

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

MARIA EDUARDA MORAIS

**IMPREGNAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO COM FERRITA MAGNÉTICA PARA A
APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE ÁCIDO SALICÍLICO EM MEIO AQUOSO**

PATO BRANCO

2023

MARIA EDUARDA MORAIS

**IMPREGNAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO COM FERRITA MAGNÉTICA PARA A
APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE ÁCIDO SALICÍLICO EM MEIO AQUOSO**

**IMPREGNATION OF ACTIVATED CARBON WITH MAGNETIC FERRITE FOR
THE REMOVAL OF SALICYLIC ACID IN AQUEOUS MEDIUM**

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado como requisito para obtenção do título de Bacharel Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientadora: Raquel Dalla Costa da Rocha.

Coorientador: Rodrigo Brackmann.

PATO BRANCO

2023



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

Esta licença permite download e compartilhamento do trabalho desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es), sem a possibilidade de alterá-lo ou utilizá-lo para fins comerciais. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



TERMO DE APROVAÇÃO

Impregnação de carvão ativado com ferrita magnética para a aplicação na remoção do ácido salicílico em meio aquoso

por

Maria Eduarda Morais

Este Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) foi apresentado em 14 de junho de 2023 às 14h como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Química. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho Aprovado.

Raquel Dalla Costa da Rocha
Prof. Orientador

Rodrigo Brackmann
Prof. Coorientador

Amanda Perusso da Motta
Membro titular

Marcio Barreto Rodrigues
Membro titular

Nota: O Documento original e assinado pela Banca Examinadora encontra-se no SEI processo 23064.027123/2023-43 e documento 3501478.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus e a minha família, principalmente minha mãe que sempre esteve ao meu lado todos esses anos me dando suporte e apoiando. Sou muito grata à minha orientadora Prof. Dr. Raquel Dalla Costa da Rocha por ter me dado oportunidade e por conceder seu tempo e conhecimento me guiando durante esses anos, e também ao coorientador Prof. Dr. Rodrigo Brackmann. À UTFPR campus Pato Branco por disponibilizar os laboratórios, equipamentos e estrutura para meu aprendizado. Gostaria de deixar meu reconhecimento também aos bons amigos que fiz durante esses anos, a todos que me auxiliaram de alguma forma durante esses 4 anos e meio de graduação.

RESUMO

A utilização em larga escala de contaminantes emergentes como os produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais (PFCP'S), vem causando preocupações em relação à poluição ambiental. Dentro desses PFCP'S está o ácido salicílico (AS) comumente utilizado em formulações de cosméticos. Os PFCP'S são encontrados em concentrações que variam ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$ em águas tratadas e residuárias, surgindo assim necessidades de novos métodos eficazes para o tratamento dessas águas contaminadas. A partir disso, este trabalho teve como objetivo avaliar a eficácia da remoção do ácido salicílico em meio aquoso, utilizando como adsorvente um compósito magnético de carvão ativado (CA) impregnado com ferrita de cobalto (CoFe_2O_4). Este adsorvente em potencial, e a ferrita de cobalto foram sintetizados a partir do método de coprecipitação, os quais foram caracterizados juntamente com o CA, por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Difractometria de Raios X (DRX) com o intuito de comparar e verificar a eficiência da impregnação. Além da determinação do ponto de carga zero (PCZ). Foi avaliado a capacidade de adsorção do compósito magnético (CoFe_2O_4) a partir de cinética de remoção, isoterma e parâmetros termodinâmicos, em que os ensaios de adsorção foram realizados com variações de temperatura, tempo e na concentração do ácido salicílico. As micrografias exibiram as nanopartículas de CoFe_2O_4 distribuídas na superfície do CA. A partir dos espectros foi possível comparar as bandas do CA antes e após a impregnação, o qual evidenciou as bandas referentes a CoFe_2O_4 no compósito magnético. O DRX mostrou a presença dos picos característicos da CoFe_2O_4 presentes no compósito magnético ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CA}$). Os ensaios de adsorção demonstraram uma remoção rápida e que a impregnação não afetou a eficiência do CA na remoção do AS. Foi alcançada uma remoção de 99,42%. A partir dos parâmetros cinéticos foi possível observar que o modelo que expõe melhor a adsorção de AS no compósito $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CA}$ é o de pseudo-segunda ordem e demonstrou uma isoterma modelada para Freundlich. A sua termodinâmica obedeceu a um padrão organizado, espontâneo e endotérmico de $\Delta H = 33,3 \text{ kJ mol}^{-1}$. O compósito $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CA}$ demonstrou uma adsorção com características quimissorção e fisissorção. Os resultados obtidos experimentalmente mostram que o compósito $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CA}$ é um bom adsorvente para a remoção de AS, e o adsorvente é de fácil remoção, o que melhora a aplicação em grandes escalas.

Palavras-chave: Carvão ativado; adsorção; ferrita de cobalto; produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais (PFCP'S).

ABSTRACT

The large-scale use of emerging contaminants such as pharmaceuticals and personal care products (PPCP'S) has been raising concerns about environmental consumption. Within these PPCP'S is salicylic acid (SA) commonly used in cosmetic formulations. The PPCP'S are found in concentrations that vary from L^{-1} to $\mu g L^{-1}$ in treated and wastewater, thus arising the need for new effective methods for the treatment of these contaminated waters. From this, this work aimed to evaluate the effectiveness of the removal of salicylic acid in aqueous medium, using a magnetic composite of activated carbon (AC) impregnated with cobalt ferrite ($CoFe_2O_4$) as adsorbent. This potential adsorbent and the cobalt ferrite were synthesized from the coprecipitation method, which were characterized together with the AC, by Scanning Electron Microscopy (SEM), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-Ray Diffraction (XRD) in order to compare and verify the impregnation efficiency. In addition to the zero load point (ZCP) experience. The adsorption capacity of the magnetic composite ($CoFe_2O_4$) was evaluated based on removal kinetics, isotherm and thermodynamic parameters, in which the adsorption tests were performed with variations in temperature, time and salicylic acid concentration. The micrographs are displayed as $CoFe_2O_4$ nanoparticles distributed on the AC surface. From the spectra it was possible to compare the AC bands before and after impregnation, which showed as bands referring to $CoFe_2O_4$ in the magnetic composite. XRD showed the presence of characteristic peaks of $CoFe_2O_4$ present in the magnetic composite ($CoFe_2O_4/AC$). The adsorption tests created a fast removal and that the impregnation did not affect the efficiency of the AC in the removal of the SA. A removal of 99.42% was achieved. From the kinetic parameters it was possible to observe that the model that best exhibits the adsorption of SA in the $CoFe_2O_4/AC$ composite is the pseudo-second order model and demonstrated an isotherm modeled for Freundlich. Its thermodynamics followed an organized, spontaneous and endothermic pattern of $\Delta H = 33.3 \text{ kJ mol}^{-1}$. The $CoFe_2O_4/AC$ composite demonstrated adsorption with chemisorption and physisorption characteristics. The results obtained experimentally show that the composite $CoFe_2O_4/AC$ is a good adsorbent for the removal of SA, and the adsorbent is easy to remove, which improves the application on large scales.

Keywords: Activated charcoal; adsorption; cobalt ferrite; pharmaceutical and personal care products (PPCP'S).

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
2	OBJETIVOS	11
2.1	Geral	11
2.2	Específicos	11
3	REFERENCIAL TEÓRICO	12
3.1	Produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais (PFCP'S)	12
3.2	Ácido salicílico (AS)	12
3.3	Adsorção	14
3.3.1	Carvão ativado (CA)	15
3.3.2	Ferrita de cobalto (CoFe ₂ O ₄)	16
4	MATERIAIS E MÉTODOS	18
4.1	Ácido salicílico (AS)	18
4.1.1	Curva de calibração	18
4.2	Carvão ativado (CA)	18
4.3	Desenvolvimento do composto magnético CA/CoFe₂O₄ e CoFe₂O₄	18
4.4	Caracterização das amostras de composto magnético CA/CoFe₂O₄ e CoFe₂O₄, CA	19
4.5	Ensaio de adsorção	19
4.6	Modelagem cinética de adsorção	20
4.7	Isoterma de adsorção	20
4.8	Termodinâmica de adsorção	21
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
5.1	Caracterização das amostras de composto magnético CA/CoFe₂O₄ e CoFe₂O₄, CA	22
5.1.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	22
5.1.2	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	22
5.1.3	Difratometria de raios X (DRX)	24
5.1.4	Ponto de carga zero (pH _{pcz})	25
5.2	Curva de calibração	26
5.3	Ensaio de adsorção	27
5.4	Modelagem cinética de adsorção	28
5.5	Isoterma de adsorção	31
5.6	Termodinâmica	32
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	34

1 INTRODUÇÃO

A poluição ambiental vem crescendo juntamente com o avanço industrial e populacional, devido a utilização em grande escala de contaminantes emergentes como agrotóxicos, corantes, produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais e entre outros (SU *et al.*, 2022). Produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais (PFCP'S) têm sido frequentemente detectados, com concentrações que variam de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$, em águas de superfície, águas tratadas e subterrâneas, e ainda em concentrações mais altas em águas residuais industriais, conforme relatado pela Organização Mundial da Saúde - OMS (ZHU *et al.*, 2022).

Os PFCP'S são analgésicos, antibióticos, betabloqueadores, cosméticos, fragrâncias, protetores solares, entre outros (WANG *et al.*, 2022). Alguns desses produtos são conhecidos como produtos químicos desreguladores endócrinos causando problemas nos ecossistemas, mesmo assim, essas substâncias ainda não fazem parte da regulamentação e monitoramento da legislação brasileira (PEREIRA *et al.*, 2021), como por exemplo o ácido salicílico.

O ácido salicílico (AS), é um beta hidroxíácido, bastante conhecido na área farmacêutica, na parte de cosméticos e na agricultura. Está entre os agentes químicos mais utilizado em *peelings* superficiais, pois possui poder esfoliativo, queratolítico e queratoplástico e também propriedades anti-inflamatórias, despigmentantes e antimicrobianas (CUNHA *et al.*, 2018 e SANTOS *et al.*, 2022). Na agricultura é conhecido por seu papel multifacetado no crescimento e defesa das plantas, em que media estratégias de defesa contra o estresse biótico e abiótico. Apresenta papel de molécula sinalizadora para a defesa da planta após infecção desencadeando resistência contra muitos patógenos (SURAJ *et al.*, 2022).

O AS é considerado altamente tóxico e possui tendência de acumulação no meio ambiente causando séria poluição ao meio ambiente, podendo estimular a pele e as mucosas (SUN *et al.*, 2022 e TAOUIK *et al.*, 2021). Devido a altas aplicações de princípios ativos como o AS em diversos campos como agricultura, medicina, indústria alimentícia e entre outros, estudos para minimizar a contaminação em sistemas hídricos têm ganhado uma maior atenção, como no caso da aplicação do processo de adsorção. Atualmente é realizado este processo com adsorventes de diferentes propriedades físico-químicas, como a utilização de argilas, carvão ativado, os excedentários florestais, entre outros, a fim de entender os principais mecanismos pelos quais os compostos são adsorvidos (BERNAL *et al.*, 2020).

O carvão ativado é muito utilizado como adsorvente por conta das suas propriedades texturais e da sua natureza química de superfície que são responsáveis por sua grande capacidade de adsorção. Ao realizar a modificação do carvão ativado implica na melhoria das

suas propriedades fazendo por exemplo que ele desenvolva afinidade e seletividade por certos contaminantes, entre as formas mais comum de modificação do carvão está a deposição de outro elemento, normalmente metálico, em sua superfície (AHN *et al.*, 2022).

De acordo com Lopes (2014), a modificações de carvão ativado a partir da impregnação é uma boa alternativa para a obtenção de adsorventes mais eficientes com uma melhora no desempenho da capacidade adsortiva. Para realização dessas modificações nanopartículas de ferritas magnéticas podem ser utilizadas na impregnação do carvão ativado.

As ferritas são consideradas a maior classe de nanopartículas magnéticas, obtidas a partir de óxidos de ferro, são compostos cerâmicos ferromagnéticos, essa impregnação proporciona alteração nas cargas superficiais melhorando a adsorção de íons inorgânicos e matéria orgânica (PONOMAR, 2022; AHN *et al.*, 2022).

Por isso, este trabalho visa avaliar a eficiência do carvão ativado magnético no processo de remoção do ácido salicílico em meio aquoso.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Avaliar a eficiência de um composto magnético de carvão ativado impregnado com nanopartículas de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) como adsorvente na remoção do ácido salicílico em meio aquoso.

2.2 Específicos

- ✓ Desenvolver o composto magnético de carvão ativado impregnado com ferrita de cobalto ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CA}$) e ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) pelo método coprecipitação;
- ✓ Caracterizar físico-química, estrutural e morfológicamente o carvão ativado, ferrita de cobalto e o composto magnético desenvolvido;
- ✓ Avaliar a capacidade do adsorvente produzido na remoção do ácido salicílico em meio aquoso, a partir de cinética de adsorção, isoterma e parâmetros termodinâmicos.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais

Os PFCP's atingem o meio ambiente através do uso e/ou descarte inadequado e as principais fontes desses produtos na natureza são atividades antrópicas como lixiviação de aterros sanitários, efluentes de estações de tratamento de esgoto, efluentes hospitalares, descarga direta ou filtração subterrânea de águas residuais da agricultura, pecuária e aquicultura e efluentes de instalações de produções de medicamentos como sendo a maior fonte (ESCAPA *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2022).

Apesar de que as maiorias dos PFCP's são fabricados para atacar vias metabólicas específicas em seres humanos e animais em baixas doses para tratar e/ou prevenir doenças, eles também podem representar um impacto na biota não-alvo (WANG *et al.*, 2022). Quando presente no meio aquático esses produtos podem causar respostas fisiológicas em humanos e animais como a supressão do crescimento de células embrionárias em seres humanos, a incapacitação do fígado e brânquias em peixes, a inibição de bactérias Gram-positivas, desregulação endócrina, reduz expectativa de vida, induz o desenvolvimento e disseminação de microrganismos resistentes a medicamentos (ESSANDOH *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2022).

Segundo o Conselho Federal de Farmácia, o Brasil está entre os 10 países que mais consomem medicamentos no mundo. Além disso possui uma capacidade de tratamento de esgoto doméstico muito limitada, agravando o quadro de contaminação. Em 2020 apenas 50,8% do total de esgoto produzido foi tratado (SNIS, 2020).

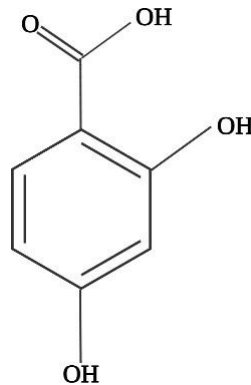
Dentre esses produtos farmacêuticos o AS, ácido 2-hidroxibenzoico é um composto característico de PFCP'S, amplamente usado no mundo como analgésico e antipirético, também utilizado como matéria prima nas indústrias de corantes e principalmente em cosméticos, medicamentos e alimentos (LIU *et al.*, 2022).

3.2 Ácido salicílico (AS)

O ácido salicílico (AS) é considerado um beta hidroxilácido tem como fórmula molecular $C_7H_6O_3$, (Figura 1), é um ácido orgânico que possui um $pK_{a1}= 3,0$ e $pK_{a2}=13$, e massa molar de $138,12 \text{ g mol}^{-1}$. Trata-se de um pó cristalino de cor branca, sem odor, com um ponto de fusão entre $157-159 \text{ }^\circ\text{C}$, densidade de $1,443 \text{ g cm}^{-3}$, pouca solubilidade em água de 2

g L⁻¹ em 20 °C, muito solúvel em etanol e éter. Possui comprimento de onda máximo de absorção em 297 nm (CONRADO, 2022; FISPQ, 2015, AHMAD *et al.*, 2023).

Figura 1. Fórmula estrutural do ácido salicílico



Fonte: A autoria própria (2022).

O AS é considerado um ativo de baixo custo empregado comumente em cosméticos para remover a camada mais externa da pele, além de ser intermediário entre muitos medicamentos, como a aspirina que é um anti-inflamatório popular (LIU *et al.*, 2022 e SANTOS *et al.*, 2022). Segundo Santos *et al.* (2022), o AS é um agente lipossolúvel, sendo miscível aos lipídios epidérmicos e das glândulas sebáceas, por isso atualmente tem sido associado a procedimentos estéticos para tratamento de acnes, além de apresentar atividade anti-inflamatória.

O poder queratolítico do AS, está associado com o Fenol presente em sua estrutura, pois o fenol é o que atua como agente queratolítico, capaz de penetrar profundamente na pele estimulando o processo inflamatório, é o composto que induz a produção do colágeno e regeneração do tecido (CRUZ *et al.*, 2022).

Devido a sua vasta gama de aplicações o AS tem sido considerado um contaminante de preocupação emergente, pois tem sido identificado em rios, águas residuais urbanas, estações de tratamento de águas residuais, é também um poluente típico em efluentes industriais (LIU *et al.*, 2022). Segundo Taoufik *et al.* (2021), o anel aromático com grupos hidroxila e grupo funcional COOH do AS é relatado como responsáveis por sua toxicidade, onde seu composto orgânico aromático é muito tóxico e pode estimular a pele e as mucosas, e reage com a proteína (TAOUFIK *et al.*, 2021).

O AS por ser um derivado comum do fenol expõem um risco ambiental sério devido a sua alta toxicidade e tendência a se acumular no meio ambiente (COMBARROS *et al.*, 2014). Por conta disto o tratamento de águas residuais contendo compostos farmacêuticos,

como o AS, tem recebido uma maior atenção devido a persistência, bioacumulação, toxicidade para a saúde humana e ecossistemas (ZHU *et al.*, 2022).

Para a remoção de AS em efluentes diversas técnicas foram desenvolvidas, como fotocatalise, eletroquímica, adsorção, entre outros (SUN *et al.*, 2022). Dado que PFCP'S possuem diversas propriedades físico-químicas e diferentes concentrações nos meios ambientes, a adsorção é um método promissor para a remoção desses poluentes, devido à sua alta eficiência, baixo custo, fácil reciclagem, regeneração e numerosas opções de adsorventes (ZHU *et al.*, 2022).

3.3 Adsorção

A adsorção é aplicada em processos de purificação e separação, apresentando-se como uma alternativa importante e economicamente viável em muitos casos. A adsorção é o processo de transferência de um ou mais constituintes (adsorbatos) de uma fase fluida (adsortivo) para a superfície de uma fase sólida (adsorvente). No processo de adsorção as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente (SOUZA, 2008). Além da área superficial disponível do adsorvente está relacionada também com a natureza química (MELLO *et al.*, 2013).

O fenômeno reversível é considerado uma adsorção física (fisissorção) onde geralmente ocorre a formação de camadas de adsorvato sobre a superfície adsorvente podendo ocorrer a formação de múltiplas camadas, a energia liberada é relativamente baixa com valores de entalpia próximos de 20 kJ mol^{-1} e seu equilíbrio é atingido rapidamente. A adsorção química (quimissorção), é quase sempre irreversível, onde envolve a formação de uma ligação química entre a molécula do adsorvato e a superfície do adsorvente, permitindo a formação de apenas uma monocamada, possui valores de entalpia na faixa de $200\text{-}400 \text{ kJ mol}^{-1}$ (CORNÉLIO, 2008; ATKINS e DE PAULA, 2006).

Os adsorventes geralmente possuem natureza porosa e com uma grande área superficial, são utilizados com a finalidade de extração, retirando resíduos de materiais orgânicos de grandes volumes de água de maneira altamente eficiente. Há uma grande diversidade de adsorventes utilizados em estudos ambientais. Os mais usados são: o carvão ativado, argilas, os excedentários florestais e agrícolas e as cinzas volantes. De certa forma, para um adsorvente ser considerado bom deve possuir características como baixo custo, seletividade, alta área superficial interna, resistência mecânica, dentre outras (SOUZA, 2008)

3.3.1 Carvão ativado (CA)

O carvão ativado (CA) apresenta uma forma microcristalina, é um material carbonoso caracterizado por possuir uma alta porosidade, pode ser obtido através de diferentes matérias primas que possuem alto conteúdo de carbono, as matérias primas mais utilizadas no Brasil são as de origem vegetal, como madeiras de pinus, acácia e as cascas de coco, e passam pelo processo de ativação para aumentar a porosidade interna (DA SILVA, 2022; LOPES, 2014). O CA pode ser utilizado para tratamento de águas contaminadas, pois possui alta área superficial específica, química estável, alta capacidade de adsorção, e amplo espectro de grupos funcionais ativos, porém a separação do CA da água tratada demonstrou ser difícil e caro quando se utilizam métodos comuns (WANG *et al.*, 2021).

Para melhoria da adsorção, têm sido realizadas alterações nas propriedades físico-químicas dos adsorventes, como modificações químicas com a impregnação de metal e modificação física como tratamento térmico (AHN *et al.*, 2022). Já existem alguns estudos com o objetivo de utilizar o carvão ativado modificado para processos de remoção, como pode ser observado nos seguintes trabalhos:

- NATRAYAN, L. *et al.* (2022). Intitulado: Synthesis and analysis of impregnation on activated carbon in multiwalled carbon nanotube for Cu adsorption from wastewater.
- COMBARROS, R. G. *et al.* (2014). Intitulado: Influence of biofilm on activated carbon on the adsorption and biodegradation of salicylic acid in wastewater.
- ZHAN, Ming-Xiu *et al.* (2022). Intitulado: Modification of activated carbon using urea to enhance the adsorption of dioxins.

O problema de separação pode ser resolvido pela magnetização do adsorvente, oferecendo uma separação fácil e rápida do adsorvente do ambiente do processo (NASIRI *et al.*, 2022). A impregnação de partículas magnéticas com CA tem sido avaliada como uma abordagem eficaz para resolver a separação CA e água tratada (WANG *et al.*, 2021). A incorporação aumenta a sua capacidade de adsorção para íons inorgânicos e matéria orgânica, estimulando uma distribuição uniforme em seus poros (AHN *et al.*, 2022).

Segundo Ahn *et al.* (2022), as razões específicas para o aumento da adsorção após a impregnação incluem a otimização da capacidade de oxidação catalítica embutida, sinergismo entre CA e agentes impregnantes e a melhoria da capacidade de CA como um carregador inerte. Portanto estudos sobre adsorventes magnéticos estão sendo realizados, pois garantem uma separação econômica por meio de um campo magnético. Segundo Lopes (2014), o

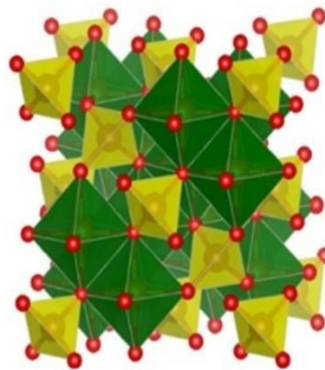
carvão ativado impregnado com cobre apresentou capacidade adsorptiva superior em comparação ao *in natura*.

3.3.2 Ferrita de cobalto (CoFe_2O_4)

A magnetização de adsorventes normalmente é realizada com nanopartículas como óxidos de ferro (NASIRI *et al.*, 2022). As ferritas metálicas, obtidas a partir de óxidos de ferro, têm sido amplamente estudadas devido às suas aplicações nas áreas de fotocatalise, baterias de íons de lítio, tratamento de efluentes, entre outros (WEI *et al.*, 2022). Essas nanopartículas magnéticas proporcionam muitos benefícios, como facilidade de separação com a utilização de um campo magnético externo, baixos custos de fabricação, capacidade de regeneração e alta capacidade de adsorção (NASIRI *et al.*, 2022).

Ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) é um dos representantes típicos da ferrita, tem sido amplamente estudado devido às suas significativas aplicações. CoFe_2O_4 é do grupo das ferritas espinélio que apresenta fórmula química universal MFe_2O_4 , onde M e Fe^{3+} são os cátions metálicos localizados em sítios tetraédricos e octaédricos, em que M pode ser qualquer metal com estado de oxidação 2+, no caso da ferrita de cobalto o M é o Co^{2+} (VINOSHA *et al.*, 2021). Possui uma estrutura cúbica (Figura 2), em que os 8 íons de Fe^{3+} formam a posição tetraédrica e 16 íons M formam a posição octaédrica (PONOMAR, 2022).

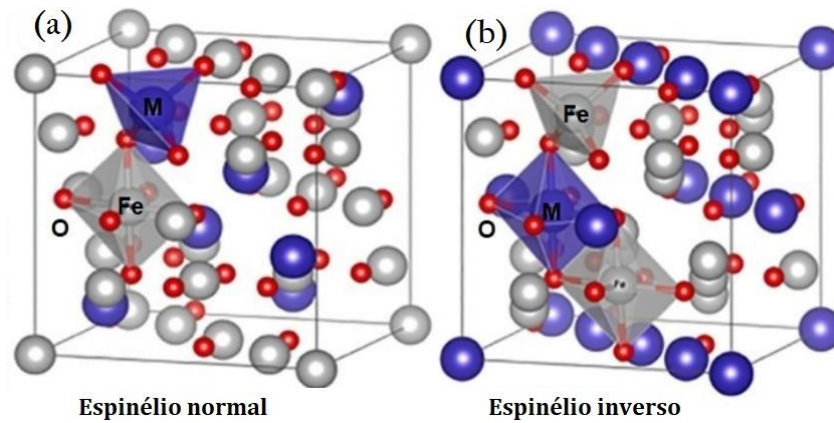
Figura 2. Estrutura do espinélio com os sítios tetraédricos e octaédricos



Fonte: Adaptado de Mapossa et al. (2021)

A distribuição dos cátions sobre a sub-redes, afetam as propriedades dos nanomateriais, formam três tipos de estrutura: normal, inversa (Figura 3) e mista (PONOMAR, 2022). O tipo de espinélio que as ferritas de cobalto podem ser estruturadas dependem das condições e métodos de sínteses empregados, podendo ser normal, inverso ou mista (MAPOSSA *et al.*, 2021; MMELESI *et al.*, 2021).

Figura 3. Células unitárias do espinélio normal (a) e inverso (b)



Fonte: Adaptado de Mapossa et al. (2021)

Como demonstrado na Figura 3 (a), os espinélios normais apresentam sítios tetraédricos preenchidos pelos cátions de carga 2+, enquanto na Figura 3 (b), espinélio inverso, os sítios tetraédricos são preenchidos pelos íons Fe³⁺, em que metade dos cátions de Fe³⁺ ocupam os sítios tetraédricos e a outra metade os sítios octaédricos. Já a forma mista ambos os cátions preenchem aleatoriamente os sítios tetraédricos e octaédricos (MAPOSSA *et al.*, 2021; MMELESI *et al.*, 2021). Este grupo de ferritas vem chamando atenção por possuírem propriedades superparamagnéticas em escala de nanopartículas, alta estabilidade térmica e química e aplicações em várias áreas (VINOSHA *et al.*, 2021).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Ácido salicílico (AS)

Ácido salicílico ($C_6H_4(OH)COOH$), reagente analítico da marca Reagen, foi usado nas análises de adsorção como o contaminante potencial, e para obtenção de uma curva de calibração. Para a determinação de concentração, em todos os experimentos, foi determinado pelo método de espectroscopia no UV/Vis, em faixas de 200-500 nm com o auxílio do espectrofotômetro (Modelo: Thermo scientific Evolution 60S UV-Visible spectrophotometer).

4.1.1 Curva de calibração

A curva de calibração foi feita pelo método de espectroscopia no UV/Vis com o auxílio do espectrofotômetro (Modelo: Thermo scientific Evolution 60S UV-Visible spectrophotometer) com soluções de ácido salicílico com concentrações 2,5 à 30 mg L⁻¹ em 298 nm.

4.2 Carvão ativado (CA)

Carvão ativado em pó P.A da marca Êxodo Científica, que possui em sua formulação 0,03% de ferro (Fe), 0,005% de metais pesados como chumbo (Pb), 0,1% de cloreto (Cl), 0,01% de sulfato (SO₄) e 0,001% de zinco (Zn) e tem uma perda por secagem de 8% a 120 °C foi utilizado para a impregnação com ferrita de cobalto, utilizado como adsorvente e para analisar comparativamente as suas características físico-químicas antes e após a impregnação.

4.3 Desenvolvimento do composto magnético CoFe₂O₄/CA e da ferrita de cobalto

Compósito magnético CoFe₂O₄/CA e a ferrita de cobalto (CoFe₂O₄) foram preparados pelo método de coprecipitação. O carvão ativado foi adicionado a uma solução com proporção de nitratos de ferro e cobalto de 2:1 (Fe³⁺:Co²⁺), o mesmo foi feito sem a adição do CA. A quantidade de carvão ativado foi ajustada para obter razões de massa 80% de CA e 20% CoFe₂O₄. Sob agitação, hidróxido de amônio (NH₄OH) P.A foi adicionado por gotejamento para elevação do pH da suspensão (pH 10). Após a elevação, a suspensão foi colocada em um reator e deixado por 18h em estufa a 180°C. Após o resfriamento, o compósito magnético e a ferrita preparada foram lavados com água destilada até a neutralização do pH e seco em estufa a 105 °C (ZHANG et al., 2007).

4.4 Caracterização das amostras de CA, CoFe₂O₄ e compósito CoFe₂O₄/CA

As características morfológicas da superfície das amostras foram obtidas por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV (Hitachi TM3000), pertencente a CENTRAL DE ANÁLISES – UTFPR Campus Pato Branco, as micrografias foram geradas com ampliações de 500, 1000 e 2000 vezes.

A avaliação dos grupos funcionais presentes nas amostras foi realizada por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (Perkin Elmer IV-TF Frontier), pertencente a CENTRAL DE ANÁLISES – UTFPR Campus Pato Branco, na faixa de 400-4000 cm⁻¹ com resolução de 4 cm⁻¹.

As amostras foram analisadas em difratômetro Rigaku Mini Flex 600, 40 kV e 15 mA, empregando radiação Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Os difratogramas foram obtidos no intervalo de varredura de $2\theta = 3-90^\circ$, modo *step scan*, passo de $0,05^\circ$, 1 segundos por passo.

A amostra de composto magnético foi caracterizada em relação aos padrões físico-químicos, onde o pH_{pzc} indica o ponto isoelétrico, demonstrando a neutralização intermolecular. Se deu pela titulação potenciométrica, utilizando 0,02 g de amostra em 100 mL de solução 0,1 mol L⁻¹ de NaOH seguido de uma titulação com solução de HNO₃ 0,1 mol L⁻¹. O pH foi aferido usando um pHômetro digital, após cada adição do ácido, até o equilíbrio. O pH_{pzc} foi calculado a partir da derivada da curva experimental pH/V_{HNO₃} (ANDRONIC *et al.*, 2016).

4.5 Ensaio de Adsorção

Foi realizado um teste preliminar de adsorção com concentração de 10 mg L⁻¹ de AS com os compósitos CoFe₂O₄/CA, CA sem impregnação e CoFe₂O₄ em Incubadora *Shaker* de bancada durante 15 min com agitação constante de 150 rpm com temperatura de 25 °C, com concentração de adsorvente de 1 g L⁻¹ de adsorvente.

A quantidade de AS adsorvida e a porcentagem de remoção foi determinada pela diferença entre a concentração inicial e a concentração em equilíbrio, determinado pelo método de espectroscopia no UV/Vis com o auxílio do espectrofotômetro (Modelo: Thermo scientific Evolution 60S UV-Visible spectrophotometer).

Para o cálculo da capacidade de adsorção e a porcentagem de remoção do ácido salicílico foi utilizado as equações:

$$Q_e = (C_i - C_e) \frac{V}{W} \quad \%Rem = \left(\frac{C_i - C_e}{C_i} \right) 100$$

Sendo, Q_e : quantidade de AS adsorvida por massa de adsorvente (mg g^{-1}); C_i : concentração inicial do AS (mg L^{-1}); C_e : concentração de equilíbrio do AS (mg L^{-1}); V : volume da solução de AS usada (L); W : massa de adsorvente (g).

4.6 Modelagem Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção foi conduzida em um frasco de Erlenmeyer de 250 mL com um volume de 100 mL de solução AS com concentração de 20 mg L^{-1} e concentração de adsorvente de 1 g L^{-1} de adsorvente e avaliada a adsorção por um período de 45 minutos com agitação constante de 150 rpm com temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ em uma Incubadora Shaker de bancada. Alíquotas do contaminante foram retiradas em intervalos de tempo pré-determinados, para análise da concentração de AS remanescente. A cinética dos processos de adsorção do AS foi modelada utilizando equações de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

Os modelos aplicados são descritos pelas seguintes equações:

$$\log(q_e - q) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2,303} (t) \quad \text{eq. pseudo-primeira ordem}$$

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{(k_2 q_e^2)} - \frac{1}{q_e} (t) \quad \text{eq. pseudo-segunda ordem}$$

Dado que, q (mg g^{-1}) é a quantidade de AS adsorvido no CA no tempo t , q_e (mg g^{-1}) é a adsorção de equilíbrio, que é extrapolada dos dados experimentais no tempo t igual ao infinito, k_1 (h^{-1}) é a constante de velocidade de adsorção de primeira ordem, k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$) é a constante de velocidade do modelo de pseudo-segunda ordem.

4.7 Isoterma de Adsorção

A isoterma de adsorção foi realizada a partir de uma solução de AS com concentrações de 10 a 50 mg L^{-1} , com um volume de 25 mL e concentração de adsorvente de 1 g L^{-1} de adsorvente a 150 rpm e temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Os dados experimentais da adsorção foram aplicados nos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich.

Os modelos seguem as seguintes equações:

$$q_e = \frac{q_{\text{máx}} bC}{1 + bC} \quad \text{eq. modelo de Langmuir}$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{eq. modelo de Freundlich}$$

Em que, q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) é a absorção de soluto no equilíbrio que é calculada usando dados experimentais, q_{max} ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) é a capacidade máxima de cobertura da monocamada, C_e ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) é a concentração de equilíbrio da solução de soluto, e b ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$) é a constante isotérmica de Langmuir relacionada à afinidade dos sítios de ligação, K_F ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n}$) é a constante isotérmica de Freundlich relacionada à capacidade de adsorção, e $1/n$ é a intensidade de adsorção (AHN *et al.*, 2022).

4.8 Termodinâmica de Adsorção

A termodinâmica de adsorção foi estudada com diferentes faixas de temperaturas (25 à 45 °C) com diferentes concentrações (10 a 50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), com volume de 25 mL e concentração de adsorvente de 1 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ de adsorvente e 150 rpm. A avaliação verificou a energia livre de Gibbs, entalpia e entropia e energia de ativação, assim compreendendo o caminho do processo envolvido.

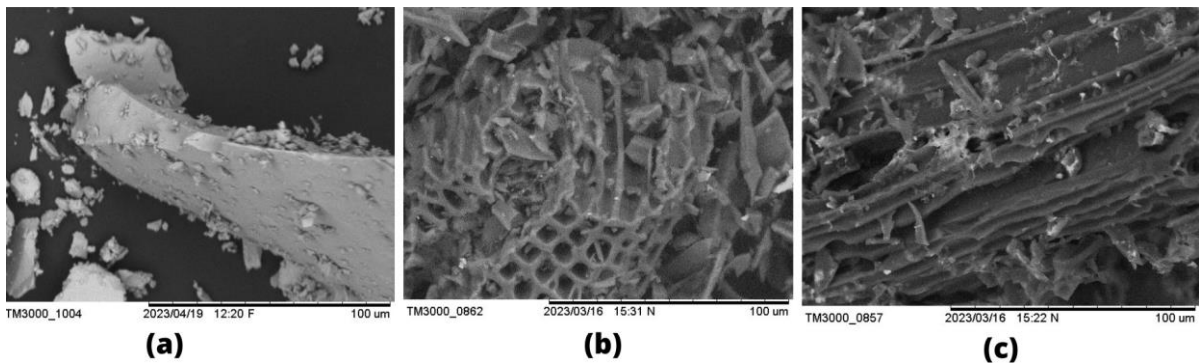
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização das amostras de CA, CoFe_2O_4 e compósito $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CA}$

5.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) permitiu a observação e caracterização do compósito $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CA}$, CA sem impregnação e CoFe_2O_4 . As micrografias com aumento de 1000 vezes das amostras estão representadas na Figura 4. A partir das micrografias pode-se verificar a morfologia e as texturas da superfície das amostras.

Figura 4- Micrografia com ampliação 1000X (a) CoFe_2O_4 (b) CA (c) compósito $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CA}$.



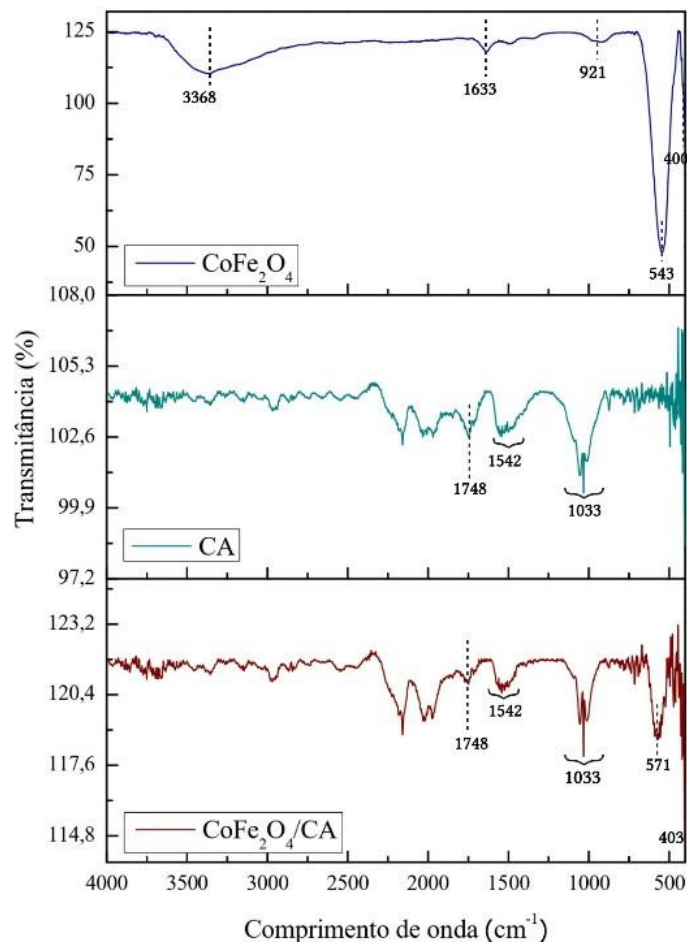
Fonte: Autoria própria (2023)

A figura 4 (a) mostra uma superfície parcialmente lisa da e pequenas aglomerações CoFe_2O_4 (KACHI *et al.*, 2019). A partir da figura 4 (b), confirma-se a presença de poros presentes na estrutura do CA, como uma rede de túneis prevista na literatura (CLAUDINO, 2003), pode-se observar que o material é constituído por partículas aglomeradas com poros irregulares (EKKA *et al.*, 2022). A figura 4 (c) afirma a presença de nanopartículas de CoFe_2O_4 distribuídas na superfície do CA do compósito preparado, além disso, o compósito apresentou características magnéticas permitindo a separação da fase líquida com a aplicação de um campo magnético externo, demonstrando assim que a impregnação foi efetiva. A morfologia obtida é similar ao do estudo da caracterização de carvão ativado suportado por ferrita de cobalto para remoção de íons cromo e chumbo de efluentes de curtume via equilíbrio de adsorção do Yahya *et al.* (2020).

5.1.2. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

O gráfico 1 apresenta os espectros de infravermelho com transformada de Fourier para a ferrita de cobalto, compósito $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CA}$ e do carvão ativado, respectivamente.

Gráfico 1- Espectro de infravermelho da CoFe_2O_4 , compósito $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CA}$ e CA



No espectro da ferrita de cobalto é observado uma banda em 3368 cm^{-1} referente às vibrações de estiramento O-H, em 1633 cm^{-1} a banda é devido ao dobramento das moléculas de água absorvidas. A banda em 921 cm^{-1} é característico do sistema CoFe_2O_4 podendo ser por causa do FeOOH residual. As bandas de absorção presentes em 543 e 400 cm^{-1} são pertinentes às vibrações de estiramento do óxido metálico no complexo do grupo octaédrico Co-O e do complexo do grupo tetraédrico e octaédrico Fe-O da ferrita de cobalto (HABIB *et al.*, 2014; YAKUBU *et al.*, 2015).

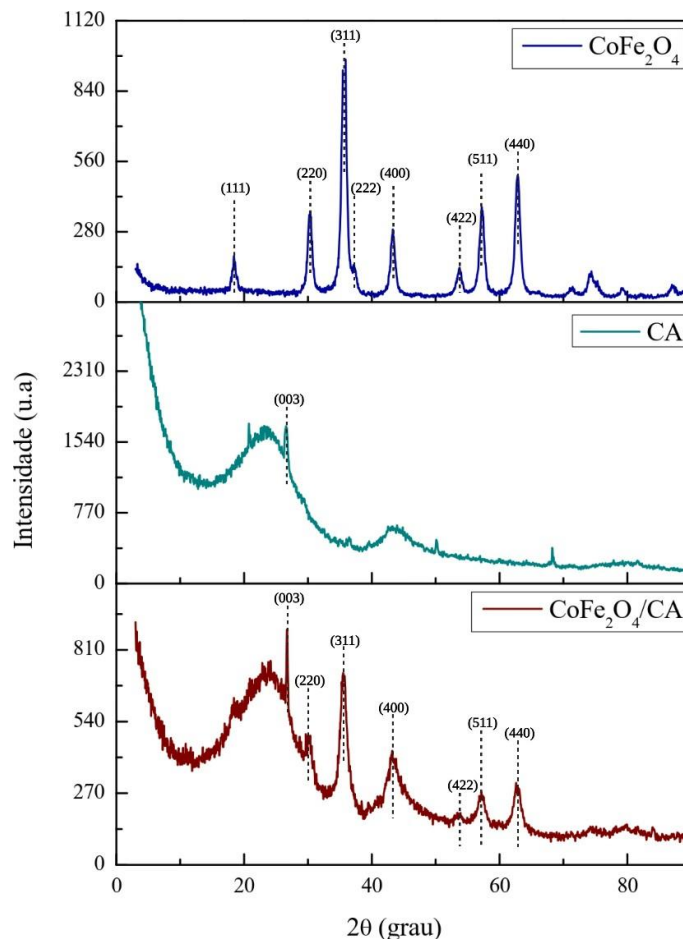
No espectro do carvão ativado foi possível observar duas bandas situadas em 1.542 e 1748 cm^{-1} que podem ser referentes ao estiramento C=C de anéis aromáticos, assim como estiramento C=O conjugado. É esperado essas bandas em materiais carbonáceos, por conta do alongamento do grupo carbonila e das vibrações de alongamento C=C das estruturas de anéis aromáticos. A banda de absorção de 1033 cm^{-1} pode ter sido originada pela vibração de alongamento C-O de ésteres, álcoois, fenóis ou éteres (DE ALMEIDA., 2015; AL-QODAH *et al.*, 2023; TIAN *et al.*, 2023).

No espectro do compósito $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CA}$ é possível observar que seu espectro é semelhante ao do CA sem impregnação, porém, em 571 cm^{-1} apresentou uma nova banda e em 403 cm^{-1} um alongamento da banda, sendo referente às vibrações de estiramento do óxido metálico e do complexo do grupo tetraédrico, comprovando assim a impregnação da CoFe_2O_4 no carvão ativado.

5.1.3. Difratometria de raios X (DRX)

Foram obtidos os difratogramas para a ferrita, compósito magnético e o carvão ativado, com o objetivo de afirmar a impregnação do carvão ativado com a ferrita de cobalto, a partir da comparação dos seus difratogramas.

Gráfico 2- Difrátograma de Raios X da CoFe_2O_4 , compósito $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CA}$ e CA



Fonte: Autoria própria (2023)

O difratograma correspondeu aos picos característicos da ferrita de cobalto em $18,28^\circ(111)$, $30,08^\circ(220)$, $35,44^\circ(311)$, $37,06^\circ(222)$, $43,06^\circ(400)$, $53,44^\circ(422)$, $56,97^\circ(511)$ e $62,58^\circ(440)$ pertencente à estrutura da CoFe_2O_4 o qual apresentou orientação preferencial ao

longo do plano (311), de acordo com o JCPDS (#22-1086)(HABIB et al., 2014). A ferrita de cobalto sintetizada a partir do método de coprecipitação apresentou tamanho do cristalito de 10 nm no pico mais alto (311).

O carvão ativado puro possui estrutura amorfa, em seu difratograma é possível observar um halo amorfo que vai de aproximadamente $26,6^\circ(003)$, referente à banda do grafite de acordo com o JCPDS (#26-1079)(MACHROUHI *et al.*, 2019).

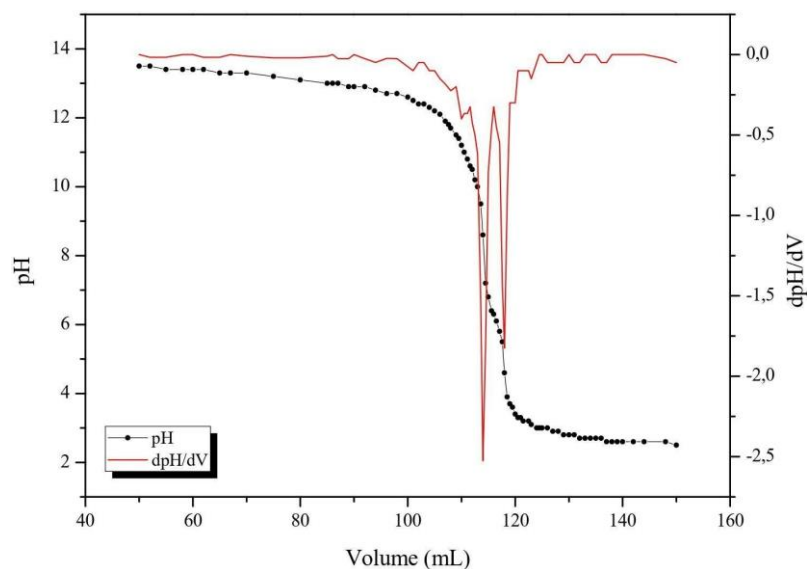
A partir do difratograma do composto $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CA}$ é possível observar o halo amorfo referente a estrutura do carvão ativado (003), e é possível também verificar os picos característicos da ferrita (220), (311), (400), (422), (511) e (440) confirmando assim a efetividade da impregnação.

5.1.4. Ponto de carga zero (pH_{pcz})

Os gráficos 3 e 4 foram utilizados para determinar os valores correspondentes ao pK_{a1} e pK_{a2} do carvão ativado e do composto magnético, para encontrar o pH correspondente ao ponto de carga zero das amostras, a partir da equação a seguir:

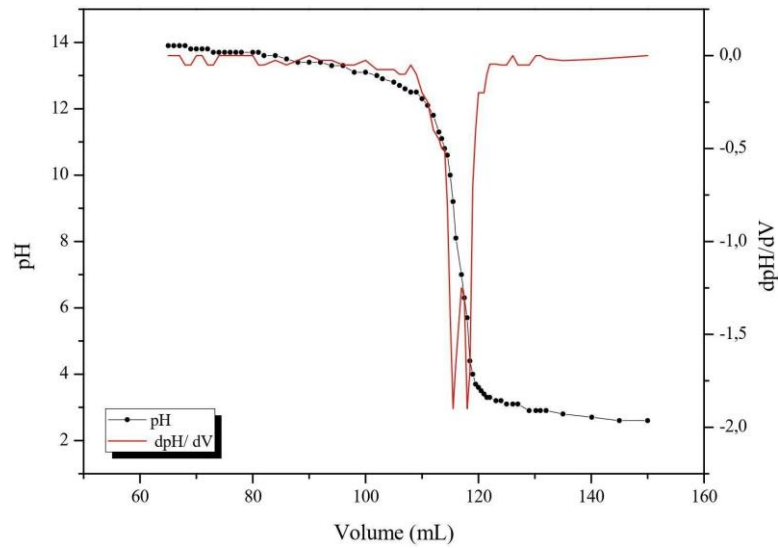
$$\text{pH}_{\text{pcz}} = \frac{\text{pK}_{\text{a1}} + \text{pK}_{\text{a2}}}{2}$$

Gráfico 3- Mudanças do pH na suspensão do carvão ativado por volume de ácido nítrico e a curva da derivada



Fonte: Autoria própria (2023)

Gráfico 4- Mudanças do pH na suspensão do composto $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CA}$ por volume de ácido nítrico e a curva da derivada

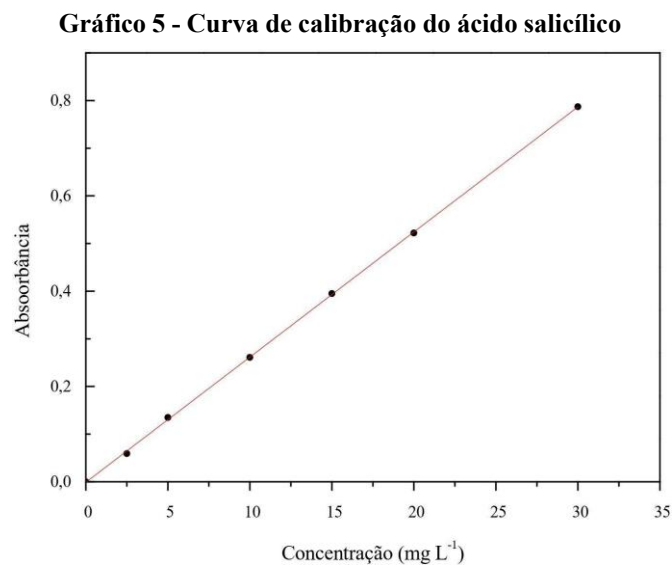


Fonte: Autoria própria (2023)

O pH_{pcz} calculado para o carvão ativado foi 6,58 e para o compósito magnético foi de 6,56, esses valores de ponto isoelétricos para cada amostra demonstra uma neutralização intramolecular. Para valores de pcz próximos a neutralidade demonstram que variações de acidez a alcalinidade podem carregar a superfície do material e assim promover um favorecimento de adsorção de compostos aniônicos em pH menores que o pH_{pcz} ou de compostos catiônicas em pH acima do pH_{pcz} (ANDRONIC *et al.*, 2016; VICENTIN, 2019).

5.2 Curva de calibração

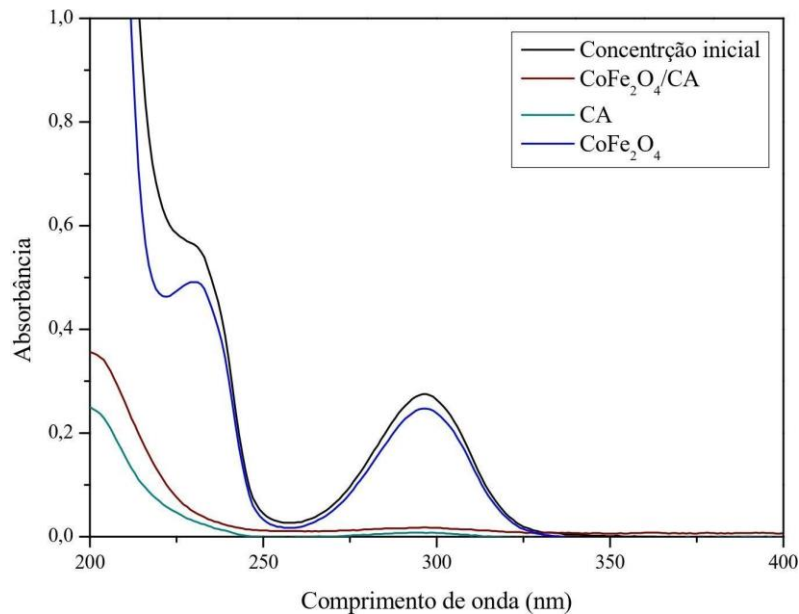
A partir do coeficiente de correlação do gráfico, observou-se que na curva de calibração do ácido salicílico houve uma confiabilidade de 99,98% (Gráfico 5).



Fonte: Autoria própria (2023)

5.3 Ensaio de Adsorção

Gráfico 6- Ensaio de adsorção de uma solução de ácido salicílico com concentração inicial de 10 mg L⁻¹ em 15 min



Fonte: Autoria própria (2023)

Com base no gráfico 2 obtido pelo método de espectroscopia no UV/Vis, foi possível comparar a eficiência de remoção dos adsorventes a partir do espectro do ácido salicílico, os quais apresentaram uma remoção significativa durante 15 minutos, como mostrado na tabela 1.

Tabela 1 - Comparação dos adsorventes após ensaio de adsorção de 15 min

Adsorvente	Absorbância	Concentração (mg L ⁻¹)	Remoção (%)	q _e
-	0,273	10	-	-
CA	0,008	0,306	96,94	9,694
CoFe ₂ O ₄ /CA	0,017	0,648	93,52	9,352
CoFe ₂ O ₄	0,246	9,355	6,45	0,645

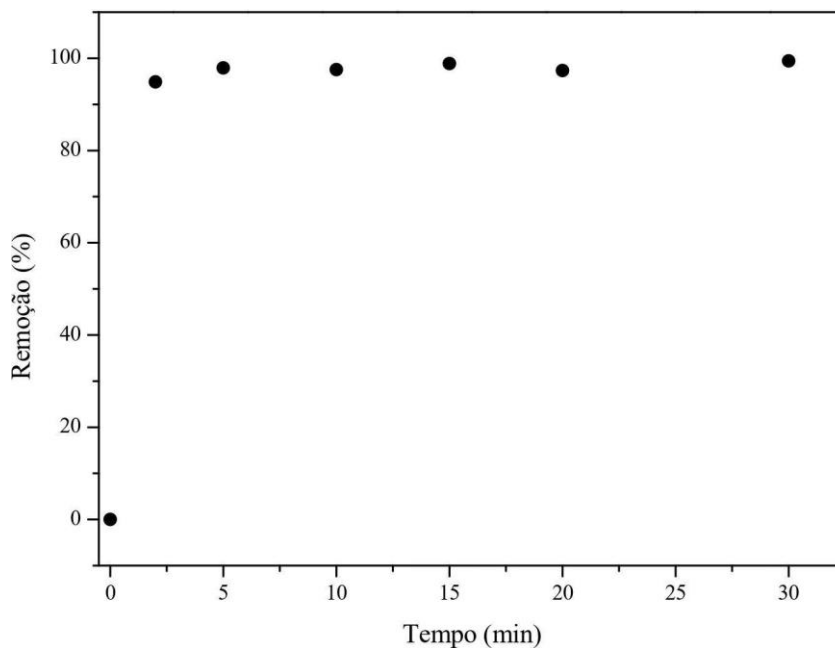
Fonte: Autoria própria (2023)

A partir da tabela 1 é observado que a impregnação do carvão ativado com a ferrita de cobalto não afeta significativamente a eficiência do adsorvente na remoção do AS, e que somente a ferrita de cobalto não apresenta uma boa eficiência de remoção. Dessa forma a impregnação se demonstra importante para a facilitação da remoção do adsorvente na solução principalmente quando aplicado em grande escala.

5.2 Modelagem Cinética de Adsorção

Na cinética de remoção (Gráfico 3) foi obtido resultados de 99,42% de remoção do AS em 30 min. Verificamos aqui que o composto $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CA}$ é uma opção viável para ser utilizada como adsorvente na remoção do AS.

Gráfico 7- Cinética de remoção do AS utilizando como adsorvente o composto $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CA}$ para as condições de 20 mg L^{-1} de contaminante por concentração de adsorvente de 1 g/L^{-1}



Fonte: Autoria própria (2023)

Para a solução de AS com concentração de 20 mg L^{-1} utilizando $0,25 \text{ g}$ de adsorvente, foi observado uma alta eficiência de remoção, com 94,86% em 2 minutos, atingindo um equilíbrio em 5 minutos, e uma remoção máxima de 99,42% em 30 min.

Arshadi *et al.* (2016), estudou a adsorção de alaranjado de metila e ácido salicílico em um composto nano-metal de transição, o qual obteve um equilíbrio em 45 min, no qual a medida em que aumentou a dosagem do adsorvente aumentou de $0,05$ para $0,25$ e $0,35 \text{ g}$, obteve um aumento de remoção de 47,89 a 88,0% para o AS, esse valor foi significativo pois foi utilizado uma alta concentração de AS.

Taoufik *et al.* (2021), em seu estudo de análise comparativa por metodologia de superfície de resposta e rede neural artificial na otimização da adsorção de ácido salicílico usando carvão ativado, obteve uma remoção máxima de 90% do AS para 60 min com 25 mg de adsorvente.

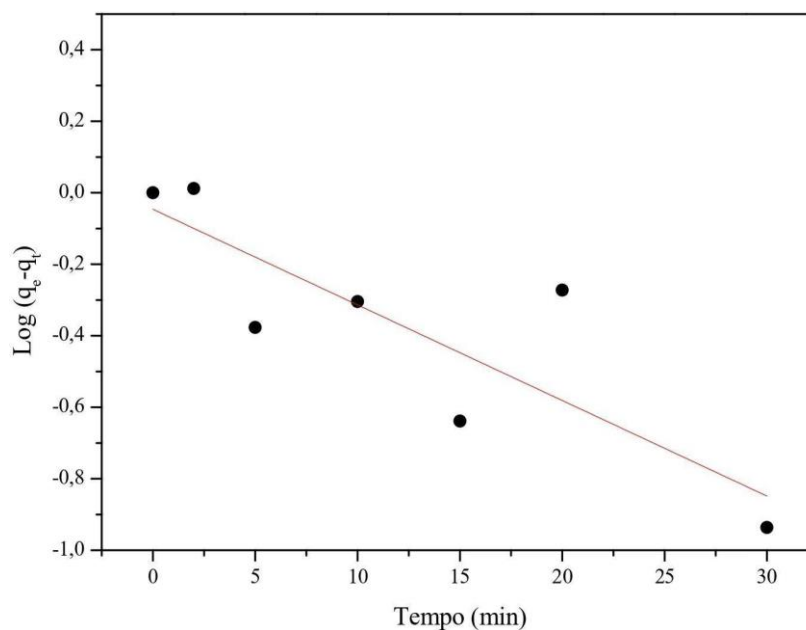
Arshadi *et al.* (2019), no seu estudo de um dendrímero suportado com sítios de amina primária simétrica terminal para adsorção de ácido salicílico, testou diferentes nanomateriais e obteve uma remoção de 98,7% de AS após 5 min.

Wang *et al.* (2012), em seu estudo de um novo adsorvente baseado em poliestireno reticulado macroporoso funcionalizado tridimensionalmente ordenado para remoção de ácido salicílico de solução aquosa, obteve uma remoção de 97% de AS.

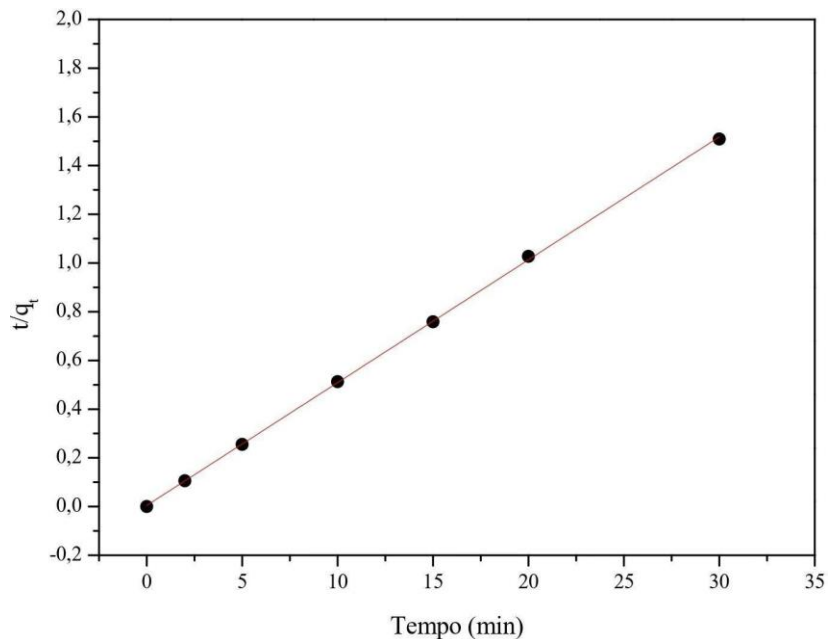
Em comparação aos estudos citados anteriormente, este estudo possui uma boa eficiência, considerando a concentração do adsorvato utilizada, a qual foi abaixo dos valores comparados. O tempo de contato de 30 min foi bom, mas, utilizou-se no decorrer do trabalho o tempo de 15 minutos eficaz da mesma maneira.

Os dados cinéticos obtidos experimentalmente foram avaliados em dois modelos cinéticos, um de pseudo-primeira ordem (Gráfico 4) e outro de pseudo-segunda ordem (Gráfico 5), com a finalidade de analisar o que melhor se adaptou aos valores obtidos experimentalmente. No qual o modelo cinético de pseudo-primeira ordem considera que a velocidade é proporcional ao número de sítios livres, já o pseudo-segunda ordem a velocidade é dependente das interações envolvendo as forças de valência por meio de compartilhamento ou troca de elétrons entre adsorvente-adsorvato. No que a velocidade de reação pode ser determinada, respectivamente, pelas equações de velocidade de reação de primeira e segunda ordens (BASTOS, 2015; MORAIS, 2007; HO *et al.*, 1999).

Gráfico 8- Modelo cinético de pseudo-primeira ordem para o AS em composto $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CA}$



Fonte: Autoria própria (2023)

Gráfico 9- Modelo cinético de pseudo-segunda ordem para o AS em compósito CoFe₂O₄/CA

Fonte: A autoria própria (2023)

Por meio das regressões lineares dos gráficos foi obtido os parâmetros cinéticos que contribuíram para a visualização de qual modelo expõe melhor adsorção do ácido salicílico no compósito CoFe₂O₄/CA (tabela 2).

Tabela 2 - Parâmetros cinéticos do processo de adsorção do ácido salicílico no compósito CoFe₂O₄/CA

Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem		
q _e	K	R ²	q _e	K	R ²
(mg g ⁻¹)	(min ⁻¹)		(mg g ⁻¹)	(min ⁻¹)	
1,175	0,0592	0,6473	19,84	0,5522	0,9998

Fonte: A autoria própria (2023)

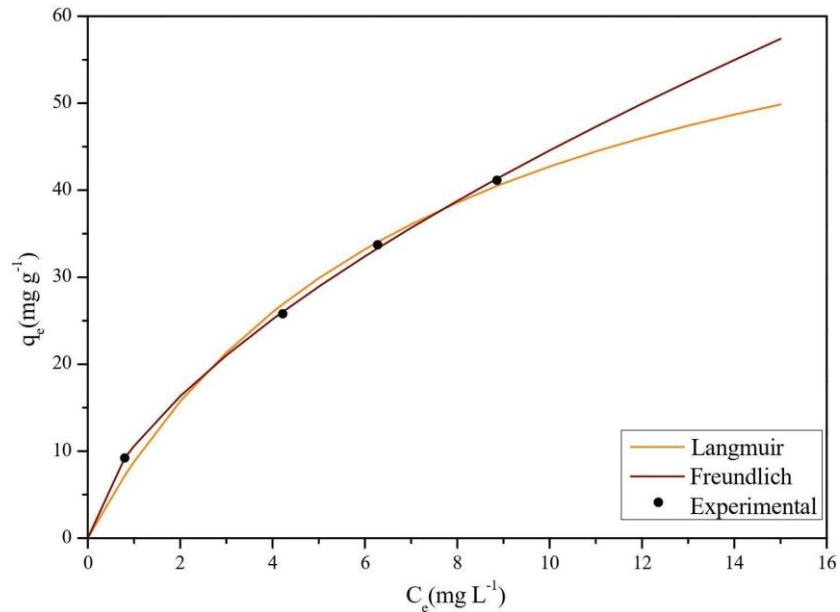
Dentre as duas modelagens cinéticas aplicadas, a que apresentou um bom desempenho foi o modelo pseudo-segunda ordem, pois apresentou o melhor coeficiente de correlação ($R^2 = 0,9998$). O modelo de pseudo-segunda ordem sugere que a velocidade de adsorção é dependente da quantidade de íons na superfície do adsorvente e da quantidade de íons adsorvida no equilíbrio (SALVADOR, 2009).

Foi observado também uma melhor adequação do modelo de pseudo-segunda ordem para os dados de cinética de adsorção para a atração do AS em biocarvão (AHMED *et al.*, 2018), em um compósito de nano-metal em transição (ARSHADI *et al.*, 2016) e em um

dendrímico suportado com sítios de amina primária simétrica terminal (ARSHADI *et al.*, 2019).

5.3 Isoterma de adsorção

Gráfico 10- Isotermas de Langmuir e Freundlich para adsorção do ácido salicílico no compósito CoFe₂O₄/CA



Fonte: Autoria própria (2023)

O compósito magnético foi ajustado nos modelos de Langmuir e Freundlich, obtendo os parâmetros de equilíbrio e coeficientes de correlação (tabela 3).

Tabela 3- Parâmetros obtidos a partir das isotermas de Langmuir e Freundlich para a adsorção do ácido salicílico no compósito CoFe₂O₄/CA

Langmuir			Freundlich		
$q_{máx}$ (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R^2	n	K_F (mg L ⁻¹)	R^2
74,88	0,1328	0,9948	1,602	10,58	0,9997

Fonte: Autoria própria (2023)

Com base no gráfico e na tabela dos parâmetros das isotermas foi capaz de verificar a partir do coeficiente de correlação (R^2) que ambos modelos apresentaram uma boa adequação.

De acordo com o modelo de Langmuir, a adsorção ocorre em monocamada, sobre uma superfície uniforme, onde a moléculas adsorvidas serão divididas uniformemente nos sítios específicos (DO NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Segundo o modelo de Freundlich a adsorção é favorável quando se tem o parâmetro de n entre 1 a 10, no qual a medida em que aumenta o valor de n , a interação se torna mais forte. O valor obtido de n foi de 10,58, demonstrando que há uma afinidade entre a interação, indicando uma forte atração intermolecular. Além disso, a isoterma de Freundlich corresponde a sistemas não ideais, superfícies heterogêneas e adsorção em multicamadas, sendo capaz de utilizar este modelo à superfícies não uniformes (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Foi observado uma adequação de isoterma de sips (uma combinação dos modelos Langmuir e Freundlich) para a adsorção do AS em biocarvão (AHMED *et al.*, 2018), em um compósito de nano-metal em transição (ARSHADI *et al.*, 2016) e em um dendrímero suportado com sítios de amina primária simétrica terminal (ARSHADI *et al.*, 2019).

5.4 Termodinâmica

Nos parâmetros termodinâmicos foi realizado o estudo das variações energéticas e as transformações físicas que ocorreram na interação do adsorvente-adsorvato, mostrado na tabela 4. Foi possível obter a energia livre de Gibbs, entalpia e entropia por meio da termodinâmica de adsorção do sistema estudado.

Tabela 4. Parâmetros termodinâmicos a partir da isoterma de Freundlich do processo de adsorção do AS no compósito CoFe₂O₄/CA

Temperatura (K)	K (L mg ⁻¹)	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (kJ mol ⁻¹)
298,15	4,9136	-3946,53		
303,15	9,663	-5717,35		
308,15	13,997	-6761,01	+ 33,37	-0,127
313,15	11,844	-6435,85		
318,15	12,954	-6775,57		

Fonte: Autoria própria (2023).

Os valores negativos de energia de Gibbs (ΔG) demonstram um processo espontâneo para todas as temperaturas, tendendo assim a ser uma interação favorável do compósito magnético e o ácido salicílico.

O valor positivo de entalpia (ΔH) demonstra uma reação endotérmica, significando que o aumento da temperatura acarreta um aumento na constante de equilíbrio termodinâmico favorecendo a adsorção. O ΔH é capaz de indicar a natureza adsorção, para valores de até 25 kJ mol^{-1} expõem uma adsorção física e acima de 40 kJ mol^{-1} uma adsorção química (NASCIMENTO *et al.*, 2014). O valor de entalpia obtido experimentalmente foi de +33,37 kJ mol^{-1} , um valor intermediário expondo assim que o adsorvente possui características tanto químicas quanto físicas.

O valor negativo de entropia (ΔS) descreve um sistema mais organizado, sugerindo uma diminuição da entropia na interface sólido-líquido da solução de ácido salicílico (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Arshadi *et al.*, (2019), em seu obteve valores negativos de ΔH e ΔS , indicando um processo de natureza exotérmica, e ordenado para a adsorção do AS em um dendrímero suportado com sítios de amina primária simétrica terminal.

Arshadi *et al.*, (2016), em seu estudo obteve valores negativos de ΔH e positivos para ΔS , indicando um processo de natureza exotérmica, e desordenado para a adsorção de alaranjado de metila e ácido salicílico em um compósito de nanometal de transição.

Ahmed *et al.*, (2018), obteve em seu estudo um ΔG negativo, e ΔH e ΔS positivos, indicando uma adsorção espontânea, endotérmico e desordenado, para o AS em biocarvão.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir das caracterizações foi possível confirmar que houve impregnação efetiva do carvão ativado com ferrita de cobalto. No qual apresentou ambas características físico-químicas, morfológicas e estruturais tanto do carvão quanto da ferrita de cobalto.

O compósito magnético (CoFe₂O₄/CA) e sua capacidade de adsorção foi levantado em diferentes aspectos físico-químicos, como demonstrado neste trabalho, onde o mesmo mostrou-se ser favorável seu uso na remoção do ácido salicílico.

A partir da cinética, foi possível observar que o comportamento da adsorção segue o modelo de pseudo-segunda ordem, admitindo que a velocidade de adsorção é dependente da quantidade de íons na superfície do adsorvente e da quantidade de íons adsorvida no equilíbrio, segundo a literatura.

A partir das isotermas, foi verificado que se ajustou bem em ambos os modelos de Langmuir ($R^2=0,9948$) e Freundlich ($R^2=0,9997$).

A termodinâmica para o compósito portou-se de modo espontâneo apresentando valor negativo de Gibbs (ΔG) e constou um sistema organizado ($\Delta S < 0$) e endotérmico ($\Delta H > 0$).

Considerando as características obtidas nas interações do compósito magnético com o ácido salicílico, se entende como um fenômeno físico e químico, onde sua isoterma se ajustou no modelo de Langmuir e Freundlich, e sua termodinâmica atestou com uma entalpia de +33,37 kJ mol⁻¹, sendo um valor intermediário demonstrando tal propriedade.

Considerando todos os aspectos, o compósito magnético demonstrou um bom desempenho para a adsorção do ácido salicílico, com uma alta eficiência de remoção, com 94,86% em 2 minutos, atingindo um equilíbrio em 5 minutos, e uma remoção máxima de 99,42% em 30 min, caracterizando a adsorção como fisissorção e quimissorção, e o adsorvente se apresentou de fácil remoção, o que melhora a sua aplicação em grandes escalas.

REFERÊNCIAS

- AHMED, M. J.; HAMEED, B. H. Adsorption behavior of salicylic acid on biochar as derived from the thermal pyrolysis of barley straws. **Journal of Cleaner Production**, v. 195, p. 1162–1169, 2018.
- AHMAD, A. *et al.* Surfactant aided electrocoagulation/flotation using punched electrodes for the remediation of salicylic acid from wastewater. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 11, n. 1, p. 109049, 2023.
- AHN, S.K. *et al.* Adsorption mechanisms on perfluorooctanoic acid by FeCl₃ modified granular activated carbon in aqueous solutions. **Chemosphere**, p. 134965, 2022.
- AL-QODAH, Z. *et al.* Processing and characterization of magnetic composites of activated carbon, fly ash, and beach sand as adsorbents for Cr(VI) removal. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, v.7, p.100333, 2023.
- ANDRONIC, L. *et al.* Pilot-plant evaluation of TiO₂ and TiO₂-based hybrid photocatalysts for solar treatment of polluted water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 320, p.469-478, 2016.
- ARSHADI, M. *et al.* Adsorption of methyl orange and salicylic acid on a nano-transition metal composite: Kinetics, thermodynamic and electrochemical studies. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 483, p. 118–131, 2016.
- ARSHADI, M. *et al.* A supported dendrimer with terminal symmetric primary amine sites for adsorption of salicylic acid. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 540, p. 501–514, 2019.
- ATKINS, P.W.; DE PAULA, J. Físico-química. 8a ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006, v.2.
- BASTOS, A.C. **Adsorção de metais em solução aquosa pelos processos de batelada e coluna de leito fixo utilizando silsesquioxano funcionalizado com 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol**. 2015. 111 f. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Faculdade de Engenharia, Ilha Solteira, 2015.
- BERNAL, V.; GIRALDO, L.; MORENO-PIRAJÁN, J. C. Thermodynamic analysis of acetaminophen and salicylic acid adsorption onto granular activated carbon: importance of chemical surface and effect of ionic strength. **Thermochimica Acta**, v. 683, p. 178467, 2020.
- CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. 2003. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2003.
- COMBARROS, R. G. *et al.* Influence of biofilm on activated carbon on the adsorption and biodegradation of salicylic acid in wastewater. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 225, n. 2, p. 1-12, 2014.

CONRADO, J.A.M. **Desenvolvimento de método analítico para determinação de ácido salicílico em leite utilizando spot tests em papel e processamento de imagens digitais.** 2022. Dissertação (Mestrado) - Pós graduação em Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2022.

CORNÉLIO, D.J.M. **Processos alternativos de remoção de poluentes orgânicos prioritários.** Tese de Mestrado (Mestrado Integrado em Engenharia Química), Instituto de Desenvolvimento e Inovação Tecnológica (IDIT), Porto, Portugal Fevereiro, 2008.

CRUZ, L. *et al.* Consequências toxicológicas de altas concentrações de fenol no tratamento com peeling químico. **Revista Científica de Estética e Cosmetologia**, v. 2, n. 1, p. E0562022-7, 2022.

CUNHA, B. L. S.; FERREIRA, L. A. Peeling de Ácido Salicílico no Tratamento da Acne: Revisão Baseada em Evidências Clínicas. **Revista de psicologia**, v. 12, n. 42, p. 383-398, 2018.

DE ALMEIDA, C.F. **Produção de carvão ativado quimicamente a partir da palmácea mauritia flexuosa e o estudo de suas propriedades adsorptivas.** 2015. 67 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados, MS, 2015.

DE SOUSA, R.M.G. **Utilização de materiais excedentários agrícolas de baixo custo para remoção de poluentes orgânicos.** 2008. Tese de Mestrado (Mestrado Integrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Instituto de Desenvolvimento e Inovação Tecnológica (IDIT), Porto, Portugal Fevereiro, 2008.

DOU, X. *et al.* Fe₀-loaded superfine powdered activated carbon prepared by ball milling for synergistic adsorption and persulfate activation to remove aqueous carbamazepine. **Chemosphere**, v. 293, p. 133665, 2022.

ESCAPA, C. *et al.* Paracetamol and salicylic acid removal from contaminated water by microalgae. **Journal of environmental management**, v. 203, p. 799-806, 2017.

ESSANDOH, M. *et al.* Sorptive removal of salicylic acid and ibuprofen from aqueous solutions using pine wood fast pyrolysis biochar. **Chemical Engineering Journal**, v. 265, p. 219-227, 2015.

EKKA, B. *et al.* Synergistic effect of activated charcoal and chitosan on treatment of dairy wastewaters. **Materials Today Communications**, v. 31, n. 103477, p. 103477, 2022.

FISPQ. Ficha de informação de segurança de produto químico – FISPQ. Ácido Salicílico. Disponível em: <https://www.icb.ufmg.br/institucional/administracao-central/gerencias/residuos/fispq-fichas-de-informacoes-de-seguranca-de-produtos-quimicos/626-acido-salicilico/file>. Acessado em 23 nov. 2022.

HABIB, M.A.; PARHIZKAR, H.J. FTIR and UV–vis diffuse reflectance spectroscopy studies of the wet chemical (WC) route synthesized nano-structure CoFe₂O₄ from CoCl₂ and FeCl₃.

Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v. 127, p.102-106, 2014.

HO, Y.S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption process. **Process Biochemistry**, n° 5, v. 34, p. 451-465, 1999.

KACHI, W.; AL-SHAMMARI, A. M.; ZAINAL, I. G. Cobalt Ferrite Nanoparticles: Preparation, characterization and salinized with 3-aminopropyl triethoxysilane. **Energy procedia**, v. 157, p. 1353–1365, 2019.

LIU, Y.H. *et al.* Degradation of salicylic acid using electrochemically assisted UV/chlorine process: Effect of operating conditions, reaction kinetics, and mechanisms. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.p. 108714, 2022.

LOPES, A.R. **Adsorção de compostos de enxofre e nitrogênio do diesel comercial por carvão ativado impregnado com paládio**. 2014. Tese (Doutorado) - Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

MACHROUHI, A. *et al.* Statistical optimization of activated carbon from Thapsia transtagana stems and dyes removal efficiency using central composite design. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, v.4, p. 544-553, 2019.

MAPOSSA, A. B. *et al.* Removal of organic dyes from water and wastewater using magnetic ferrite-based titanium oxide and zinc oxide nanocomposites: a review. **Catalysts**, v. 11, p. 1543, 2021.

MELLO, V. F. B. *et al.* Estudo e caracterização de propriedades da argila esmectita na remoção de corantes têxteis. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 18, p. 1467-1482, 2013.

MORAIS, W.A. **Estudos de sorção de um corante aniônico modelo em partículas de quitosana reticulada**. 2007. 107 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exata e da Terra, Programa de Pós-graduação em Química, Março, 2007.

MMELESI, O.K. *et al.* Cobalt ferrite nanoparticles and nanocomposites: photocatalytic, antimicrobial activity and toxicity in water treatment. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 123, p. 105523, 2021.

NASCIMENTO, R.F. *et al.* Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. **Biblioteca de Ciências e Tecnologia**, E-book. Fortaleza: Imprensa Universitária, p. 256, 2014.

NASIRI, A.; RAJABI, S.; HASHEMI, M. CoFe₂O₄@ Methylcellulose/AC as a New, Green, and Eco-friendly Nano-magnetic adsorbent for removal of Reactive Red 198 from aqueous solution. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 15, n. 5, p. 103745, 2022.

PEREIRA, S. Y.; DE ABREU, A. E. S.; MARQUES, A. Fármacos e produtos de cuidado pessoal na água subterrânea: revisão da literatura. **Águas Subterrâneas**, 2021.

PONOMAR, V. Crystal structures and magnetic properties of spinel ferrites synthesized from natural Fe–Mg–Ca carbonates. **Materials Research Bulletin**, v. 158, p. 112068, 2023.

SALVADOR, G. **Estudo da adsorção de cobre (ii) usando como adsorvente pó da casca de coco verde ativada com hidróxido de sódio**. TCC (graduação) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Curso de Química. Florianópolis, 2009.

SANTOS, A.C.S. *et al.* The use of salicylic acid in the treatment of acneic skin: an integrative review. **Brazilian Journal of Development**, v. 8, n. 5, p. 42451-42461, 2022.

Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS 2020). Disponível em: <https://www.gov.br/mdr/pt-br/assuntos/saneamento/snis/painel>. Acessado em 23 nov. 2022.

SUN, Y. *et al.* Effective scavenging and selective adsorption of salicylic acid from wastewater using a novel deep eutectic solvents-based chitosan-acrylamide surface molecularly imprinted hydrogel. **Applied Surface Science**, p. 155102, 2022.

SURAJ, H. M.; SHARATHKUMAR, M.; VAN KAN, J. A. L. Too hot to defend: a tale of salicylic acid. **Trends in Plant Science**, 2022.

TAOUFIK, N. *et al.* Comparative analysis study by response surface methodology and artificial neural network on salicylic acid adsorption optimization using activated carbon. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 15, p. 100448, 2021.

TEODORO, L.; PARABOCZ, C.R.B.; DA ROCHA, R.D.C. Caracterização da argila vermiculita expandida: avaliação dos padrões físico-químicos e mineralógicos para aplicação como adsorvente. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 25, 2020.

TIAN, X.L. *et al.* Structural changes and electrochemical properties of mesoporous activated carbon derived from *Eucommia ulmoides* wood tar by KOH activation for supercapacitor applications. **Industrial Crops and Products**, v. 197, p.116628, 2023.

VICENTIN, B.M. **Estudo da remoção do antibiótico amoxicilina em meio aquoso: utilização da perlita expandida e casca de pistache in natura como adsorventes**. 2019. 81f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Pato Branco, Paraná, 2019.

VINOSHA, P. A. *et al.* Review on recent advances of synthesis, magnetic properties, and water treatment applications of cobalt ferrite nanoparticles and nanocomposites. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, v. 34, n. 4, p. 995-1018, 2021.

WANG, C. *et al.* Contamination, transport, and ecological risks of pharmaceuticals and personal care products in a large irrigation region. **Science of The Total Environment**, v. 851, p. 158179, 2022.

WEI, K. *et al.* Facile synthesis of CoFe₂O₄ nanoparticles and their gas sensing properties. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 369, p. 132279, 2022.

YAHYA, M. D. *et al.* Characterization of cobalt ferrite-supported activated carbon for removal of chromium and lead ions from tannery wastewater via adsorption equilibrium. **Water Science and Engineering**, v. 13, n. 3, p. 202–213, 2020.

YAKUBU, A. *et al.* Effect of Temperature on Structural, Magnetic and Dielectric Properties of Cobalt Ferrite Nanoparticles Prepared via Co-precipitation Method. **Physical Science International Journal**, v. 8, p. 1-8, 2015.

ZHANG, G. *et al.* CuFe₂O₄/activated carbon composite: a novel magnetic adsorbent for the removal of acid orange II and catalytic regeneration. **Chemosphere**, v. 68, n. 6, p. 1058-1066, 2007.

ZHU, X. *et al.* Insights into the adsorption of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) on biochar and activated carbon with the aid of machine learning. **Journal of Hazardous Materials**, v. 423, p. 127060, 2022.