitações e demandam mais pesquisas para melhorias, bem como a possível combinação de mais de uma técnica, para melhor eficiência no tratamento (KUNZ *et al.*, 2002).

O processo de adsorção apresenta grande eficiência na remoção de poluentes presentes em meios líquidos. A maior parte dos estudos em adsorção foca em sua aplicação em colunas de leito fixo, em virtude do grande volume de efluente normalmente gerado, e da dificuldade na separação do adsorvente em sistema batelada, sendo que para esse último é necessária a aplicação de agentes coagulantes ou técnicas de filtração do efluente após o tanque de contato (METCALF & EDDY, 2016).

Vários estudos sobre aplicação de adsorventes modificados vêm apresentando resultados promissores, tanto para remoção de poluentes, como também para a recuperação de substâncias de interesse industrial.

Alguns estudos apontam a potencial aplicação de adsorventes magnéticos, principalmente por facilitar a separação do adsorvente do efluente tratado, em sistema batelada, via aplicação de campo magnético externo. Entre esses estudos, pode-se citar o de Safarik, Horska e Safarikova (2011) e de Costa (2018), que estudaram a aplicação de adsorventes magnéticos para remoção de corantes, e para recuperação de ácido cafeico no processo industrial, respectivamente.

A influência da impregnação das partículas magnéticas no material deve ser avaliada para observar detalhes a respeito da capacidade adsortiva, bem como a capacidade de remoção do adsorvente com o uso de campo magnético.

1.1 OBJETIVO GERAL

Estudar a remoção de um corante têxtil reativo a partir de soluções aquosas usando carvões ativados de ossos bovinos em sua forma original (BC) e modificado magneticamente (FeBC).

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar o ponto de carga zero dos materiais adsorventes;
- Avaliar o efeito da dosagem dos adsorventes na remoção do corante;
- Avaliar o comportamento dos adsorventes em determinadas faixas de pH inicial da solução;
- Avaliar o tempo de remoção por meio de teste cinético de adsorção em sistema de batelada;
- Avaliar a capacidade máxima dos adsorventes por meio de isoterma de equilíbrio.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 PRODUÇÃO E UTILIZAÇÃO DE CORANTES NA INDÚSTRIA TÊXTIL

A indústria de fabricação de corantes representa uma pequena parte das indústrias químicas em geral, no entanto sua produção mundial é de quase 800.000 toneladas por ano (HASSAAN; NEMR, 2017). Os corantes sintéticos são valiosos em inúmeras indústrias, como impressão de papel, alimentos, produtos farmacêuticos, couro, cosméticos e têxtil, tendo grande destaque neste último segmento (ZANONI; YANAMAKA, 2016; HASSAAN; NEMR, 2017).

Existem mais de 10.000 corantes sintéticos usados apenas na fabricação de produtos têxteis, e destes cerca de 10 a 15% são perdidos durante diferentes processos dentro dessa indústria, devido às características de fixação específicas a cada tipo de corante (HASSAAN; NEMR, 2017).

A forma de fixação da molécula do corante a essas fibras geralmente é feita em solução aquosa e pode envolver basicamente quatro tipos de interações: ligações iônicas, de hidrogênio, de Van der Waals e covalentes. Os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química, pela forma como se liga a fibra têxtil, maneira de aplicação, solidez em geral, tipo de excitação eletrônica quando exposto à luz e etc. (BASTIAN; ROCCO, 2009; GUARATINI; ZANONI, 2000). Bastian e Rocco (2009), classificam os corantes em reativos, diretos (ou aniônicos), catiônicos (ou básicos modificados), à tina/à cuba, de enxofre (sulfurosos), dispersivos ou plastosolúveis, ácidos (aniônicos) e os naturais.

Os corantes reativos possuem pelo menos um grupo cromóforo (aquele que é responsável pela cor do produto) e um grupo reativo (aquele que reage com os grupamentos hidroxílicos da celulose), sendo ambos solúveis em água. É um corante muito utilizado atualmente, e tem alto grau de fixação (SANTOS; GUEDES, 2014).

2.2 GERAÇÃO E IMPACTOS DOS EFLUENTES TÊXTEIS

A indústria têxtil é uma das maiores geradoras de efluentes líquidos, gastando em torno de 50 a 100 litros de água para a produção de um quilo de tecido, sendo que desse volume são descartados cerca de 85% como efluentes líquidos (FREITAS, 2002). Assim, considerando que a demanda por água pelas indústrias e a escassez da mesma são problemas recorrentes, tende a aumentar a busca por novas técnicas para tratar esses efluentes, visando o reuso da água no

processo industrial e diminuindo o volume de efluente a ser disposto no meio ambiente (HASSAAN; NEMR, 2017).

Os efluentes gerados no processo de beneficiamento têm composição e vazão variadas, e a completa caracterização do efluente têxtil, com reprodutibilidade suficiente, é difícil, devido à mudança do perfil de malhas e cores em função das coleções outono/inverno e primavera/verão, e a cada tipo de preparação e tingimento empregado (FREITAS, 2002).

Os setores produtivos de tinturaria, estamparia e engomagem/desengomagem são os principais geradores de efluentes com concentrações de carga orgânica por matéria-prima ou produto (BASTIAN; ROCCO, 2009). Esses efluentes não contêm apenas alta concentração de corantes, mas também contêm impurezas orgânicas e microbianas, e residuais de produtos químicos utilizados nas várias etapas do processamento, como alguns metais, por exemplo o cobre, arsênio, cromo e zinco (HASSAAN; NEMR, 2017).

A poluição de corpos d'água com estes compostos e seus metabólitos provocam, além da poluição visual, alterações em ciclos biológicos, afetando principalmente os processos de fotossíntese, a concentração de oxigênio dissolvido (OD), impacto negativo em termos de carbono orgânico total (COT), demanda biológica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO). Além disso podem ter efeitos tóxicos agudos sobre a flora e fauna aquáticas (KUNZ *et al.*, 2002; RECK; PAIXÃO, 2016).

Algumas classes de corantes e seus subprodutos, podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos, sendo capazes de causar vários problemas de saúde aos humanos, incluindo irritação de pele e olhos, e náuseas (KUNZ *et al.*, 2002). Os riscos toxicológicos de corantes sintéticos à saúde humana estão relacionados ao modo e tempo de exposição, ingestão oral, sensibilização da pele e das vias respiratórias, etc. (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Entre os processos existentes para o tratamento de efluentes coloridos, os mais comumente aplicados são: adsorção, precipitação, degradação (química, eletroquímica e fotoquímica), biodegradação, uso de membranas especiais (nanofiltração e osmose reversa), e processos de coagulação/floculação (GUARATINI; ZANONI, 2000). Todos esses métodos, por sua vez, apresentam limitações de custos, eficiência e geração de resíduos secundários, demandando mais pesquisas para estabelecer condições e procedimentos mais adequados a cada processo, bem como a possível combinação de mais de uma técnica, visando aumento da eficiência no tratamento (KUNZ *et al.*, 2002).

O processo de adsorção tem se mostrado o método mais comum no tratamento desse tipo de efluente, encontrando grande aplicação industrial, com elevadas taxas de remoção, e precisando de estudos complementares para avaliar os melhores materiais e técnicas a serem

empregadas, bem como a busca por materiais alternativos (MACEDO; LIMA; SILVA FILHO, 2019).

2.3 ADSORÇÃO

A adsorção é um método de transferência de massa caracterizado pela habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Esse método é utilizado como uma etapa final aos tratamentos de efluentes, removendo contaminantes que normalmente não são retirados nos demais processos de tratamento (METCALF & EDDY, 2016).

No processo de adsorção, há o material poroso (adsorvente), no qual as moléculas do contaminante (adsorvato) serão retidas. Quanto ao mecanismo envolvido no processo, o mesmo pode ser classificado como de fisissorção, quimissorção, ou ainda a mistura de ambos (JR; ROOT, 2014; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Na fisissorção, há interações mais fracas entre as moléculas do adsorvato e do adsorvente, sendo elas principalmente do tipo Van der Waals, ligações de hidrogênio e interações dipolo-dipolo (METCALF & EDDY, 2003; YAGUB *et al.*, 2014). O processo só ocorre quando a interação entre o adsorvente e as moléculas do adsorvato é maior do que a interação do adsorvato com o meio fluido em que ele se encontra. O mesmo pode ser reversível, onde a energia envolvida é mais baixa, a adsorção ocorre em toda a superfície do adsorvente, sendo assim inespecífica e podendo ocorrer adsorção em várias camadas (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

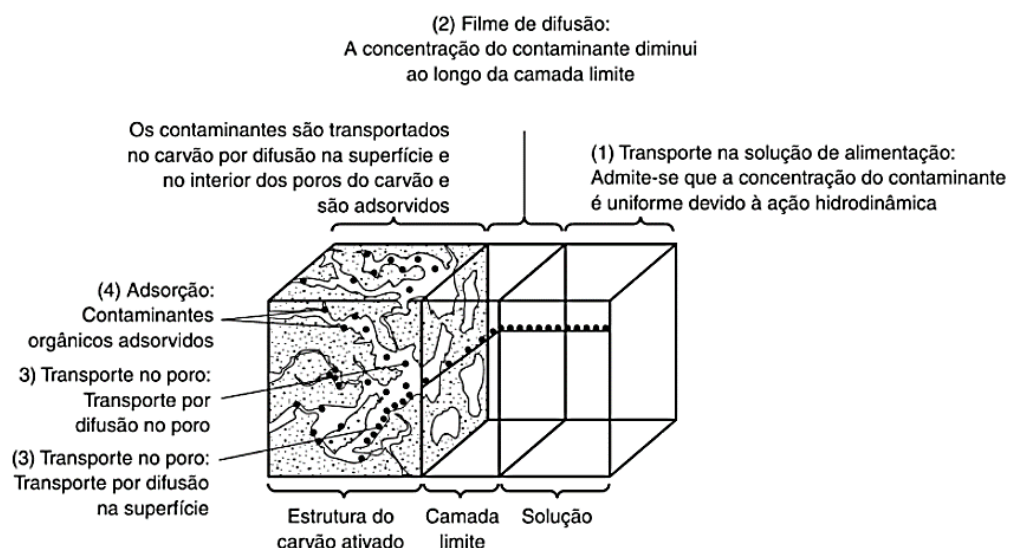
Na quimissorção, há formação de ligações químicas entre as moléculas do adsorvato e do adsorvente, a energia envolvida no processo é mais alta (JR; ROOT, 2014) e as moléculas devem se ligar a sítios específicos, sendo assim localizada (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Como geralmente se deve à troca de elétrons, o processo é dito irreversível, podendo ocorrer em apenas uma camada e geralmente é seguido pela adsorção física (YAGUB *et al.*, 2014).

Durante o tratamento com adsorção ocorrem as seguintes etapas (Figura 1), segundo disposto em Metcalf & Eddy (2003):

- a) transporte na solução de alimentação: ocorre o movimento do material orgânico a ser adsorvido através do líquido para a camada limite do filme fixo de líquido ao redor do adsorvente;

- b) transporte por difusão na camada limite: envolve o transporte por difusão do material orgânico através do filme líquido estagnado até a entrada nos poros do adsorvente;
- c) transporte na superfície e no poro: envolve o transporte do material a ser adsorvido através dos poros por uma combinação de difusão molecular do líquido pelos poros e/ou por difusão ao longo da superfície do adsorvente;
- d) adsorção: envolve o aprisionamento do adsorvato no adsorvente em um ponto de adsorção específico.

Figura 1 — Representação esquemática da adsorção de um contaminante no carvão ativado



Fonte: METCALF & EDDY, 2016

2.3.1 Cinéticas de Adsorção

A cinética de adsorção expressa a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo, a qual é dependente da interação adsorvato-adsorvente (HO, 2004) e envolve a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em um meio líquido externo para o interior da partícula do adsorvente, os quais deverão migrar através dos macroporos para as regiões mais internas da partícula (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A cinética da adsorção do corante no adsorvente é um pré-requisito para escolher as melhores condições de operação para processos em grande escala (YAGUB *et al.*, 2014). Vários modelos cinéticos lineares são utilizados para examinar o mecanismo controlador do processo de adsorção, tais como reação química, controle da difusão e transferência de massa, mas os modelos empregados com maior frequência são os de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

2.3.1.1 Cinética de pseudo-primeira ordem

O modelo de pseudo-primeira ordem foi proposto por Lagergren em 1898, e pode ser representado pela Equação 1 (LAGERGREN, 1898):

$$q(t) = q_{eq}(1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

Em que:

q_{eq} : Quantidade adsorvida de corante no adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1})

$q(t)$: Quantidade de corante no adsorvente em um dado tempo t (mg g^{-1})

k_1 : Constante da taxa de adsorção do modelo pseudo-primeira ordem (min^{-1})

Este modelo considera que a velocidade de adsorção é proporcional ao número de sítios livres no adsorvente, sendo que em ambientes competitivos o acesso do adsorvato aos sítios disponíveis para ocupação seria a etapa limitante do processo de adsorção (MIMURA *et al.*, 2010).

2.3.1.2 Cinética de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem pode ser representado pela Equação 2 (HO; MCKAY, 1998):

$$q(t) = q_{eq} \frac{q_{eq} k_2 t}{q_{eq} k_2 t + 1} \quad (2)$$

Em que:

q_{eq} : Quantidade adsorvida de corante no adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1})

$q(t)$: Quantidade de corante no adsorvente em um dado tempo t (mg g^{-1})

k_2 : Constante da taxa de adsorção do modelo pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)

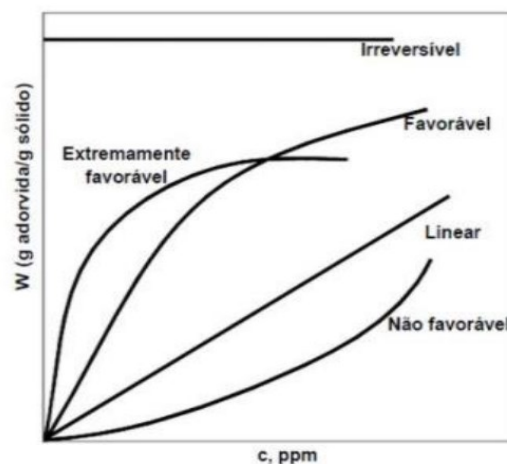
Este modelo considera que a etapa limite da taxa de adsorção é a etapa de quimissorção, envolvendo forças de valência por meio do compartilhamento ou troca de elétrons entre adsorvente e adsorvato (HO; MCKAY, 1999).

E após definidos os tempos de remoção, também torna-se necessário avaliar a capacidade adsorptiva do material, e esse estudo é feito por meio das chamadas isotermas de adsorção.

2.3.2 Isotermas de Adsorção

A quantidade de adsorvato que pode ser aprisionada por um adsorvente é definida posteriormente a outras variáveis já ajustadas, como dosagem, pH, rotação e tempo de equilíbrio estabelecido, sendo função das características e concentração do adsorvato, e também da temperatura. As características do adsorvato relevantes para o processo de adsorção incluem: solubilidade, estrutura molecular, massa molar, polaridade e grau de saturação dos hidrocarbonetos (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Geralmente a quantidade de material adsorvido por unidade de massa do adsorvente é determinada em função da concentração em solução a uma temperatura constante, e a função resultante é chamada de isoterma de adsorção (METCALF & EDDY, 2016).

Figura 2 — Tipos de isotermas de adsorção



Fonte: (McCABE, 2001¹, apud COLETTI, 2017)

A obtenção de uma isoterma de adsorção é um processo em que uma massa de adsorvente é adicionada em um determinado volume de uma série de soluções com concentrações iniciais diferentes e conhecidas. Como visto na Figura 2, quando o equilíbrio de adsorção é atingido, temos a concentração final de soluto na solução em equilíbrio (c) e a

¹ McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**, McGraw-Hill International Ed., 6 ed., 2001.

capacidade de adsorção do adsorvente (W). A partir dos resultados obtidos, as isotermas podem ser classificadas em favoráveis, lineares, não favoráveis, e irreversíveis (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A isoterma linear indica que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida, não ocorrendo saturação do material. As isotermas côncavas são favoráveis, pois indicam que a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida (McCABE, 2001¹, apud COLETTI, 2017; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

As isotermas convexas (ou desfavoráveis) e as irreversíveis indicam que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa, mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. Indicam também que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida (McCABE, 2001¹, apud COLETTI, 2017; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Alguns modelos de isotermas são encontrados na literatura para melhor representar os comportamentos de cada processo, e os mais empregados nos estudos são os modelos de Langmuir e Freundlich.

2.3.2.1 Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir considera que a adsorção ocorre em locais homogêneos específicos dentro do adsorvente, e que a mesma ocorre em monocamada (LANGMUIR, 1918), sendo definida pela Equação 3:

$$q_{eq} = \frac{q_{max} K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (3)$$

Em que:

C_{eq} : Concentração de corante em equilíbrio (mg L⁻¹)

q_{eq} : Quantidade adsorvida de corante no adsorvente no equilíbrio (mg g⁻¹)

q_{max} : Quantidade máxima adsorvida de corante no adsorvente (mg g⁻¹)

K_L : Constante de afinidade de Langmuir (L mg⁻¹)

Segundo Metcalf & Eddy (2016), o modelo de isoterma de Langmuir foi desenvolvido assumindo que:

- a) Há um número específico de pontos de adsorção na superfície do adsorvente, todos com a mesma energia, sendo um processo reversível;
- b) O equilíbrio é atingido quando a taxa de adsorção das moléculas na superfície do adsorvente é igual a taxa de dessorção (processo contrário);
- c) A taxa na qual o processo de adsorção ocorre é proporcional à diferença entre a quantidade adsorvida a uma concentração específica e a quantidade que pode ser adsorvida naquela concentração. Sendo que na concentração em equilíbrio, essa diferença é zero.

2.3.2.2 Isoterma de Freundlich

O modelo de isoterma de Freundlich é o mais amplamente utilizado para descrever as características de adsorção. Foi desenvolvido empiricamente por Freundlich (1906), e é definido pela Equação 4:

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n} \quad (4)$$

Em que:

C_{eq} Concentração de corante em equilíbrio (mg L⁻¹)

q_{eq} : Quantidade adsorvida de corante no adsorvente no equilíbrio (mg g⁻¹)

n Parâmetro empírico de Freundlich relacionada à heterogeneidade da superfície (adimensional)

K_F Parâmetro empírico de Freundlich (L g⁻¹)

O modelo de Freundlich considera uma superfície de adsorção heterogênea, que possui locais desiguais disponíveis, com diferentes energias de adsorção (YAGUB *et al.*, 2014).

2.4 Materiais Adsorventes

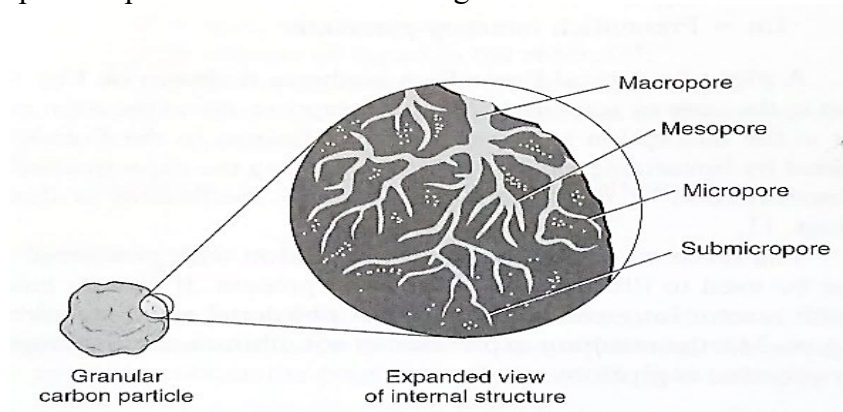
Os adsorventes comerciais devem apresentar uma série de características favoráveis quanto a eficiência de adsorção, seletividade em relação ao soluto, alta resistência mecânica, perda de carga, baixo custo de obtenção e processamento, aglomeração, inércia química e densidade, porém a propriedade mais importante é a área interfacial (área externa mais área dos poros) (COELHO *et al.*, 2014).

Entre os principais adsorventes utilizados no tratamento de efluentes estão o carvão ativado, o hidróxido de ferro granular e a alumina, e por ter custo inferior e maior capacidade de regeneração, o adsorvente mais utilizado é o carvão ativado (METCALF & EDDY, 2016).

O carvão ativado é um material poroso, com área superficial interna elevada (em torno de 500 a 1.500 m² g⁻¹) obtido através de técnicas de oxidação controlada, em fornos especiais, onde o material, especialmente aquele com altos teores de carbono (materiais orgânicos, como cascas de amêndoa, coco e nozes; e outros materiais, incluindo madeiras, ossos e carvão) é carbonizado, removendo os materiais voláteis (METCALF & EDDY, 2003; TELLES *et al.*, 2010).

O processo de ativação é importante para obter uma estrutura interna altamente porosa, que é a necessária ao processo (TELLES *et al.*, 2010; PELEKANI; SNOEYINK, 1999). A porosidade do adsorvente é definida de acordo com o diâmetro dos poros, pela presença dos macroporos (> 50 nm), mesoporos (2 a 50 nm), microporos (< 2 nm) e submicroporos (< 0,4 nm) (THOMMES *et al.*, 2015; ZDRAVKOV *et al.*, 2007), como demonstrado na Figura 3. Mas a superfície de contato dos macroporos e mesoporos é pequena se comparado com a dos microporos e submicroporos (METCALF & EDDY, 2003).

Figura 3 — Superfície porosa do carvão ativado granular



Fonte: METCALF & EDDY, 2003

Cada adsorvente apresentará uma superfície porosa diferente, o que implica alteração na área superficial disponível para o processo de adsorção (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Esse parâmetro é fundamental no desenvolvimento de adsorventes alternativos, onde muitas vezes buscam-se materiais de menor custo, porém que possuam as condições mais adequadas e propícias à remoção dos contaminantes.

Entre as variadas técnicas de modificação de materiais adsorventes, o estudo de materiais magneticamente modificados é aqui destacado, uma vez que apresentam vantagens de remoção quando empregados em sistema batelada. Esse adsorvente permite sua separação do efluente por um simples campo magnético e leva ao desenvolvimento de um processo limpo e seguro para a redução da poluição da água (ROCHER *et al.*, 2008).

Safarik; Horska e Safarikova (2011) prepararam um adsorvente magnético de grãos gastos da indústria cervejeira pelo contato do material moído com um fluido magnético estabilizado em ácido perclórico (HClO_4), e utilizaram para testar vários corantes de classes diferentes. Os autores observaram que havia diferenças significativas na remoção dos corantes, até mesmo entre os pertencentes a um mesmo grupo, e obtiveram para o Bismarck brown Y, da classe dos *diazo* corantes (ou reativos), redução de 40% na concentração e capacidade máxima adsortiva de $72,4 \text{ mg g}^{-1}$ após 4 horas de contato.

Costa (2018) realizou a mistura de casca de soja com um polímero magnético, que foi carbonizada e ativada em reator de pirólise para obtenção de carvão ativado. O estudo visava adsorver e recuperar ácido cafeico de um efluente industrial, apresentando a melhor capacidade adsortiva de 418 mg g^{-1} , e atingindo uma capacidade de remoção para efluente real, de 50 mg g^{-1} .

Pergher *et al.* (2005) sintetizaram zeólitas magnéticas com diferentes proporções de óxido de ferro e compararam ao material puro na remoção de Zn^{2+} e Cu^{2+} . Os autores observaram que não houve diferença significativa entre os materiais, indicando que a escolha do mais adequado adsorvente pode levar em conta aquele que tiver maior facilidade de remoção por imã, sem comprometer a capacidade de adsorção do material.

Mao *et al.* (2016) prepararam um compósito magnético de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$, por síntese hidrotérmica em uma etapa, modificado por tratamento térmico em atmosfera inerte de nitrogênio, e então utilizado como adsorvente para remoção de ciprofloxacina (CIP). Os resultados indicam que o adsorvente modificado possui magnetismo substancial e possui uma grande área específica, o que favorece a adsorção de CIP.

Altintig *et al.* (2017) adicionaram características magnéticas ao carvão ativado de casca de nozes, com utilização de soluções de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e FeCl_3 . O carvão magnético

produzido foi usado efetivamente para a remoção do azul de metileno da solução aquosa, encontrando capacidade máxima de adsorção de 330,0 e 357,1 mg g⁻¹ para o carvão ativado e para o carvão magnético a cerca de 25 °C, respectivamente.

Altintig *et al.* (2018) avaliaram a viabilidade de remoção do verde malaquita de soluções aquosas em carvão ativado magnético. A capacidade máxima de adsorção do adsorvente magnético sintetizado foi encontrada na faixa de 217,68 - 311,40 mg g⁻¹ a cerca de 25-45 °C enquanto foi determinada entre 103,64 e 106,54 mg g⁻¹ para o carvão ativado sem a modificação. Todos os resultados mostraram que o adsorvente sintetizado foi um adsorvente eficaz na remoção desse corante, além de apresentar propriedades vantajosas como elevada área superficial e porosidade.

Com todos esses estudos apresentados, mostra-se a necessidade de avaliar o efeito da impregnação do material magnético no adsorvente, para a capacidade adsortiva do mesmo, visando obter as melhores condições para a aplicação nos sistemas de tratamento para efluentes com corantes.

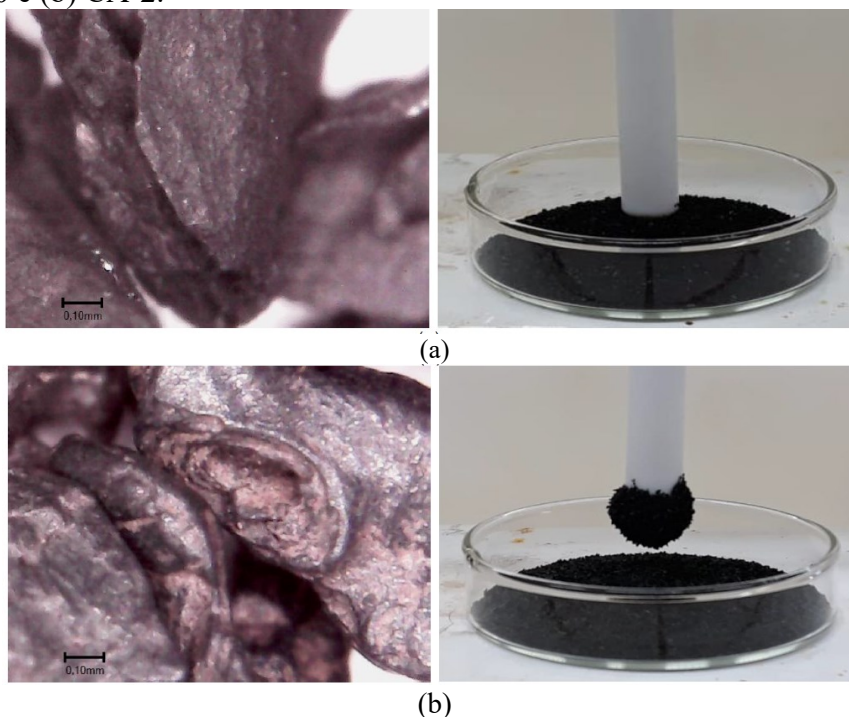
2.4.1 Compósito de carvão ativado de ossos e óxido de ferro produzido por Käfer (2018)

Käfer (2018) produziu e caracterizou dois compósitos de carvão de ossos e óxidos de ferro com diferentes concentrações de ferro. Os compósitos foram preparados utilizando um carvão ativado de ossos comercial (CA-0) que foi impregnado com óxidos de ferro pela precipitação a partir de soluções de FeSO₄.7H₂O, com diferentes concentrações, e soluções de KOH e KNO₃. Os compósitos foram denominados de CA-1 e CA-2.

Foram realizadas caracterizações dos materiais, tais como análise dos grupos funcionais por infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), determinação do comportamento térmico do material por termogravimetria (TG), determinação dos aspectos visuais, número de iodo, ponto de carga zero (PCZ), volume de poros (BJH), área superficial específica (BET), diâmetro médio de poros, determinação do teor de ferro e da lixiviação do mesmo, e também análises de difração de raio-X (DRX).

Entre os carvões modificados, observou-se que o processo de precipitação do óxido de ferro foi responsável pela produção de diferentes óxidos, com coloração e comportamentos diferentes, apresentando propriedades magnéticas no CA-2, sugerindo a existência de magnetita (Fe₃O₄), como apresentado na Figura 4 (KÄFER, 2018).

Figura 4 — Aspectos visuais do CA-0 e CA-2 e comportamento frente à aproximação de um ímã: (a) CA-0 e (b) CA-2.



Fonte: Adaptado de Käfer (2018)

Houve certa obstrução de alguns poros com o processo de impregnação, demonstrada pela diminuição do número de iodo, que pode ser vista na Tabela 1 do Item 3.1, porém, de acordo com a autora, isso influenciou pouco nas propriedades texturais do carvão, e mostraram-se estáveis os materiais preparados (KÄFER, 2018).

A combinação da adsorção no carvão e a oxidação com H_2O_2 para remover o corante preto reativo 5 mostrou-se satisfatória para todos os carvões neste estudo. Porém a autora não estudou de maneira mais aprofundada o processo de adsorção, necessitando avaliar a sua adequação aos modelos cinéticos e isotérmicos, a fim de verificar sua viabilidade na remoção desse corante.

A modificação dos adsorventes para a forma magnética relatado nesses estudos, se mostra muito interessante e promissora. Mas ao mesmo tempo, necessita avaliar a influência da impregnação das partículas magnéticas no material, para a capacidade adsorptiva bem como para a remoção do adsorvente por ímãs, buscando fornecer um material com um diferencial: a facilidade de remoção do adsorvente, via aplicação de campo magnético, após tratamento em sistema de batelada.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Os adsorventes utilizados nesse trabalho foram o carvão ativado de ossos bovinos comercial (marca BONECHAR - LTDA) e carvão ativado de ossos bovinos magnético preparado por Käfer (2018), aqui denominados de BC e FeBC, respectivamente. As características dos adsorventes estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1— Propriedades físico-químicas para os materiais BC e FeBC

Propriedades	BC	FeBC
Teor de ferro (%)	0,740	3,320
Número de iodo (mg g ⁻¹)	122,385	107,245
Áreas superficial específica (BET) (m ² g ⁻¹)	117,900	130,600
Volume total de poros (BJH) (cm ³ g ⁻¹)	0,287	0,209
Diâmetro médio de poros (nm)	10,042	7,006
Ponto de carga zero (PCZ)	9,10	9,36

Fonte: dados adaptados de Käfer (2018)

O corante utilizado é da classe dos reativos azo e chamado de preto reativo 5. O mesmo possui nome comercial de Azul Marinho Biomax BL 111% (Tabela 2) e foi fornecido por uma empresa da região Oeste do Paraná.

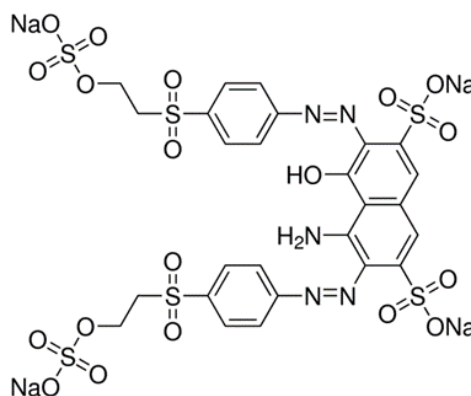
Para a realização dos experimentos cinéticos e de equilíbrio nos testes de adsorção do corante, foi preparada inicialmente uma solução estoque de corante com água destilada, na concentração de 1000 mg L⁻¹, a qual foi utilizada em novas diluições para utilização nos testes. O pH das soluções foi ajustado a partir da adição de ácido nítrico (HNO₃) ou de solução de hidróxido de potássio (KOH) a 0,1 mol L⁻¹, e com o uso de medidor de pH modelo *LUCA-210*.

Para a realização da curva analítica (Anexo A), foram preparadas soluções nas concentrações de 10, 20, 30, 40 e 50 mg L⁻¹. As leituras foram realizadas em um espectrofotômetro, de tamanho de cela de 1,0 cm, a 598 nm, que é o comprimento de onda de máxima absorção para esse corante, obtido por varredura na área do espectro visível. Para tanto, realizou-se a leitura da água destilada como branco, e a leitura das soluções preparadas, sendo plotada a curva analítica, de acordo com a lei de Lambert-Beer, para a concentração em função da absorbância, em um gráfico (BUIJS, K.; MAURICE, M. J., 1969). Com a equação da reta obtida, pôde-se calcular a concentração das amostras analisadas durante todos os experimentos.

Tabela 2 — Características físico-químicas do corante têxtil preto reativo 5

Características	
Classe química	Reativo azo
Número do CAS	17095-24-8
Fórmula molecular	$C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$
Peso molecular ($g\ mol^{-1}$)	991,82

Fórmula estrutural



Fonte: Adaptado de Sigma-Aldrich ® (2021)

3.2 AVALIAÇÃO DO pH NO PONTO DE CARGA ZERO (pH_{PCZ})

O pH_{PCZ} determina o pH em que a superfície de um material possui carga neutra (RAIJ, 1973). A técnica utilizada foi baseada em Smičiklas *et al.* (2005).

A metodologia consistiu em ajustar 20 mL da solução de KNO_3 a $0,1\ mol\ L^{-1}$ em diferentes valores de pH (entre 3 e 12), por meio da utilização de soluções de HNO_3 e KOH , a $0,1\ mol\ L^{-1}$. Após o ajuste do pH nas faixas desejadas, colocou-se a solução em contato com 0,1 g de adsorvente, e comparou-se o pH inicial de cada solução com o pH após cerca de 20 horas em agitação a 150 rpm e cerca de $30\ ^\circ C$. O pH_{PCZ} corresponde à média dos pontos nos quais o pH final se manteve constante, independentemente do pH inicial, e portanto, a faixa onde a superfície se comporta como um tampão (SMIČIKLAS *et al.*, 2000). Os testes foram realizados em triplicata.

3.3 INFLUÊNCIA DA DOSAGEM DE ADSORVENTE

Para esse teste foram definidas as dosagens de 2, 3, 4, 6, 8 e $10\ g\ L^{-1}$. Para isto, foram pesadas respectivamente 0,1, 0,15, 0,2, 0,3, 0,4 e 0,5 g dos adsorventes e colocou-se em contato com 50 mL de solução de corante na concentração de $200\ mg\ L^{-1}$, com pH ajustado em 3. Uma amostra sem a adição dos adsorventes foi utilizada para controle.

As amostras permaneceram em incubadora (modelo *Macro Labor*) com agitação controlada a 150 rpm, na temperatura de 38 °C por 4 dias. A velocidade de agitação de 150 rpm foi utilizada com o intuito de garantir a minimização dos efeitos da camada limite no sistema adsorvato/adsorvente, como também observado por Honorio (2017).

Após esse período, as amostras foram retiradas, mediu-se novamente o pH e realizou-se a leitura da absorbância das amostras, utilizando espectrofotômetro modelo *Genesys 10uv Scanning*. Para todas as amostras, realizou-se duplicatas, e utilizou-se a Equação A1, disponível no Anexo 1, para o cálculo de concentração de corante remanescente.

3.4 INFLUÊNCIA DO pH INICIAL NA ADSORÇÃO

Para determinar a influência do pH no processo de adsorção do corante, soluções de concentração inicial de corante em 200 mg L⁻¹ foram preparadas e ajustadas a uma faixa de valores de pH inicial entre 3 e 12. Em cada erlenmeyer foram utilizados 50 mL da solução de corante em contato com 0,2 g de adsorvente. As amostras permaneceram em incubadora (modelo *Macro Labor*) com agitação controlada a 150 rpm, na temperatura de 38 °C por 4 dias.

Após os 4 dias, as amostras foram retiradas, mediu-se o pH, e determinou-se a concentração do corante em solução por meio de espectrofotômetro modelo *Genesys 10uv Scanning* e a quantidade remanescente de corante foi determinada conforme Equação A1, disponível no Anexo 1. Os experimentos foram realizados em duplicata.

3.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO EM BATELADA

Amostras de 50 mL na concentração de 200 mg L⁻¹ de corante foram postas em contato com 0,2 g de adsorvente, e mantidas em incubadora de agitação orbital na temperatura e rotação fixas em 40 °C e 150 rpm, respectivamente.

Foram preparados erlenmeyers em duplicata para cada tempo pré-determinado. E após esses tempos, foram retiradas as amostras e quantificadas com leitura em espectrofotômetro modelo *Genesys 10uv Scanning*, utilizando também a Equação A1.

A quantidade removida em cada instante de tempo foi calculada de acordo com a Equação 5:

$$q_{(t)} = (C_0 - C_{(t)}) \times \frac{V}{m} \quad (5)$$

Em que:

$C_{(t)}$: Concentração remanescente do analito no tempo t (mg L⁻¹)

$q_{(t)}$: Quantidade adsorvida do analito no tempo t (mg g⁻¹).

C_0 : Concentração inicial do analito (mg L⁻¹)

V : Volume de solução (L)

m : Massa de adsorvente (g)

A cinética de adsorção do corante foi avaliada a partir dos modelos de pseudo-primeira (Equação 1) e pseudo-segunda ordem (Equação 2). Os parâmetros dos modelos foram calculados a partir do uso do software Estatística para Windows®, método não-linear Simplex e função objetivo, soma do quadrado do erro (observado-predito)². Os gráficos foram montados com o uso do software OriginPro versão 8.5.

3.6 ISOTERMA DE ADSORÇÃO EM BATELADA

A capacidade máxima adsortiva do material foi avaliada por meio de isoterma de adsorção. Amostras de 50 mL contendo 100, 150, 200, 250, 300, 400, 500, 600, 700 e 800 mg L⁻¹ de corante foram transferidas para os erlenmeyers com 0,2 g de adsorvente. Os frascos foram mantidos sob agitação controlada de 150 rpm, por 96 horas. Após atingir o tempo de equilíbrio, alíquotas de corante foram retiradas e quantificadas mediante espectrofotometria do visível com aparelho *UV-Vis Merck*, modelo *Espectroquant Pharo 100*, e para o cálculo da concentração de corante remanescente, utilizou-se a Equação A2, disponível no Anexo 1. Os experimentos foram realizados em duplicata.

A quantidade de corante removida no equilíbrio foi calculada de acordo com a Equação 6:

$$q_{eq} = (C_0 - C_{eq}) \times \frac{V}{m} \quad (6)$$

Em que:

$q_{(eq)}$: Quantidade de corante removida no equilíbrio (mg g⁻¹)

- C_0 : Concentração inicial do analito (mg L^{-1})
 C_{eq} Concentração de corante no equilíbrio (mg L^{-1})
 V : Volume de solução (L)
 m : Massa de adsorvente (g)

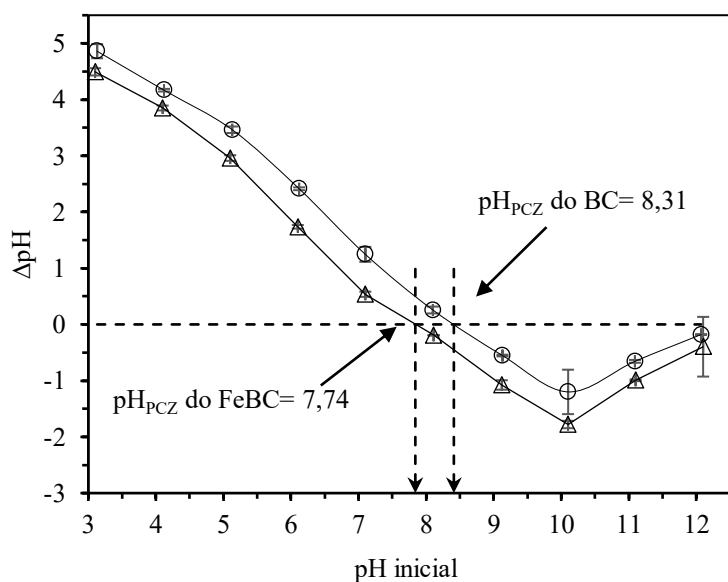
Os dados de equilíbrio de adsorção foram avaliados usando modelos empíricos de isotermas propostos na literatura, sendo os modelos de Langmuir (Equação 3) e Freundlich (Equação 4). Os parâmetros dos modelos de isoterma foram estimados usando os mesmos procedimentos descritos para os modelos cinético. Os gráficos foram montados com o uso do software OriginPro versão 8.5.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 AVALIAÇÃO DO pH NO PONTO DE CARGA ZERO (pH_{PCZ})

A Figura 5 apresenta o ponto de carga zero para os dois materiais adsorventes. Em valores de pH inferiores ao pH_{PCZ} , a superfície do adsorvente pode estar carregada positivamente, favorecendo a adsorção de substâncias de caráter negativo ou vice-versa (SMIČIKLAS *et al.*, 2000). O corante preto reativo 5, utilizado no estudo, possui caráter negativo, devido ao grupo cromóforo, o que favorece então sua adsorção em pH inferior ao pH_{PCZ} .

Figura 5 — Ponto de carga zero para os dois materiais adsorventes. (0,1 g de adsorvente; 20 mL de KNO_3 a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; pH= 3 a 12; $t= 20 \text{ h}$; agitação= 150 rpm e $T= 30 \text{ }^\circ\text{C}$).



Fonte: Autoria própria

Foi observada diferença no valor do ponto de carga zero entre os dois materiais, isso se deve a impregnação feita no carvão para magnetizá-lo. Após a magnetização feita por Käfer (2018), a mesma realizou a lavagem do material e deixou um tempo em repouso em água destilada, a fim de remover possíveis materiais não impregnados no mesmo, e isso acabou tirando um pouco do caráter básico do material, que é composto em sua maioria de hidroxiapatita (cerca de 70 a 75%) (BONECHAR CARVÃO ATIVADO®, 2021), levando FeBC a um pH_{PCZ} de 7,74, em comparação ao BC, que foi de 8,31.

Käfer (2018) encontrou pH_{PCZ} de 9,10 e 9,36 para o BC e FeBC, respectivamente. Esses valores foram superiores aos dos atuais resultados e podem estar relacionados às soluções

utilizadas para o ajuste do pH, visto que ela utilizou soluções de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH), diferentemente desse estudo, onde foi utilizado o HNO₃ e o KOH.

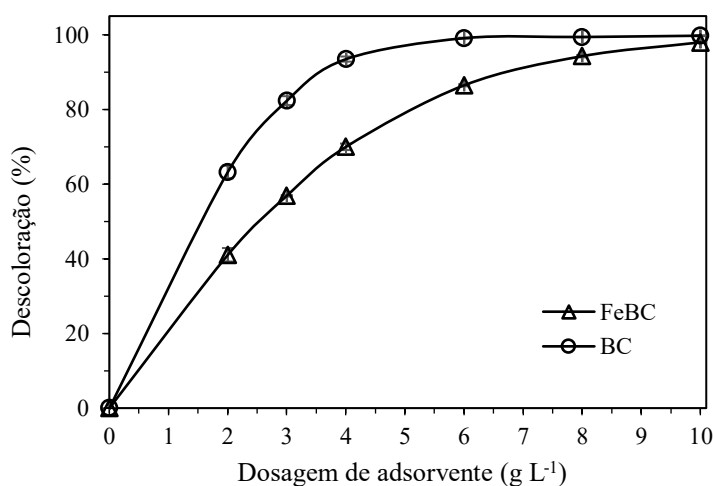
A carga superficial da hidroxiapatita é resultado não apenas da adsorção de íons determinantes potenciais (H⁺ e OH⁻), mas também de dissolução e reações hidrolíticas que ocorrem na solução sólida (SMIČIKLAS *et al.*, 2000).

Smičiklas *et al.* (2000) consideraram importante a utilização de uma solução de KNO₃ para determinação do pH_{PCZ} para a hidroxiapatita sintética, visto que o K⁺ e o NO₃⁻ são íons eletrólitos inertes na superfície do adsorvente de ossos, que tem em sua composição a hidroxiapatita, e agem como contraíons para qualquer carga superficial. Assim o pH_{PCZ} é independente da concentração desses eletrólitos, visto que nenhuma sorção específica ocorre no material. Essa técnica então garante que o pH_{PCZ} obtido no presente estudo seja o mais representativo possível.

4.2 INFLUÊNCIA DA DOSAGEM

Os resultados dos testes de dosagem de adsorvente na remoção do corante são apresentados nas Figuras 6 e 7. Observa-se uma maior remoção do corante para a mostra BC em comparação à FeBC. Nas condições dos testes, a amostra BC alcançou 100% de remoção na dosagem de 6 g L⁻¹ enquanto que para a mostra FeBC, em aproximadamente 10 g L⁻¹.

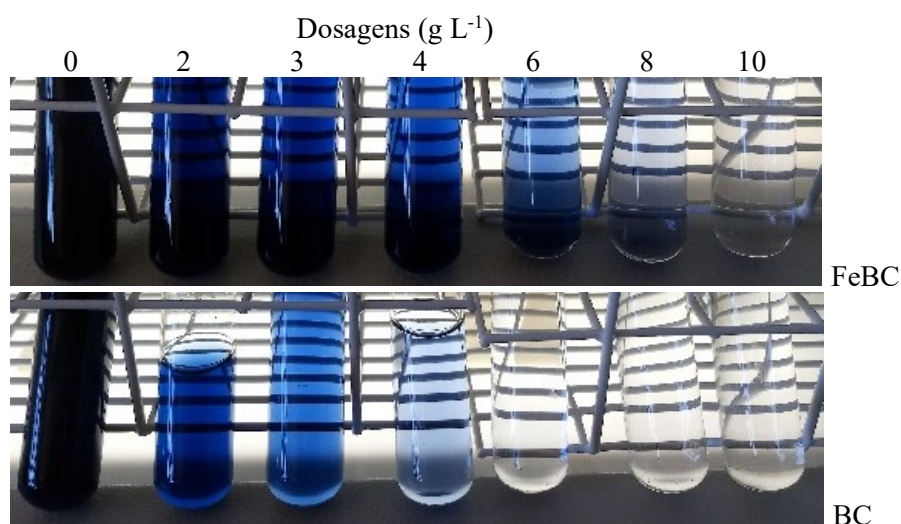
Figura 6 — Influência da dosagem para os dois materiais adsorventes. (C= 200 mg L⁻¹; pH inicial 3,0; agitação= 150 rpm; T= 38°C; t= 4 dias; dosagens= 2, 3, 4, 6, 8 e 10 g L⁻¹.)



Fonte: Autoria própria

A partir dos resultados obtidos nesse experimento, foi possível definir que a melhor dosagem para utilizar nos testes posteriores seria a de 4 g L^{-1} . Isso foi considerado pois preferia-se que mantivesse uma taxa de remoção alta, porém que nenhum dos dois materiais chegasse muito próximo de 100% de remoção, podendo assim estimar a saturação do adsorvente.

Figura 7 — Remoção do corante para FeBC e BC. ($C= 200 \text{ mg.L}^{-1}$; pH inicial= 3,0; agitação= 150 rpm; $T= 38^\circ\text{C}$; $t= 4$ dias; dosagens= 2, 3, 4, 6, 8 e 10 g L^{-1})



Fonte: Autoria própria

Na Figura 7, observa-se a redução da concentração de corante da solução ao variar as dosagens de adsorvente. Na dosagem de 4 g L^{-1} , as remoções foram de 93,5% e 70% para as amostras BC e FeBC, respectivamente. Isso pode ser atrelado ao fato de que a impregnação do BC com magnetita para obter o FeBC obstrui parte dos poros do material, o que provoca decaimento em sua capacidade adsortiva (KÄFER, 2018). As características de poros dos materiais apresentados na Tabela 1 indicam uma redução de cerca de 27% no volume médio de poros.

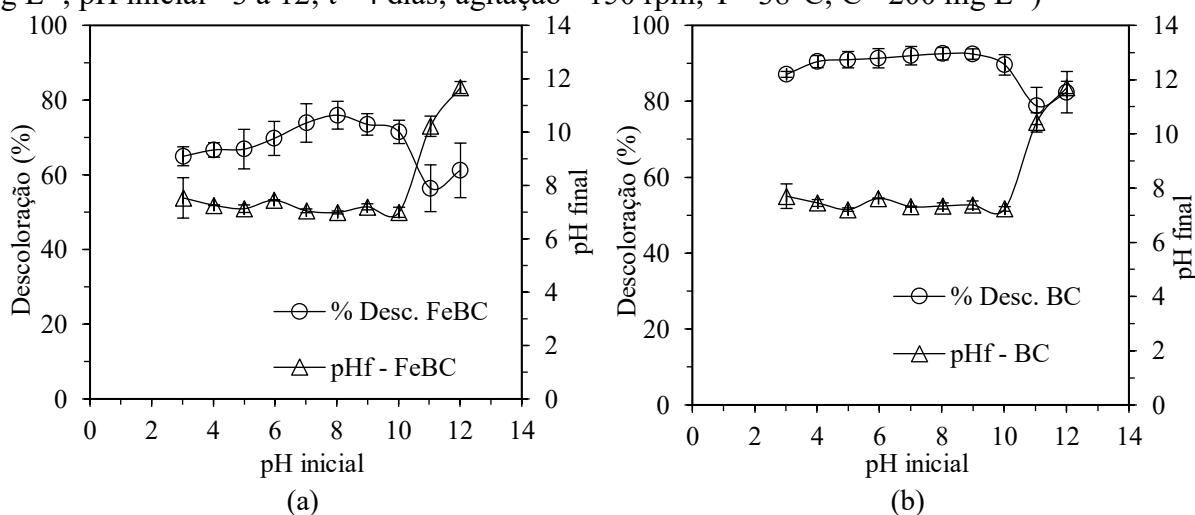
4.3 INFLUÊNCIA DO pH INICIAL NA ADSORÇÃO

A influência do pH da solução no processo de adsorção é importante, visto que em certas faixas o mesmo pode ser favorável e em outras não. A característica de carga do adsorvato afeta diretamente essa relação, uma vez que compostos carregados positivamente tendem a possuir maior interação com um material adsorvente que possua carga superficial negativa, e assim vice-versa (CADAVAL JR *et al.*, 2015). No caso dos adsorventes estudados, suas faixas

de pH_{PCZ} estão entre os valores de 7 e 9, o que determina que em valores de pH inferiores o material adsorvente estará com carga superficial positiva, favorecendo a remoção do corante preto reativo 5, que possui característica majoritariamente negativa, como visto na Tabela 2.

Na Figura 8 são apresentados os resultados dos testes de remoção do corante usando soluções com diferentes pH iniciais.

Figura 8 — Variação do pH e descoloração para os materiais: (a) FeBC (b) BC. (Dosagem= 4 g L⁻¹; pH inicial= 3 a 12; t= 4 dias; agitação= 150 rpm; T= 38°C; C= 200 mg L⁻¹)



Fonte: Autoria própria

Para o BC, a descoloração obteve altos índices em quase todas as faixas de pH inicial, ficando acima de 80%, exceto em pH 11 e 12, e essa condição também foi observada para o FeBC, que teve remoção acima de 60%, exceto em pH 11 e 12. Devido ao corante reativo ser aniônico (CADAVAL JR *et al.*, 2015) ao utilizar grandes quantidades de solução de ajuste de pH, os íons OH⁻ da solução de KOH competem com o corante para adsorverem aos poros do carvão, ocasionando essa condição.

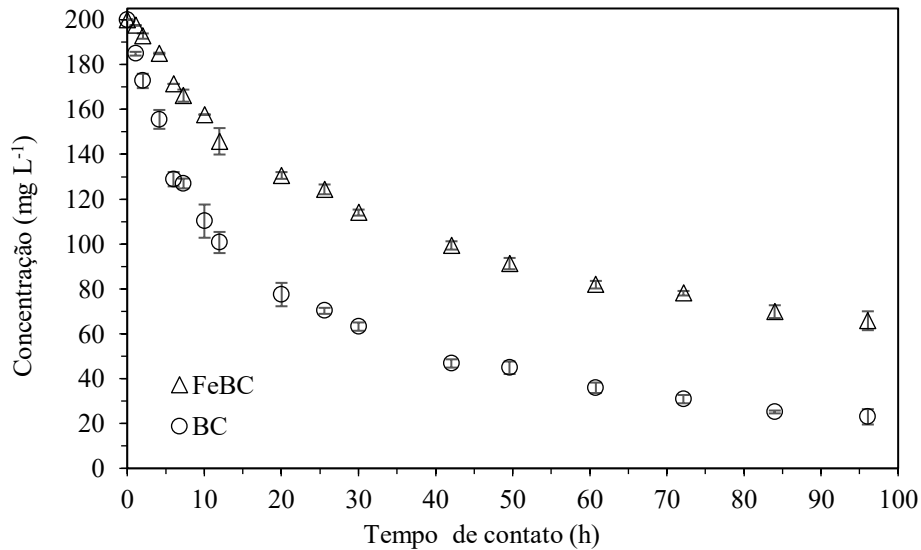
Nas faixas de pH de 3 a 10, independente do pH inicial das soluções, as mesmas apresentaram um mesmo pH final, o que mostra a tendência do adsorvente de levar a solução a um pH próximo do pH_{PCZ} . Assim, verificou-se que não haveria necessidade de correção de pH da solução nos testes cinéticos e de equilíbrio de adsorção.

4.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A redução da concentração do corante reativo em função do tempo de contato com os adsorventes é apresentada na Figura 9. Observa-se uma redução mais significativa da

concentração nas primeiras horas para ambos adsorventes, sendo mais acentuada para a amostra BC. O tempo necessário para remover 50% do corante foi de 12 horas para o BC e de 42 horas para o FeBC. Após 84 horas de contato, a concentração de corante tendeu-se a estabilizar, para ambos os materiais adsorventes.

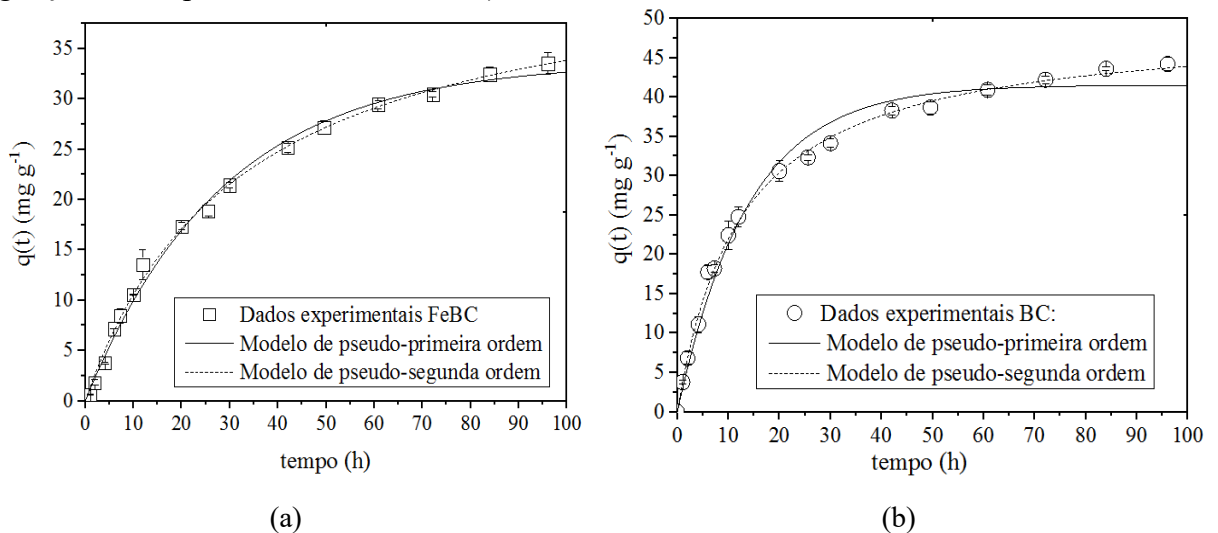
Figura 9 — Variação da concentração de corante em relação ao tempo de contato. ($C= 200 \text{ mg L}^{-1}$; agitação= 150 rpm; $T= 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $t= 4 \text{ dias}$)



Fonte: Autoria própria

Na Figura 10 são apresentados os dados experimentais e preditos pelos dois modelos cinéticos para a remoção do corante usando os dois adsorventes.

Figura 10 — Cinética de adsorção para os adsorventes: (a) FeBC e (b) BC. ($C= 200 \text{ mg L}^{-1}$; agitação= 150 rpm; $T= 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $t= 4 \text{ dias}$)



Fonte: Autoria própria

Nas horas iniciais, a concentração do corante decai e o $q(t)$ aumenta, o que indica que há uma maior quantidade de sítios livres. Na sequência, os sítios de adsorção vão sendo ocupados pelo corante ocorrendo a diminuição na quantidade de corante adsorvida. A partir de 86 horas, $q(t)$ tendendo a se estabilizar.

O modelo de pseudo-primeira ordem admite que a velocidade de adsorção é proporcional ao número de sítios livres no adsorvente (MIMURA *et al.*, 2010); já o modelo de pseudo-segunda ordem considera que a etapa limite da taxa de adsorção é a etapa de quimissorção na superfície, envolvendo forças de valência por meio do compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato (HO; MCKAY, 1999).

Pode-se observar na Figura 10 que os pontos experimentais seguiram ambos os modelos cinéticos ao longo do processo de adsorção. Porém com melhor adaptação ao de pseudo-segunda ordem para os dois adsorventes.

Os dados da modelagem da cinética de adsorção a partir dos dados de $q(t)$ versus tempo estão apresentados na Tabela 3. Com o intuito de se fazer a comparação entre os modelos cinéticos, foram considerados os valores experimentais no equilíbrio (q_{eq}) de 44,21836 mg g⁻¹ e 33,52063 mg g⁻¹ para as amostras BC e FeBC, respectivamente.

Tabela 3 — Dados cinéticos de BC e FeBC avaliados por meio do Statística para Windows ® e gráficos elaborados no OriginPro.

Adsorvente	Pseudo-primeira ordem	Pseudo-segunda ordem
BC	$k= 1,205.10^{-3} \pm 8,503.10^{-5} \text{ min}^{-1}$	$k= 2,723.10^{-5} \pm 1,310.10^{-6} \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$
	$q_{eq}= 41,557 \pm 0,835 \text{ mg g}^{-1}$	$q_{eq}= 49,353 \pm 0,550 \text{ mg g}^{-1}$
	$R^2= 0,993$	$R^2= 0,999$
	$Final\ loss= 47,577$	$Final\ loss= 7,499$
	$p\text{-valor} (q_{eq})= 4,520.10^{-18}$	$p\text{-valor} (q_{eq})= 6,744.10^{-22}$
	$p\text{-valor} (k)= 4,342.10^{-10}$	$p\text{-valor} (k)= 1,803.10^{-12}$
FeBC	$k= 5,831.10^{-4} \pm 3,114.10^{-5} \text{ min}^{-1}$	$k= 1,144.10^{-5} \pm 9,532.10^{-7} \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$
	$q_{eq}= 33,680 \pm 0,709 \text{ mg g}^{-1}$	$q_{eq}= 44,779 \pm 1,106 \text{ mg g}^{-1}$
	$R^2= 0,998$	$R^2= 0,999$
	$Final\ loss= 11,101$	$Final\ loss= 6,508$
	$p\text{-valor} (q_{eq})= 9,118.10^{-18}$	$p\text{-valor} (q_{eq})= 9,755.10^{-17}$
	$p\text{-valor} (k)= 8,174.10^{-12}$	$p\text{-valor} (k)= 4,281.10^{-9}$

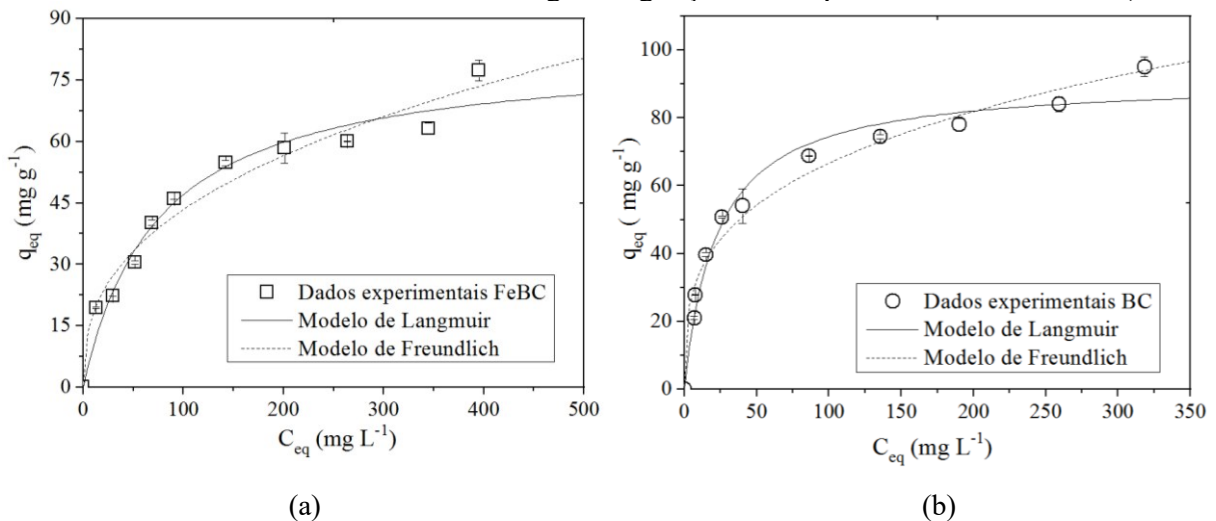
Fonte: Autoria própria

De fato, para o BC e FeBC, ambos os modelos representaram bem os dados experimentais, indicados pelos altos valores de coeficientes de determinação ($R^2 > 0,99$) e baixos valores da função objetivo (*Final loss*). Porém, verifica-se um melhor ajuste para o modelo de pseudo-segunda ordem.

4.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Na Figura 11 são apresentados os dados experimentais e preditos pelos dois modelos de isotermas para a remoção do corante usando os dois adsorventes. Observa-se, a partir do formato das isotermas, que o processo se mostrou favorável, indicando que a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida (McCABE, 2001¹, apud COLETTI, 2017; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Figura 11 — Isotermas de adsorção para os adsorventes (a) FeBC e (b) BC. ($C = 100, 150, 200, 250, 300, 400, 500, 600, 700$ e 800 mg L^{-1} ; agitação = 150 rpm ; $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 4$ dias)



Fonte: Autoria própria

Pode-se observar na Figura 11 que os dados experimentais de equilíbrio para ambos os materiais não apresentaram um comportamento bem definido em relação os modelos de isotermas estudados. O modelo de Langmuir, assume que há um número específico de pontos de adsorção na superfície do adsorvente, todos com a mesma energia, já o modelo de Freundlich considera uma superfície de adsorção heterogênea, que possui locais desiguais disponíveis, com diferentes energias de adsorção, possibilitando formação de multicamadas (METCALF & EDDY, 2016).

Na Tabela 4 são apresentados os dados dos ajustes dos modelos nas isotermas de adsorção a partir dos dados de C_{eq} versus q_{eq} .

Para as isotermas, verifica-se que os dados experimentais foram representados de forma semelhante por ambos os modelos, conforme observado pelo valor de R^2 e função

objetivo. Para a amostra BC os dados experimentais foram um pouco melhor representados pelo modelo Langmuir, em quanto que para o FeBC foi o modelo de Freundlich.

Tabela 4 — Dados de isoterma de BC e FeBC avaliados por meio do Statística para Windows® e gráficos elaborados no OriginPro.

Adsorvente	Langmuir	Freundlich
BC	$k_L = 4,434.10^{-2} \pm 6,693.10^{-3} \text{ L mg}^{-1}$	$k_F = 16,976 \pm 2,813 \text{ L g}^{-1}$
	$q_{m\acute{a}x} = 91,279 \pm 3,337 \text{ mg g}^{-1}$	$n = 3,367 \pm 0,386$
	$R^2 = 0,989$	$R^2 = 0,988$
	$Final\ loss = 192,282$	$Final\ loss = 201,018$
	$p\text{-valor}(q_{m\acute{a}x}) = 5,652.10^{-10}$	$p\text{-valor}(k_F) = 1,941.10^{-4}$
	$p\text{-valor}(k_L) = 9,652.10^{-5}$	$p\text{-valor}(n) = 1,114.10^{-5}$
FeBC	$k_L = 1,334.10^{-2} \pm 2,699.10^{-3} \text{ L.mg}^{-1}$	$k_F = 7,406 \pm 1,494 \text{ L g}^{-1}$
	$q_{m\acute{a}x} = 82,191 \pm 5,348 \text{ mg g}^{-1}$	$n = 2,606 \pm 0,258$
	$R^2 = 0,983$	$R^2 = 0,985$
	$Final\ loss = 172,740$	$Final\ loss = 154,503$
	$p\text{-valor}(q_{m\acute{a}x}) = 0,130.10^{-8}$	$p\text{-valor}(k_F) = 7,833.10^{-4}$
	$p\text{-valor}(k_L) = 7,993.10^{-4}$	$p\text{-valor}(n) = 3,242.10^{-6}$

Fonte: Autoria própria

O FeBC pode ter se adaptado melhor ao modelo de Freundlich pelo fato de estar impregnado com partículas magnéticas, o que lhe confere mais sítios heterogêneos com pontos desiguais de energia (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Ao observar os valores de $q_{m\acute{a}x}$ obtidos para os adsorventes BC e FeBC, sendo 91,28 mg g⁻¹ e 82,19 mg g⁻¹, respectivamente, pode-se relacionar o decaimento da capacidade adsortiva com a impregnação do material com partículas magnéticas, possivelmente relacionada com a diminuição no diâmetro e volume de poros (Tabela 1).

Comparando-se a remoção do corante reativo 5 por outros materiais carbonáceos, em outras pesquisas, é destacada a constante busca pelo aprimoramento deste processo. Na Tabela 5 estão dispostos dados de alguns estudos.

Tabela 5 — Comparação de estudos de adsorção do corante preto reativo 5.

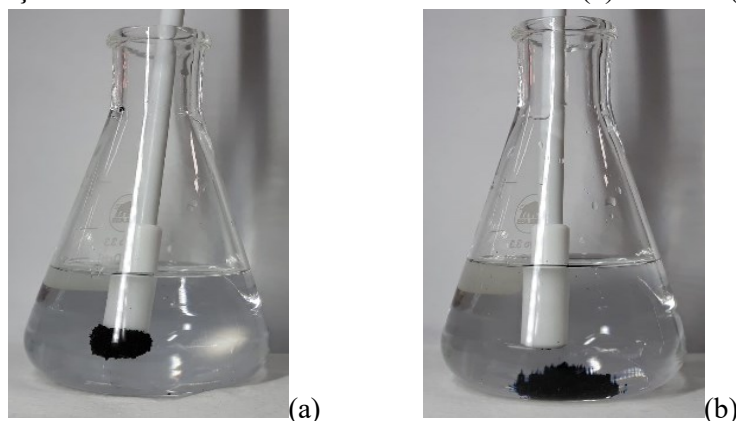
Autor / data	Adsorvente	$q_{m\acute{a}x}$ (mg g ⁻¹)
Presente estudo / 2021	BC / FeBC	91,28 / 82,29
Ip, A. W. M.; BARFORD, J. P.; MCKAY, G. / 2010	Carvão de ossos	160
NABIL, G. M.; EL-MALLAH, N. M.; MAHMOUD, M. / 2014	Surfactante catiônico imobilizado com carbono ativado (AC-CS)	77,52
CAVALCANTE, L. C. / 2021	Carvão ativado pulverizado (CAP) comercial / cinza da casca de arroz (CCA)	158,73/ 8,64
HEYLMANN, K. K. A. <i>et al.</i> / 2021	Carvão ativado de caroço de pêssego	73,183

Fonte: Autoria própria

Observa-se na Tabela 5 diferentes capacidades adsorptivas na remoção do corante de acordo com a singularidade de cada adsorvente. Os materiais estudados nesse estudo apresentaram boa capacidade de remoção quando comparados com outros materiais carbonáceos. As vantagens de cada adsorvente podem ser avaliadas de acordo com a necessidades de aplicação em cada caso, sendo no atual trabalho a questão do mesmo possuir característica magnética.

Na Figura 12 é apresentada a utilização de um ímã para a remoção dos materiais adsorventes. O adsorvente BC, por não se magnético, não pode ser removido com o dispositivo. Por outro lado, o adsorvente FeBC pode ser completamente removido da solução com o uso do ímã.

Figura 12 — Remoção do material adsorvente usando um ímã: (a) FeBC e (b) BC.



Fonte: Autoria própria

Embora o processo de magnetização do carvão ativado de ossos bovinos tenha ocasionado uma pequena redução na capacidade de remoção do corante, verifica-se a importância de se realizar esse processo, tendo em vista facilitar a remoção do material adsorvente dos tanques de contato após a sua utilização.

5 CONCLUSÕES

Nesse trabalho foram avaliados dois materiais adsorventes, um carvão de ossos bovinos comercial (BC) e o mesmo carvão com impregnação de partículas de magnetita para obtenção de características magnéticas (FeBC). Esses materiais foram utilizados para remoção de corante têxtil preto reativo 5, avaliando-se as diferenças dos materiais quanto às características de ponto de carga zero (pH_{PCZ}) dos materiais, influência do pH inicial da solução na remoção, tempo de equilíbrio e capacidade adsortiva, visando avaliar o impacto dessa impregnação na sua capacidade de remover o adsorvato.

Os materiais apresentaram valores de pH_{PCZ} próximos do neutro, e não houve influência na remoção com a variação do pH inicial na faixa de 3 a 10. Observou-se que o FeBC teve redução no volume de poros médio (BJH) e no diâmetro de poros, relacionando-se essas características à diminuição da capacidade de remoção do corante preto reativo 5 para esse material em comparação ao BC.

Ambos os modelos cinéticos apresentaram bons ajustes para os adsorventes BC e FeBC, porém com melhor adaptação ao de pseudo-segunda ordem. E em relação às isotermas, foi difícil definir qual dos modelos representou melhor os dados para esses materiais, sendo necessários novos estudos em outras temperaturas e estudo de outros modelos de isoterma.

E embora ocorra uma redução na capacidade de adsorção, a impregnação com partículas magnéticas torna o adsorvente FeBC mais versátil para a aplicação no processo de adsorção, uma vez que a separação da solução se torna facilitada, em sistema batelada, com a aplicação de ímãs.

REFERÊNCIAS

- ALTINTIG, Esra *et al.* Effective removal of methylene blue from aqueous solutions using magnetic loaded activated carbon as novel adsorbent. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 122, p. 151-163, 2017.
- BASTIAN, E. Y. O.; ROCCO, J. L. S. **Guia técnico ambiental da indústria têxtil**. São Paulo (SP): CETESB - SINDITÊXTIL SP, 2009.
- BONECHAR CARVÃO ATIVADO ®. **Carvão Ativado**. 2021. Disponível em: <<https://www.bonechar.com.br/carvao-ativado>>. Acesso em: 7 dez. 2021.
- BUIJS, K.; MAURICE, M. J. Some considerations on apparent deviations from lambert-beer's law. **Analytica Chimica Acta**, v. 47, n. 3, p. 469–474, 1969.
- CADAVAL JR, T. R. S. *et al.* Avaliação do efeito do pH na adsorção do corante têxtil preto reativo n 5 utilizando filmes de quitosana modificados com terra ativada em diferentes proporções. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 2, p. 7253-7259, 2015.
- CAVALCANTE, L. C. **Remoção de preto reativo 5 e bisfenol A por adsorção com carvão ativado e cinza de casca de arroz**. 2021. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.
- COELHO, G. F. . *et al.* Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em águas. **Journal of Agronomic Sciences**, v. 3, p. 291–317, 2014.
- COLETTI, Mayara. **Adsorção de azul de metileno em solução aquosa em casca de maracujá**. 2017. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.
- COSTA, Larissa Fernandes. **Síntese de adsorventes magnéticos utilizando casca de soja e sua aplicação na adsorção de ácido cafeico**. 2018. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de São Carlos.
- FREITAS, Kátya Regina de *et al.* **Caracterização e reuso de efluentes do processo de beneficiamento da indústria têxtil**. 2002. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina.
- FREUNDLICH, H. Über die adsorption in lösungen. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 57, p. 385–470, 1906.
- GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Revisão: corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71–78, 2000.
- HASSAAN, M. A.; NEMR, A. EL. Health and environmental impacts of dyes: mini review. **American Journal of Environmental Science and Engineering**, v. 1, n. 3, p. 64–67, 2017.
- HEYLMANN, K. K. A. *et al.* Produção, caracterização e aplicação de carvão ativado de caroço de pêssego no tratamento de efluente têxtil. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, 2021.

HO, Y. S. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. **Scientometrics**, v. 59, n. 1, p. 171–177, 2004.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A Comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. **Transactions of the Institution of Chemical Engineers**, v. 76, n. 4, p. 332–340, 1998.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes Y.S. **Organic Process Research and Development**, v. 34, p. 451–465, 1999.

HONORIO, J. F. **Remoção de hormônios estrona, 17 β -estradiol e estriol em solução presentes em resíduos de matrizes de suínos utilizando materiais adsorventes alternativos**. 2017. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Maringá.

Ip, A. W. M.; BARFORD, J. P.; McKAY, G.. A comparative study on the kinetics and mechanisms of removal of Reactive Black 5 by adsorption onto activated carbons and bone char. **Chemical Engineering Journal**, v. 157,2010, p 434-442

JR, C. G. H.; ROOT, T. W. **Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design**. 2. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2014. v. 53

KÄFER, Maiara. **Preparo e caracterização de compósitos de carvão ativado de ossos e óxido de ferro para a utilização na remoção de corantes por ação combinada de adsorção e oxidação na presença de H₂O₂**. 2018. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

KUNZ, A. *et al.* Revisão: novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78–82, fev. 2002.

LAGERGREN, S., **Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe**, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar, v. 24, n. 4, p. 1–39, 1898.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, p. 1361–1403, 1918.

MACEDO, Keyliane Rocha *et al.* **Métodos de tratamento de efluentes gerados pela indústria têxtil: uma revisão bibliográfica**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal Rural do Semi-Árido.

MAO, H.; *et al.* Modification of a magnetic carbon composite for ciprofloxacin adsorption. **Journal of Environmental Sciences**, v. 49, p. 179-188, 2016.

METCALF & EDDY, I. **Wastewater engineering: treatment and reuse**. 4. ed. New York (USA): McGraw-Hill, 2003. ISBN: 0071122508.

METCALF & EDDY, I. **Tratamento de efluentes e recuperação de recursos**. 5. ed. Porto Alegre (RS): AMGH Editora LTDA., 2016. ISBN: 9788580555240.

MIMURA, Aparecida Maria Simões *et al.* Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons

Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} . **Química Nova**, v. 33, p. 1279-1284, 2010.

NABIL, G. M.; EL-MALLAH, N. M.; MAHMOUD, M. E. Enhanced decolorization of reactive black 5 dye by active carbon sorbent-immobilized-cationic surfactant (AC-CS). **Journal of industrial and engineering chemistry**, v. 20, n. 3, p. 994-1002, 2014.

NASCIMENTO, R. F. DO; *et al.* **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Única ed. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC), 2014. ISBN: 9788574851860.

TELLES, Dirceu D'Alkmin; *et al.* **Reúso da água: conceitos, teorias e práticas**. 2. ed. rev., atual. e ampl. São Paulo, SP: Edgard Blucher, 2010. ISBN 978852120536-4

PELEKANI, C.; SNOEYINK, V. L. Competitive adsorption in natural water: Role of activated carbon pore size. **Water Research**, v. 33, n. 5, p. 1209–1219, 1999.

PEREIRA, José Almir Rodrigues. **Geração de resíduos industriais e controle ambiental**. Centro Tecnológico da Universidade Federal do Pará. Pará, 2002. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/228719448>>. Acesso em: 4 out. 2019.

PERGHER, Sibeles B.C. *et al.* Materiais magnéticos baseados em diferentes zeólitas para remoção de metais em água. **Química Nova**, v. 28, p. 751-755, 2005.

RAIJ, B. VAN. Determinação do ponto de carga zero em solos. **Bragantia**, v. 32, n. UNICO, p. 337–347, 1973.

RECK, I. M.; PAIXÃO, R. M. Impactos ambientais dos corantes azo e tratamentos de remoção: uma revisão. **Revista UNINGÁ**, v. 28, n. 2, p. 61–66, dez. 2016.

ROBLES, J. O.; REGALBUTO, J. R. **The Engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation: For application on Proton Exchange Fuel Cell Membrane (PEFCM)**. Progress Report REU, 2004.

ROCHER, V. *et al.* Removal of organic dyes by magnetic alginate beads. **Water Research**, v. 42, n. 4–5, p. 1290–1298, 2008.

SAFARIK, I.; HORSKA, K.; SAFARIKOVA, M. Magnetically modified spent grain for dye removal. **Journal of Cereal Science**, v. 53, n. 1, p. 78–80, 2011.

SANTOS, Carlos R. dos; GUEDES, Maria do C.. Corantes Têxteis: uma abordagem no ensino de química sobre interações intermoleculares. *In: X Workshop Multidisciplinar sobre Ensino e Aprendizagem de Química*, 2014, Campo Limpo Paulista (SP). **Atas de Evento**. Faculdade Campo Limpo Paulista (FACCAMP), p. 48–54, 2014.

SIGMA-ALDRICH ®. **Reactive Black 5**. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/product/sial/306452>>. Acesso em: 2 nov. 2021.

SMIČIKLAS, I.; ONJIA, A.; RAIČEVIĆ, S. Experimental design approach in the synthesis of hydroxyapatite by neutralization method. **Separation and Purification Technology**, v. 44, p. 97–102, 2005.

SMIČIKLAS, I. D. *et al.* The point of zero charge and sorption of cadmium (II) and strontium (II) ions on synthetic hydroxyapatite. **Separation and Purification Technology**, v. 18, n. 3, p. 185–194, 2000.

THOMMES, M. *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

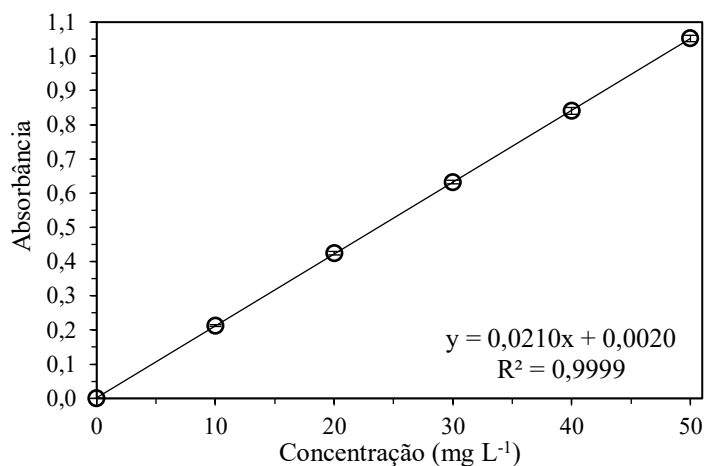
YAGUB, M. T. *et al.* Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 172–184, 2014.

ZANONI, M. V. B.; YANAMAKA, H. **Corantes: Caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento**. 1. ed. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2016.

ZDRAVKOV, B. D. *et al.* Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective. **Central European Journal of Chemistry**, v. 5, n. 2, p. 385–395, 2007.

ANEXO A — Curvas analíticas para o corante estudado

Figura 13 — Curva analítica para o corante preto reativo 5 nas concentrações de 10, 20, 30, 40 e 50 mg.L⁻¹. (598 nm; Espectrofotômetro *Genesys 10uv Scanning*).



Fonte: Autoria própria

A seguir a equação A1, obtida com a curva, para determinação da concentração do corante:

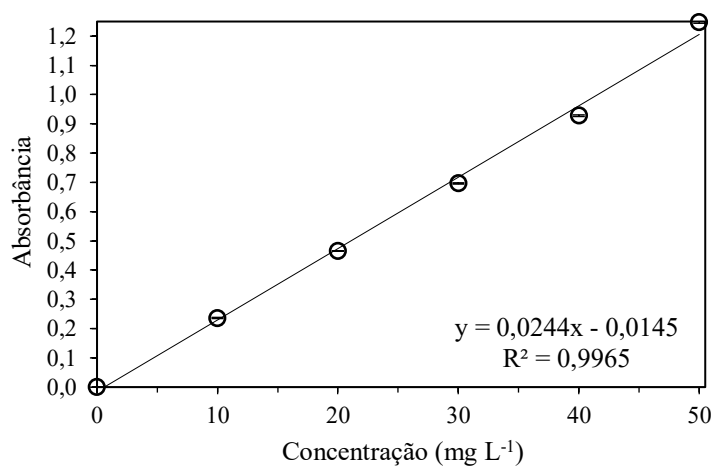
$$C = \frac{Abs - 0,0020}{0,0210} \quad (A1)$$

Em que:

C: Concentração do corante (mg L⁻¹)

Abs: Absorbância

Figura 14 — Curva analítica para o corante preto reativo 5 nas concentrações de 10, 20, 30, 40 e 50 mg.L⁻¹. (598 nm; Espectrofotômetro *UV-Vis Merck*, modelo *Espectroquant Pharo 100*).



Fonte: Autoria própria

A seguir a equação A2, obtida com a curva, para determinação da concentração do corante:

$$C = \frac{Abs + 0,0145}{0,0244} \quad (A2)$$

Em que:

C: Concentração do corante (mg L⁻¹)

Abs: Absorbância