



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

JAQUELINE FERREIRA SANTOS

**ESTUDO DA CINÉTICA E EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DE CORANTE
REATIVO SOBRE CARVÃO ATIVADO MAGNÉTICO**

TOLEDO, PR
2022

JAQUELINE FERREIRA SANTOS

**ESTUDO DA CINÉTICA E EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DE CORANTE
REATIVO SOBRE CARVÃO ATIVADO MAGNÉTICO**

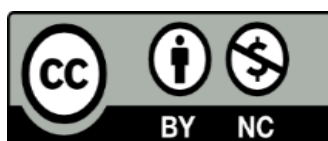
**Study of kinetic and equilibrium adsorption of reactive dye on magnetic activated
carbon**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Coordenação do Curso Superior de Tecnologia
em Processos Químicos (COPEQ) da
Universidade Tecnológica Federal do Paraná –
UTFPR, câmpus Toledo, como requisito
parcial para obtenção do título de Tecnólogo
em Processos Químicos.

Orientador (a): Gilberto da Cunha Gonçalves

TOLEDO, PR

2022



[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.

JAQUELINE FERREIRA SANTOS

**ESTUDO DA CINÉTICA E EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DE CORANTE
REATIVO SOBRE CARVÃO ATIVADO 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 Tecnólogo em Processos Químicos.

Aprovado em 30 de novembro de 2022.

Banca examinadora

Prof Dr Gilberto da Cunha Gonçalves
UTFPR, câmpus Toledo
Orientador

Profª Drª Camila Vargas Neves
UTFPR, câmpus Toledo
Avaliador

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

Um dos maiores desafios da indústria têxtil é a remoção do corante presente em seus efluentes. Com intuito de melhorar os tratamentos existentes, a busca por novas tecnologias que apresentem baixo custo, eficiência elevada e que não prejudiquem o meio ambiente torna-se necessária. O presente trabalho teve como objetivo, estudar a cinética e equilíbrio de adsorção do corante preto reativo 5 (RB5) sobre carvão ativado magnético (FeBC) nas temperaturas de 25° e 32°C em sistema de batelada. Os parâmetros cinéticos foram obtidos pelos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem no qual o modelo pseudo-segunda ordem se ajustou melhor para ambas as temperaturas apresentando valores das constantes cinéticas (k_2) de $5,5 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ e $8,4 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ para as temperaturas de 25 e 32°C, respectivamente. A capacidade adsortiva do FeBC foi avaliada através dos modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e BET nas temperaturas de 25°, 32° e 40°C. O modelo que melhor se ajustou foi o de BET, indicando que a adsorção ocorre em dois mecanismos: formação de monocamada em concentração mais baixas de corantes e multicamadas para altas concentrações. Os resultados obtidos apresentaram-se satisfatórios para utilização do FeBC como adsorvente para o RB5 nas diferentes temperaturas, apresentando valores de $q_{\text{máx}}$ de 32,897 mg g^{-1} , 43,681 mg g^{-1} e 58,008 mg g^{-1} para 25°, 32° e 40°C respectivamente. Além disso, torna-se vantajoso para o processo, pois pode ser retirado do meio com o uso de ímãs.

Palavras-chave: indústria têxtil; adsorção; carvão magnético; preto reativo 5.

Abstract

One of the biggest challenges of the textile industry is the removal of the dye present in its effluents. In order to improve existing treatments, the search for new technologies that present low cost, efficiency and that do not harm the environment becomes necessary. The present work aimed to study the kinetics and adsorption balance of reactive black dye 5 (RB5) on magnetic activated carbon (FeBC) temperatures of 25° and 32°C in batch ing system. The kinetic parameters were obtained by the pseudo-first and pseudo-second order models in which the pseudo-second model adjusted better for both temperatures, presenting values of kinetic constants (k_2) of $5.5 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ and $8.4 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ for temperatures of 25 and 32°C, respectively. The adsorptive capacity of FeBC was evaluated using the Langmuir, Freundlich and BET isotherm models at temperatures of 25°, 32°C and 40°C. The model that best fit was BET, indicating that adsorption occurs in two mechanisms: formation of monolayer in lower concentration of dyes and multilayer for high concentrations. The results obtained were satisfactory for the use of FeBC as adsorbent for RB5 at different temperatures, presenting q_{max} values of 32.897 mg g^{-1} , 43.681 mg g^{-1} and 58.008 mg g^{-1} for 25°, 32° and 40°C, respectively. In addition, it becomes advantageous for the process, as it can be removed from the medium with the use of magnets.

Keywords: textile industry; adsorption; magnetic bone char; reactive Black 5.

Lista de figuras

Figura 1 – Esquema de adsorção de um contaminante usando carvão ativado como adsorvente.....	18
Figura 2 – Estrutura do adsorvente com tamanho dos poros.....	23
Figura 3 – Variação da concentração do corante RB5 em relação ao tempo de contato. ($C_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$; Agitação = 150 rpm; Dosagem = 4 g L^{-1}).....	29
Figura 4 – Cinética de adsorção: (a) 25° e (b) 32° C . ($C_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$; Agitação = 150 rpm; Dosagem = 4 g L^{-1}).....	31
Figura 5 – Isotermas de adsorção: (a) 25° , (b) 32° e (c) 40° C . (Agitação = 150 rpm; tempo de contato = 96 horas; Dosagem = 4 g L^{-1}).....	33
Figura 6 – Isotermas de adsorção para as temperaturas de 25° , 32° e 40° C . (Agitação = 150 rpm; tempo de contato = 96 horas; Dosagem = 4 g L^{-1}).....	34

Lista de tabelas

Tabela 1 – Propriedade do carvão ativado FeBC	26
Tabela 2 – Estrutura do corante Reativo RB5	26
Tabela 3 – Parâmetros dos modelos cinéticos avaliados nas temperaturas de 25° e 32°C	30
Tabela 4 – Parâmetros dos modelos de isoterma para FeBC nas temperaturas de 25°, 32° e 40°C	32
Tabela 5 – Parâmetros termodinâmicos para o modelo BET nas temperaturas de 25°, 32° e 40°C.....	35
Tabela 6 – Comparação de estudos de adsorção com RB5	35

Lista de abreviaturas, siglas e símbolos

FeBC- Carvão ativado de ossos bovinos magnetizados

RB5- Preto reativo 5

ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas

Fe II- Óxido de Ferro II

pH- Potencial hidrogeniônico

BET- Brunauer, Emmett e Teller

CA-O- Carvão ativado de ossos comercial

ΔG° - Variação da Energia livre de Gibbs

ΔS° - Variação da Entropia

ΔH° - Variação da Entalpia

rpm- Rotação por minuto

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. OBJETIVOS	12
2.1 OBJETIVOS GERAL.....	12
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
3. REVISÃO DE LITERATURA.....	13
3.1 INDÚSTRIAS TÊXTEIS	13
3.1.1 <i>Corantes têxteis</i>	13
3.1.2 <i>Tratamento de efluentes têxteis</i>	15
3.2. ADSORÇÃO	16
3.2.1 <i>Cinética de adsorção</i>	17
3.2.2 <i>Equilíbrio de adsorção</i>	19
3.2.3 <i>Parâmetros termodinâmicos de adsorção</i>	21
3.3. CARVÃO ATIVADO	21
3.3.1 <i>Produção de carvão ativado</i>	22
3.4. CARVÃO ATIVADO DE OSSOS MAGNÉTICOS	23
4. MATERIAL E MÉTODOS	25
4.1. MATERIAIS	25
4.1.1 <i>Cinética de adsorção em batelada</i>	26
4.1.2 <i>Isoterma de adsorção em batelada</i>	27
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
5.1. INFLUÊNCIA DO TEMPO DE CONTATO E DA TEMPERATURA NA REMOÇÃO DO CORANTE RB5 USANDO FeBC	28
5.2. ESTUDO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO EM DIFERENTES TEMPERATURAS	29
5.3. ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO EM DIFERENTES TEMPERATURAS	30
5.4. ESTUDO DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DA ADSORÇÃO DE RB5 EM FeBC.....	34
6. CONCLUSÃO.....	35
REFERÊNCIAS	36
ANEXOS	41

1. INTRODUÇÃO

A água é um dos recursos naturais mais importantes para vida humana, pois têm papel fundamental na realização das atividades cotidianas como atividades domésticas, de higiene e industriais. O crescimento rápido e o desenvolvimento desenfreado das indústrias acarretaram em grandes consequências como, a poluição e a dificuldade para reduzir os impactos ambientais.

A água presente em rios, lagos e oceanos é a principal fonte de manutenção da vida para o ser humano. Por serem lançados milhares de poluentes de todos os tipos, desde agrotóxicos até resíduos de diferentes segmentos industriais como corantes têxteis, ela vem sendo prejudicada.

Os efluentes da indústria têxtil são os mais difíceis de serem tratados. Em sua maioria, eles apresentam elevadas demandas químicas e bioquímicas de oxigênio, grandes quantidades de sólidos suspensos e podem apresentar coloração devido à presença de corante. Constituindo assim um dos efluentes mais complexos e problemáticos de serem tratados (ASKU, 2005).

A maior preocupação com esses efluentes é a remoção da coloração. Os corantes quando descartados sem o tratamento adequado prejudicam diretamente a vida aquática, pois impede a chegada de luz às algas que não conseguem realizar o processo de fotossíntese, indispensável para manutenção do meio.

De acordo com Vasques *et al.* (2011), devido à baixa biodegradabilidade dos corantes, os processos convencionais (coagulação e floculação) não são muito eficientes. Para melhorar a remoção dos corantes, são empregados processos físicos ou químicos avançados (oxidação avançada H_2O_2/UV , ozonização, troca iônica, irradiação e adsorção).

Dentre esses processos, a adsorção é um dos mais efetivos para descontaminação de resíduo têxtil. Essa técnica consiste na interação de uma espécie na fase fluida denominada adsorvato com outra na fase sólida o adsorvente (DUARTE; NETO J. F., 2014).

O carvão ativado é considerado o melhor e mais estável adsorvente, devido suas características físico-químicas como alta porosidade e área superficial extensa. Ele é versátil para remoção de diversos tipos de poluentes, sendo o mais usado atualmente para o processo de adsorção (SCHMIDT, 2011; WERLANG, 2013).

A fim de ampliar os estudos realizados com o carvão de ossos magnéticos preparados por Käfer (2018), o presente trabalho será um seguimento de Tetzlaff (2021), que estudou o desempenho do FeBC no processo de adsorção do corante preto reativo 5 na temperatura de 40°C. Nesse sentido, pelo fato da temperatura ser um fator que influencia os processos adsorptivos, foram realizados ensaios de cinética e equilíbrio de adsorção nas temperaturas de 25° e 32°C para entender como esse composto se comporta diante dessa variação.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Estudo da cinética e equilíbrio de adsorção de corante reativo sobre carvão ativado magnético (FeBC), nas temperaturas de 25° e 32°C em sistema batelada.

2.2 Objetivos específicos

- ✓ Avaliar a influência do tempo de contato e da temperatura na remoção do corante RB5 utilizando carvão ativado magnético (FeBC);
- ✓ Avaliar a cinética de adsorção;
- ✓ Avaliar o equilíbrio de adsorção;
- ✓ Avaliar os parâmetros termodinâmicos da adsorção de RB5 em FeBC;

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1 INDÚSTRIAS TÊXTEIS

O Brasil se destaca no cenário mundial com o setor têxtil e de confecção sendo o 5º maior do mundo, e no ocidente é considerado a maior e mais completa cadeia têxtil por apresentar todas as etapas desde a produção das fibras até o varejo. O setor têxtil é um setor de grande importância por ser o 2º maior empregador no segmento da transformação no Brasil, faturando em torno de R\$ 161 bilhões no ano de 2021 (ABIT, 2022).

As indústrias têxteis consomem grande volume de água por conta dos seus processos. Com isso, as águas residuais provenientes das indústrias têxteis causam sérios problemas ambientais por ser uma das principais fontes de contaminação aquosa (AQUINO *et al.*, 2011).

O descarte incorreto provoca principalmente interferências nos processos de fotossíntese, aumenta o grau de toxicidade do meio aquático, contribuem para a diminuição das taxas de oxigênio dissolvido, além de modificar características dos corpos d'água (OLIVEIRA, 2006).

Esses problemas são acarretados por serem gerados resíduos com elevadas cargas orgânicas e inorgânicas, coloração acentuada devido à presença de corantes, concentrações altas de surfactantes e agentes quelantes (AQUINO *et al.*, 2011). A etapa mais crítica nos processos da indústria têxtil é o tingimento. Nela ocorrem as transformações físicas e químicas dos substratos para obtenção da coloração da fibra, através da aplicação de corantes ou pigmentos (SALEM, 2010; FERREIRA, 2019).

3.1.1 Corantes têxteis

Segundo Beltrame (2000), os corantes em geral são moléculas compostas por dois constituintes: o cromóforo que é responsável pela cor e o grupo funcional que liga o corante à fibra.

Para a indústria têxtil o corante deve apresentar algumas características como: cor, afinidade com as fibras utilizadas e resistência às condições que serão submetidas após o tingimento (luz, base, peróxido, entre outros) (GOMES, 2000).

Os corantes podem ser classificados pela sua estrutura química como: nitrofenol, nitrosfenol, azo, trifenilmetano, antraquinona, ftalocianina, vinilsulfônico, pirimidina e triazina, e pela sua fixação que depende do tipo de fibra (TWARDOKUS, 2004).

Os corantes que se classificam conforme a fixação se divide em:

✓ Corantes reativos: são solúveis em água e reagem com algumas fibras têxteis formando ligações covalentes.

✓ Corante a cuba: inicialmente são insolúveis em água, mas com processo de redução com hidrossulfito de sódio em meio alcalino se transforma em leuco que são derivados solúveis.

✓ Corante de enxofre: são insolúveis em água e aplicados após o processo de redução com hidrossulfito de sódio.

✓ Corantes diretos: são solúveis em água e tingem as fibras por meio das forças de Van der Waals.

✓ Corantes azóicos: são solúveis em água e obtidos sinteticamente sobre as fibras no momento do tingimento a partir da aplicação de naftol e uma base insolúvel em água.

✓ Corantes ácidos: são solúveis em água e usam as interações eletrostáticas para se fixar a fibra.

✓ Corantes dispersivos: são insolúveis em água sendo aplicados por meio de suspensão e são usados em fibras hidrofóbicas.

✓ Corantes pré-metabolizados: permitem a formação de íons metálicos pela presença dos grupos hidroxila ou carboxila na posição orto em relação ao cromóforo.

✓ Corantes branqueadores: quando aplicados em tecidos brancos, proporcionam alta reflexão de luz, inclusive transformam comprimentos de onda que não são visíveis em comprimentos de onda visíveis.

Dentre os vários grupos de cromóforos existentes os mais utilizados na produção de corantes são os do grupamento azo, representando cerca de 60% (ALCANTARA; DALVIN, 1996; ZANONI; GUARATINI, 2000; KUNZ, 2002).

3.1.2 Tratamento de efluentes têxteis

Os métodos de tratamento de efluentes têm como objetivo fazer a remoção do material de interesse, ou até mesmo transformá-los em substâncias com baixo grau de toxicidade como CO₂ e H₂O (AQUINO NETO *et al.*, 2011).

Os tratamentos de efluentes industriais se dividem em químicos, físicos e biológicos (CERQUEIRA, 2006). Segundo Immich (2006) esses tratamentos apresentam algumas vantagens e desvantagens, conforme listados abaixo:

✓ Tratamento biológico

Métodos: biodegradação, tais como descolorização por fungos, algas e bactérias, degradação microbiológica, adsorção por biomassa microbiológica e sistemas de bioremediação;

Vantagens: Custo baixo, bactérias acumulam e degrada diferentes poluentes, produção de biosólido com os resíduos gerados;

Desvantagens: aplicações geralmente são restritas, sensibilidade limitada pela presença de alguns produtos químicos e variações diurnas, menos flexível em projetos operações;

✓ Tratamento químico

Métodos: coagulação ou floculação combinados com flotação e filtração, precipitação-floculação com Fe(II)/Ca(OH)₂, eletroflotação, coagulação eletrocinética, métodos de oxidação convencionais por agentes oxidantes (ozônio), irradiação ou processos eletroquímicos;

Vantagens: remoção de corantes mais efetiva;

Desvantagens: pode gerar acúmulo de lodos e aparecimento de poluição secundária pelo excesso de produtos químicos, alto custo;

✓ Tratamento físico

Métodos: processos de filtração com membrana (nanofiltração, osmose reversa, eletrodialise), troca iônica e técnicas de adsorção;

Vantagens: remoção efetiva;

Desvantagens: às membranas que tem elevado custo de manutenção e instalação;

3.2. ADSORÇÃO

A água quando contaminada quimicamente gera vários poluentes, com isso surgiu a necessidade de se obter tratamentos efetivos para remoção dos mesmos. Dentre as técnicas que existem, a adsorção é considerada uma das mais eficazes para tratar efluentes líquidos. (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A adsorção estuda a capacidade de certos sólidos em conseguir reter determinadas substâncias em sua superfície, possibilitando a separação de materiais. Esse é um fenômeno físico-químico no qual ocorre a transferência de um componente na fase líquida ou gasosa, conhecido como adsorvato, para a superfície de um sólido denominado adsorvente.

Esse processo ocorre por conta da diferença de concentração e pelas forças de ligação que podem ser: ligações de hidrogênio, interações dipolo-dipolo, e forças de London ou Van der Waals (MAXWELL,2009; BHATNAGAR; SILLANPAA, 2010; NASCIMENTO *et al.*, 2014). Segundo Immich (2006) as diferentes forças de interação que atuam nesses processos determinam o tipo de adsorção que ocorre, podendo ser: adsorção química (quimissorção) e adsorção física (fisissorção).

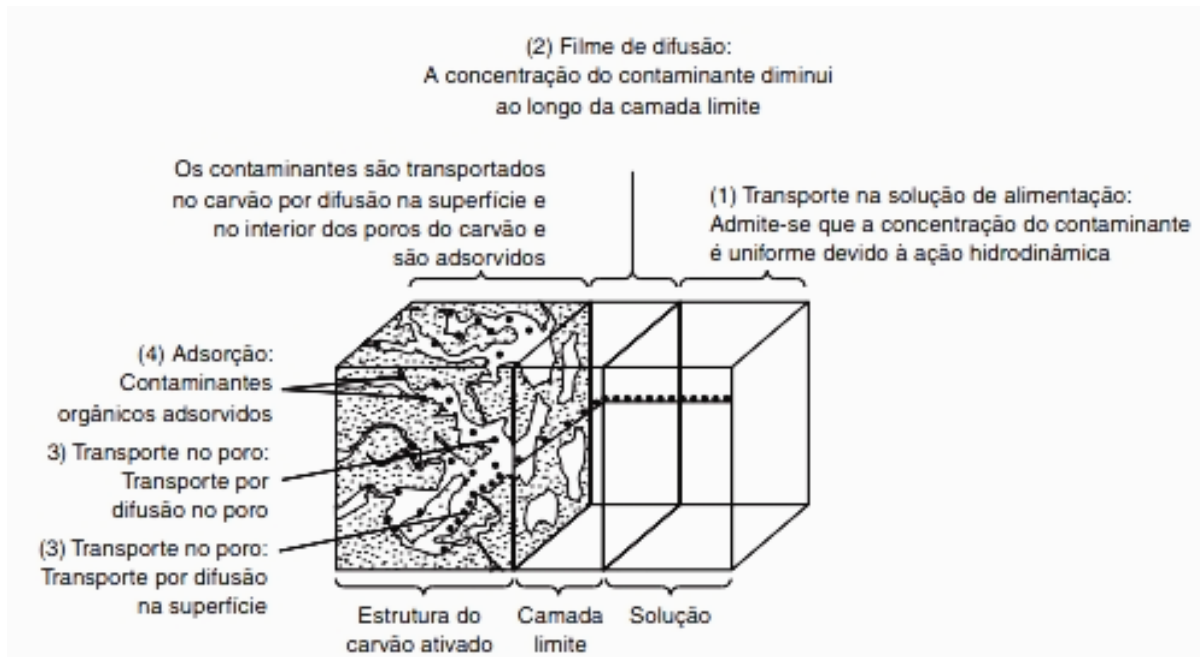
A adsorção física compreende um processo rápido e reversível no qual as forças de atração entre adsorvente e adsorvato são fracas, geralmente forças de Van der Waals. É um processo exotérmico onde não há transferência de elétrons, podendo ocorrer em mono e multicamadas.

Na adsorção química, as interações do adsorvente com os adsorbatos são mais efetivas, geralmente ligações covalentes e forças eletrostáticas, pois ocorre a transferência de elétrons. É considerado um processo exotérmico por apresentar valores de entalpia mais elevados nesse tipo de adsorção e são formadas monocamadas. (RAMOS, 2008; ALFREDO, 2013).

A adsorção ocorre seguindo as seguintes etapas, que também podem ser observadas Figura 1(METCALF & EDDY, 2016):

- a) ocorre o deslocamento do material a ser adsorvido para a camada limite do filme fixo de líquido que se forma ao redor do adsorvente.
- b) o material a ser adsorvido rompe a camada limite e se movimenta até a entrada dos poros do adsorvente.
- c) o material a ser adsorvido é transportado ao interior do adsorvente através da difusão molecular do líquido pelos poros e/ou difusão pela superfície adsorvente.
- d) o material a ser adsorvido fica retido no adsorvente em um ponto específico de adsorção.

Figura 1: Esquema da adsorção de um contaminante usando carvão ativado como adsorvente.



Fonte: METCALF & EDDY, 2016

O processo de adsorção depende de alguns fatores, dentre eles a natureza do adsorvente, o tipo de adsorvato a ser removido e as condições operacionais. Para os adsorventes, as características estão ligadas a área superficial, tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade.

Para os adsorbatos são levados em consideração a polaridade, o tamanho da molécula, a solubilidade e o caráter ácido ou básico. Enquanto que as condições operacionais incluem principalmente temperatura, pH e a natureza do solvente (APEEL *et al.*, 2003; DOGAN *et al.*, 2006; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

O tratamento de efluentes têxteis realizados a partir dessa técnica é um dos mais utilizados. Com isso o método de adsorção se tornou um dos mais eficientes para remoção de corantes, óleos e poluentes orgânicos ao utilizar carvão ativado como adsorvente (JUANG *et al.*, 2002; GÖK *et al.*, 2010; VASQUES, 2011).

3.2.1 Cinética de adsorção

Os estudos cinéticos avaliam condições experimentais como o tempo para se atingir o equilíbrio de adsorção. A cinética descreve o quanto de adsorvato fica retido no adsorvente.

Vários modelos são utilizados para avaliar esse processo, dentre eles os mais empregados são pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (NASCIMENTO et al., 2014; WANG et al., 2010).

✓ Modelo cinético de Pseudo-primeira ordem

Esse modelo pressupõe que o número de sítios disponíveis é proporcional à taxa de adsorção, na qual a quimissorção é a etapa limitante (MARTINI, 2017). O modelo pode ser representado conforme Equação 1.

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

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})

✓ Modelo cinético de Pseudo-segunda ordem

O modelo pseudo-segunda ordem se baseia na capacidade de remoção do adsorvente. Ele depende da quantidade de adsorvato na superfície do adsorvente e da quantidade de adsorvato no equilíbrio. Tem como etapa limitante a adsorção química (SILVA, 2019). Esse processo pode ser descrito conforme 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 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)

3.2.2 Equilíbrio de adsorção

As isotermas de adsorção são curvas de equilíbrio, que associam a quantidade de substância adsorvida com a massa inicial do adsorvente em questão, a partir da concentração restante de adsorvato durante o equilíbrio (MURAKANA, 2010). Vários estudiosos propuseram diferentes modelos de isotermas conforme descritos abaixo:

✓ Modelo de Langmuir

O modelo de Langmuir se baseia na teoria de superfícies homogêneas com formação de monocamadas. Fundamenta-se no fato de que a energia se distribui igualmente entre os sítios adsorventes e cada sítio comporta apenas uma unidade adsorvida (MORAIS, 2014). O modelo de Langmuir pode ser descrito pela Equação 3 (LANGMUIR, 1918).

$$q_{eq} = \frac{q_{m\acute{a}x} k_1 C_{eq}}{1 + k_1 C_{eq}} \quad (3)$$

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_1 : Constante de afinidade de Langmuir (L mg^{-1})

✓ Modelo de Freundlich

O modelo de Freundlich demonstra uma superfície de adsorção heterogênea com sítios disponíveis desiguais e energias de adsorção distintas, na qual ocorre a formação de multicamadas. O modelo é definido pela Equação 4 (YAGUB et al., 2014).

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

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})

✓ Modelo de BET

Desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller, o modelo geralmente é usado para adsorção sólido-gás, porém pode ser utilizado em sistemas multicamadas sólido-líquido. Para obter o modelo isotérmico de adsorção em fase líquida, ambos os mecanismos de isoterma de adsorção Langmuir e Freundlich são considerados, conforme Equação 5 (BALDISSARELLI, 2006; SCHEUFELE et al., 2016).

$$q_e = \frac{q_{\text{máx}} k_s C_e}{(1 + k_{\text{bet}} C_e) [1 + (k_s - k_{\text{bet}}) C_e]} \quad (5)$$

Em que:

q_e : Quantidade total de corante adsorvida no adsorvente (mg g^{-1})

$q_{\text{máx}}$: Quantidade de corante adsorvida em locais disponíveis na superfícies do adsorvente (mg g^{-1})

k_s : Constante de equilíbrio de adsorção monocamada (L mg^{-1})

k_{bet} : Constante de adsorção multicamada (L mg^{-1})

C_e : Concentração de corante na fase líquida em equilíbrio (mg L^{-1})

3.2.3 Parâmetros termodinâmicos de adsorção

A determinação dos parâmetros termodinâmicos é importante para entender o comportamento do sistema no seu estado final. Avaliar os parâmetros de entalpia, entropia e energia livre de Gibbs permite identificar se o processo adsortivo é favorável, se ocorre à absorção ou liberação de energia e a avaliar a espontaneidade do sistema (BALDISSARELLI, 2006).

Para calcular a Energia livre de Gibbs pode-se utilizar a Equação 6 e as variações de entalpia e entropia da Equação 7 (BALDISSARELLI, 2006; SCHEUFELE et al., 2016).

$$\Delta G^{\circ} = RT \ln(k_a) \quad (6)$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ} \quad (7)$$

Em que:

k_a : Constante de equilíbrio termodinâmico

T: Temperatura absoluta (K)

R: Constante universal dos gases ($J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

Por ser um processo de adsorção em mono e multicamadas a energia livre de Gibbs é calculada separadamente conforme as Equações 8 e 9 (SCHEUFELE et al., 2016):

$$\Delta G_s = RT \ln(k_1) \quad (8)$$

$$\Delta G_l = RT \ln(k_{bet}) \quad (9)$$

Em que:

ΔG_s : Variação da Energia livre de Gibbs para monocamada (kJ mol^{-1})

ΔG_l : Variação da Energia livre de Gibbs para multicamada (kJ mol^{-1})

R: Constante universal dos gases ($J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

T: Temperatura absoluta (K)

k_1 : constante para monocamada

k_{bet} : constante para multicamada

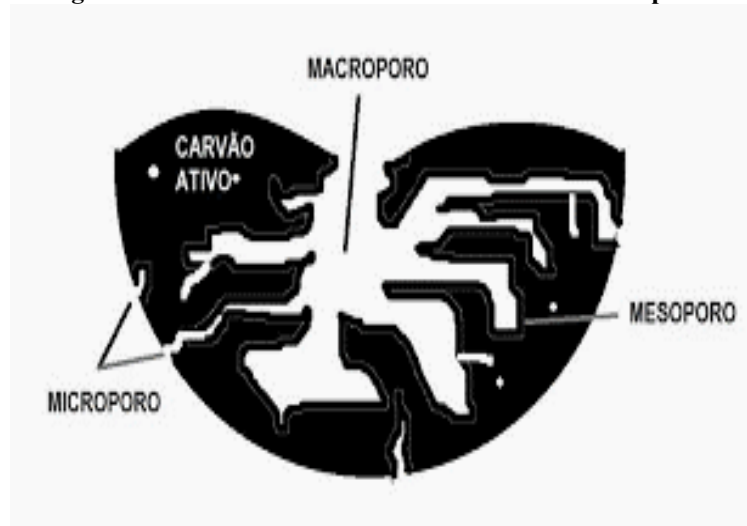
3.3 CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado é um material carbonoso com alto grau de porosidade capaz de capturar gases, líquidos ou impurezas no interior dos seus poros, o que lhe confere características de clarificação, desodorização e purificação de líquidos ou gases (FREITAS; BUENO, 2014).

A estrutura do carvão ativado é composta por camadas irregulares de carbono e isso faz com que sua porosidade seja determinada. O controle do tamanho desses poros é importante uma vez que está diretamente relacionado com o acesso das partículas do adsorvato ao interior do adsorvente (SCHIMMEL, 2008).

Os poros podem ser divididos, conforme Figura 2, em microporo (menor que 2 nm), meso poro (2 à 50 nm), e macroporo (maior que 50 nm) , sendo que meso e macroporos facilitam o acesso das impurezas ao interior do adsorvente (ROUQUEROL, 1999; MARTINI, 2017). Na Figura 2 está apresentada a disposição dos poros conforme seu tamanho.

Figura 2: Estrutura do adsorvente com tamanho dos poros.



Fonte: Martini, 2017

3.3.1 Produção de carvão ativado

Para produção de um bom carvão ativado, seu precursor deve apresentar alto teor de carbono e baixo teor de cinzas. Esses materiais podem ser in natura ou até mesmo resíduos. Seu processo de produção envolve duas etapas importantes: a carbonização e a ativação.

✓ Carbonização: o precursor sofre um tratamento térmico em atmosfera inerte, produzindo assim uma massa de carbono fixo e porosidade primária da qual são retirados componentes voláteis e gases adsorvidos no material.

✓ Ativação: nesta etapa o material é submetido à oxidação para desenvolver uma área superficial elevada. Fase importante na determinação da porosidade, área e superfície do material.

Nessa etapa, pode ser utilizada a ativação química, em que o material é impregnado com agentes desidratantes como H_2SO_4 , para que o precursor seja carbonizado e ativado em apenas uma etapa. Depois disso o carvão ativado é lavado com ácido para desobstruir os poros. Na ativação física, o material carbonizado passa por reações com gases para desobstrução de seus poros através da oxidação (GONÇALVES, 2008).

3.4 CARVÃO ATIVADO MAGNÉTICO

Käfer (2018) produziu compósitos de carvão de ossos e óxidos de ferro com diferentes concentrações de ferro denominadas CA-1 e CA-2, a partir do carvão de ossos comerciais (CA-0). A impregnação com ferro foi realizada através do processo de precipitação utilizando soluções de Sulfato de ferro (II) heptahidratado e soluções de KNO_3 e KOH .

As análises realizadas para caracterizar os compósitos CA-1 e CA-2 foram: área superficial específica (BET), análise dos grupos funcionais por infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), análises de difração de raios-X (DRX), determinação do comportamento térmico do material por termogravimétrica (TG), número de iodo, determinação dos aspectos visuais, ponto de carga zero (PCZ), volume de poros (BJH), diâmetro médio de poros, determinação do teor de ferro e determinação da lixiviação.

Esses compósitos apresentaram-se satisfatórios para remoção do corante preto reativo 5 pela combinação dos processos de adsorção do carvão e a capacidade oxidativa do peróxido (H_2O_2). No entanto, Käfer (2018) não avaliou o processo de adsorção desses compósitos para verificar a adequação aos modelos cinéticos e de isoterma que viabilizam sua utilização.

Trabalhando com os compósitos preparados por Käfer (2018), no intuito de estudar a capacidade adsorptiva do FeBC e do Carvão ativado comercial (BC) para remoção de corante reativo, Tetzlaff (2021) realizou a caracterização desses adsorventes avaliando: o pH PCZ, a influência do pH inicial da solução, a influência a dosagem, e realizou ensaios cinéticos e de equilíbrio de adsorção na temperatura de $40^\circ C$. Em seus estudos, os resultados obtidos foram satisfatórios para ambos adsorventes, sendo observado que o BC conseguiu remover uma quantidade maior de corante e que o pH não interferiu nos resultados, pois independente do pH inicial das soluções elas tendem a apresentar ao final dos ensaios um mesmo pH final.

Visando complementar os resultados para a capacidade adsorptiva do carvão magnético (FeBC), o presente trabalho visa verificar o efeito da temperatura sobre o processo de adsorção do RB5. Essa avaliação se faz necessária devido à temperatura ser um dos fatores que influenciam o processo de adsorção.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

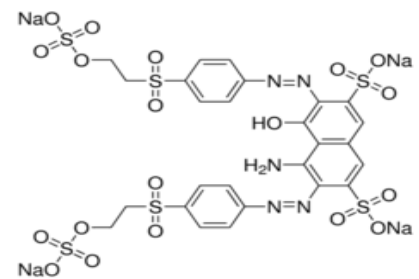
No presente trabalho, foram utilizados como adsorvente o carvão ativado magnetizado produzido por Käfer (2018). Na Tabela 1, são apresentadas as características físico-químicas do FeBC.

Propriedades	FeBC
Área superficial específica (BET) ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	130,6
Diâmetro médio dos poros (nm)	7,006
Volume total de poros (BJH) ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0,209
Número de iodo (mg g^{-1})	107,245
Ponto de carga zero (pH pzc)	7,74
Teor de ferro (%)	3,32

Fonte: Adaptado de Käfer (2018) e Tetzlaff (2021)

O corante usado foi o preto reativo 5 (RB5), conhecido comercialmente como azul Marinho Biomax BL 111% e foi fornecido por uma empresa têxtil da região oeste paranaense, o corante apresenta características físico-químicas conforme Tabela 2:

Características		Fórmula estrutural
Classe química	Reativo azo	
Número do CAS	17095-24-8	
Fórmula molecular	$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{Na}_4\text{O}_{19}\text{S}_6$	
Peso molecular (g mol^{-1})	991,82	



Fonte: Adaptado de Sigma-Aldrich ® (2022)

Para a realização dos ensaios cinéticos e de equilíbrio de adsorção, foi preparada uma solução estoque de corante com água destilada com concentração de 1000 mg L^{-1} e dosagem de 4 g L^{-1} . A partir da solução estoque, foram feitas novas diluições nas concentrações de 10, 20, 30, 40 e 50 mg L^{-1} para construção da curva analítica.

As leituras de absorbância foram realizadas no espectrofotômetro da marca Femto 600 plus na região do visível em 598 nm. A curva analítica do corante, seguindo a lei de Beer-Lambert, está representada no Anexo 1.

4.2.1 Cinética de adsorção em batelada

Para os ensaios da cinética de adsorção, foi usada uma solução com concentração de 200 mg L^{-1} preparada a partir da solução estoque. 50 mL dessa solução foram adicionados em erlenmeyers e colocados em contato com 0,2 g de FeBC. Os erlenmeyers foram colocados em *shakers* sobre agitação de 150 rpm em temperaturas de 25° e 32°C e tempos de contato pré-definidos. Os ensaios foram realizados em duplicata.

Depois de atingido o tempo de contato, os erlenmeyers foram retirados, e foi separado o adsorvente (FeBC) da solução. A partir da concentração das amostras, utilizando o espectrofotômetro modelo femto 600 plus, calculou-se a quantidade removida de corante, utilizando-se a Equação 10.

$$q(t) = (C_0 - C_{(t)}) \frac{V}{m} \quad (10)$$

Onde:

$q(t)$: Quantidade adsorvida do analito no tempo t (mg g^{-1})

C_0 : Concentração inicial do analito (mg L^{-1})

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

V : Volume de solução (L)

m : Massa de adsorvente (g)

A cinética de adsorção do corante foi avaliada usando os modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem (Equação 1 e 2 respectivamente). Os parâmetros das modelagens foram calculados a partir do software Statistica versão 12, método de estimação *Simplex and quasi-newton*, modelo de estimação não-linear (*non linear estimation*) e função objetivo (*Loss function*).

4.2.2 Isotermas de adsorção em batelada

Para avaliar a capacidade máxima adsortiva do material FeBC, foram realizados ensaios de isotermas de adsorção em temperaturas de 25° e 32°C. Para tal análise, as soluções foram preparadas, a partir da solução estoque com concentrações de 100 a 800 mg L⁻¹ e adicionadas em erlenmeyers, volume de 50 mL junto com 0,2 g de adsorvente.

As amostras foram colocadas em *shakers* sob agitação de 150 rpm em um tempo de contato de 96 horas. Ao atingir o tempo de contato as amostras foram retiradas e a concentração de equilíbrio da solução foi determinada com espectrofotômetro Femto 600 *plus*. Os ensaios foram realizados em duplicata.

Para obter a quantidade de corante removida no equilíbrio foi usada a Equação 11.

$$q_{eq} = (C_0 - C_{eq}) \frac{V}{m} \quad (11)$$

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)

Usando os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e BET (Equações 3, 4 e 5, respectivamente) os dados de equilíbrio de adsorção foram avaliados. Os parâmetros dos modelos de isoterma foram obtidos a partir do software *Statistica* versão 12, método de estimação *Simplex and quasi-newton*, modelo de estimação não-linear (*non linear estimation*) e função objetivo (*Loss function*).

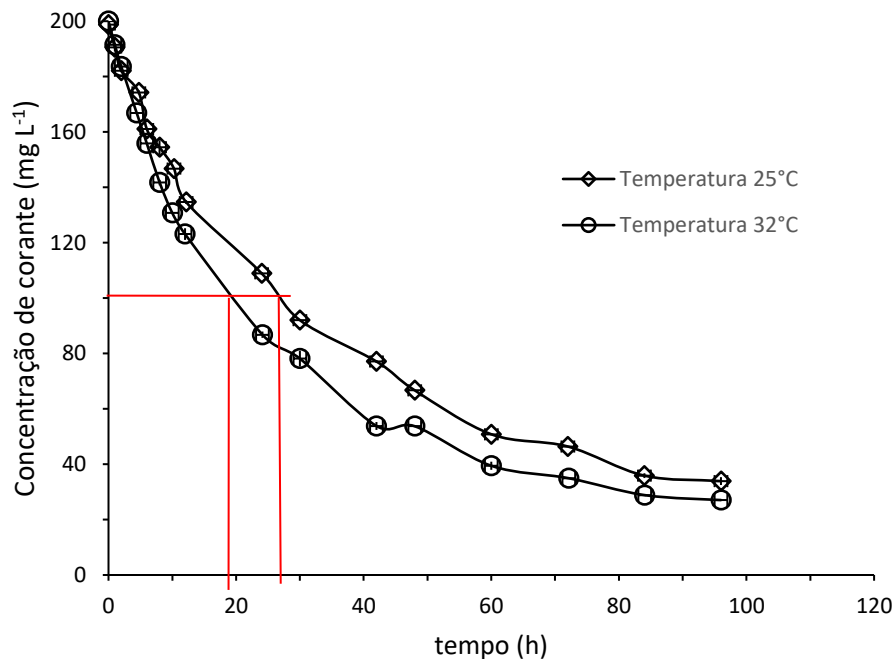
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 INFLUÊNCIA DO TEMPO DE CONTATO E DA TEMPERATURA NA REMOÇÃO DO CORANTE RB5 USANDO FeBC.

A variação da concentração do corante RB5 em função do tempo de contato nas diferentes temperaturas está representada na Figura 3. Observa-se que entre os períodos de 0 a 20 horas o decaimento na curva é mais evidente, sendo mais acentuado para a temperatura de 32°C. Ao apresentar mais sítios adsorventes disponíveis, a remoção se torna favorável porque as moléculas conseguem ocupar com facilidade os sítios livres.

O tempo necessário para que a concentração de corante caia pela metade foi em torno de 19 horas para 32°C e 28 horas para 25°C. À medida que o número de sítios desocupados diminui consequentemente a cinética tende ao equilíbrio, efeito que pode ser observado com um tempo de contato de aproximadamente 90 horas.

Figura 3: Variação da concentração do corante RB5 em relação ao tempo de contato.
($C_0 = 200 \text{ mg.L}^{-1}$; Agitação= 150 rpm; Dosagem= 4 g L^{-1})



Fonte: Autoria própria

5.2 ESTUDO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO EM DIFERENTES TEMPERATURAS.

Os parâmetros experimentais e preditos para remoção do corante RB5 nas diferentes temperaturas, estimados pelas Equações 1 e 2, são apresentados na Tabela 3.

Observa-se que para as duas temperaturas os dois modelos se ajustam bem, baseado nos altos valores de R^2 . Dentre os dois modelos avaliados, o de pseudo-segunda ordem apresentou-se mais favorável conforme indicado pelo maior valor de R^2 e menor valor de *Final Loss*.

Tabela 3: Parâmetros dos modelos cinéticos avaliados nas temperaturas de 25°C e 32°C

Modelos	Parâmetros	25°C	32°C
Pseudo- primeira ordem	k_1 (h^{-1})	$3,4 \times 10^{-2} \pm 1,9 \times 10^{-3}$	$4,7 \times 10^{-2} \pm 1,9 \times 10^{-3}$
	q_{eq} ($mg\ g^{-1}$)	$42,050 \pm 9,2 \times 10^{-1}$	$42,610 \pm 5,8 \times 10^{-1}$
	R^2	0,994	0,996
	Final Loss	15,679	12,338
	p-valor (q_{eq})	$1,23 \times 10^{-16}$	$1,63 \times 10^{-19}$
	p-valor (k)	$6,03 \times 10^{-11}$	$8,36 \times 10^{-13}$
Pseudo-segunda ordem	k_2 ($g\ mg^{-1}\ h^{-1}$)	$5,5 \times 10^{-4} \pm 4,0 \times 10^{-5}$	$8,4 \times 10^{-4} \pm 4,0 \times 10^{-5}$
	q_{eq} ($mg\ g^{-1}$)	$55,637 \pm 1,238$	$53,928 \pm 6,3 \times 10^{-1}$
	R^2	0,996	0,998
	Final Loss	6,897	4,072
	p-valor (q_{eq})	$1,55 \times 10^{-16}$	$2,08 \times 10^{-20}$
	p-valor (k)	$2,86 \times 10^{-9}$	$2,13 \times 10^{-12}$

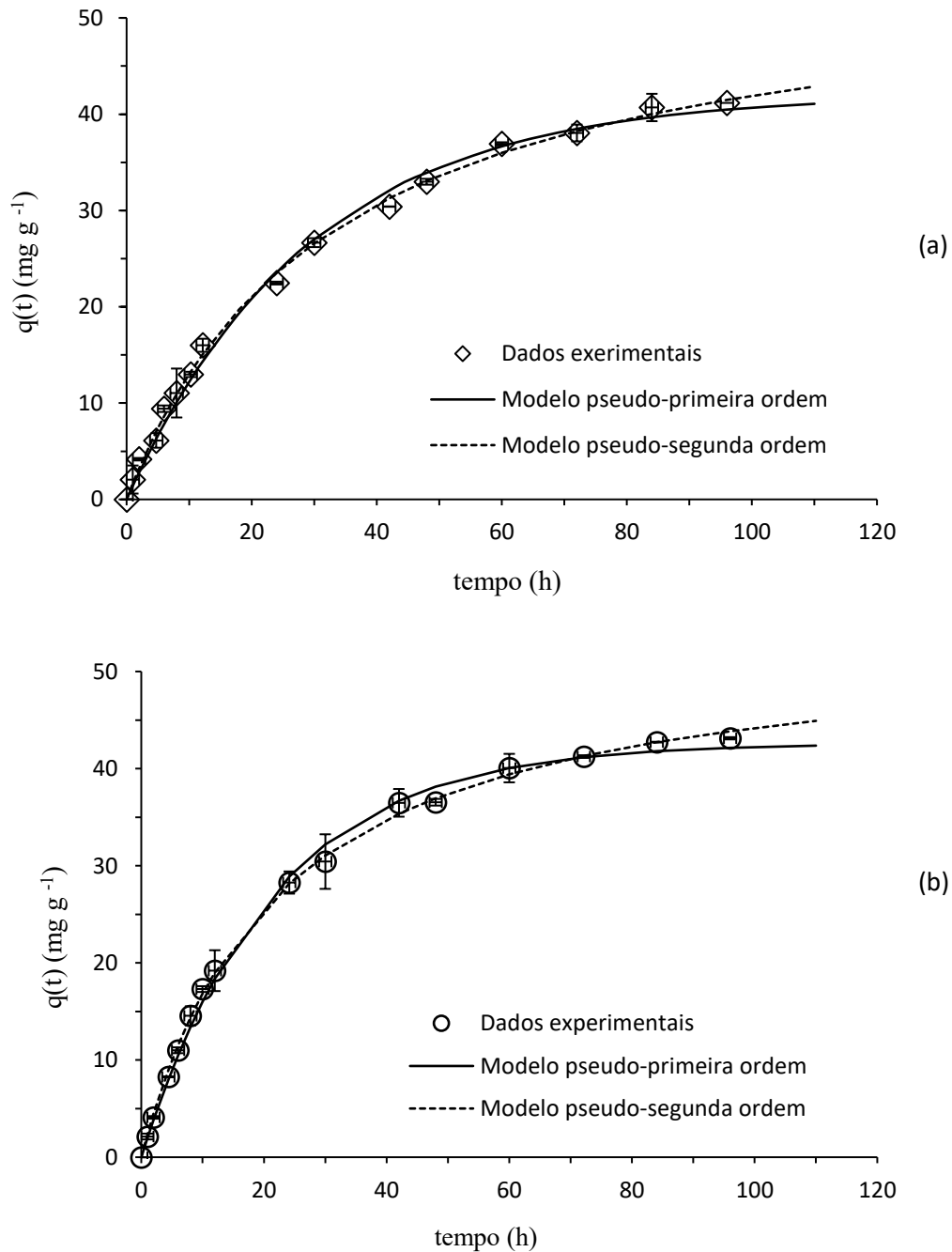
Fonte: Autoria própria

* q_{eq} experimental: 41,487 $mg\ g^{-1}$ para 25°C e 43,849 $mg\ g^{-1}$ para 32°C

A representação dos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem em relação aos dados experimentais da quantidade de corante adsorvida em função do tempo está apresentada na Figura 4.

Pode-se observar que ambos os modelos representam bem os dados experimentais, sendo que o modelo de pseudo-segunda ordem representou melhor nas duas temperaturas estudadas, pois o modelo leva em consideração que a velocidade depende da quantidade de soluto retida na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio. Observando na Tabela 3, verifica-se que os valores de k_2 aumentaram com o aumento da temperatura, indicando ser um processo mais rápido para temperaturas maiores.

Figura 4: Cinética de adsorção: (a) 25° e (b) 32°C
 ($C_0= 200 \text{ mg.L}^{-1}$; Agitação= 150 rpm; Dosagem= 4 g L⁻¹)



Fonte: Autoria própria

5.3 ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO EM DIFERENTES TEMPERATURAS.

Os parâmetros estimados dos modelos de isotermas estudados no presente trabalho estão apresentados na Tabela 4.

Dos três modelos de isoterma, o modelo BET foi o que melhor descreveu os dados de equilíbrio de adsorção, baseado nos valores de R^2 e *Final Loss*, nas três temperaturas estudadas.

Modelo	Parâmetros	25 °C	32 °C	40 °C
Langmuir	$q_{\text{máx}}$ (mg g ⁻¹)	49,085 ± 4,501	63,892 ± 4,247	82,140 ± 5,268
	k_L (L mg ⁻¹)	6,1x10 ⁻² ± 4,2x10 ⁻²	3,5x10 ⁻² ± 1,2x10 ⁻²	1,3x10 ⁻² ± 2,6x10 ⁻³
	R^2	0,815	0,917	0,966
	Final Loss	497,560	336,414	172,552
	p-valor ($q_{\text{máx}}$)	1,73x10 ⁻⁶	1,1x10 ⁻⁷	8,06 x10 ⁻⁸
	p-valor (k_L)	1,82x10 ⁻¹	2,1x10 ⁻²	7,1x10 ⁻⁴
Freundlich	k_F (L g ⁻¹)	13,577 ± 3,714	14,183 ± 1,954	7,408 ± 2,105
	n	4,547 ± 1,048	4,030 ± 4,1x10 ⁻¹	2,606 ± 3,6x10 ⁻¹
	R^2	0,929	0,980	0,970
	Final Loss	189,740	79,423	154,420
	p-valor (k_F)	5,2x10 ⁻³	5,0x10 ⁻⁵	6,5x10 ⁻³
	p-valor (n)	1,8x10 ⁻³	5,0x10 ⁻⁶	5,5x10 ⁻⁵
BET	$q_{\text{máx}}$ (mg g ⁻¹)	32,897 ± 1,560	43,681 ± 1,920	58,008 ± 10,707
	K_s (L mg ⁻¹)	3,4x10 ⁻¹ ± 1,5x10 ⁻¹	1,3x10 ⁻¹ ± 3,3x10 ⁻²	2,5x10 ⁻² ± 1,1x10 ⁻²
	k_{bet} (L mg ⁻¹)	8,9x10 ⁻⁴ ± 7,0x10 ⁻⁵	7,6x10 ⁻⁴ ± 7,0x10 ⁻⁵	6,5x10 ⁻⁴ ± 3,3x10 ⁻⁴
	R^2	0,996	0,986	0,974
	Final Loss	59,181	49,442	130,743
	p-valor ($q_{\text{máx}}$)	2,07x10 ⁻⁸	1,48x10 ⁻⁸	6,3x10 ⁻⁴
	p-valor (k_s)	5,2x10 ⁻²	4,3x10 ⁻³	5,4x10 ⁻²
p-valor (k_{bet})	2,24x10 ⁻⁶	1,0x10 ⁻⁵	8,2x10 ⁻²	

Tabela 4: Parâmetros dos modelos de isoterma para FeBC nas temperaturas de 25°C, 32°C e 40°C*

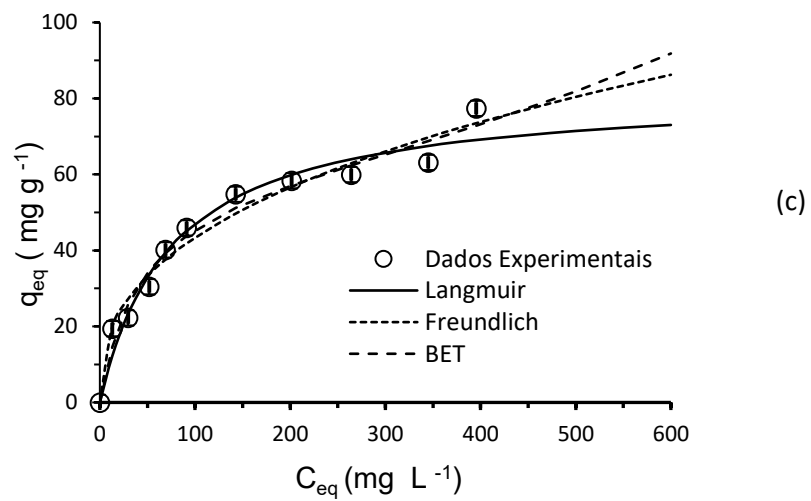
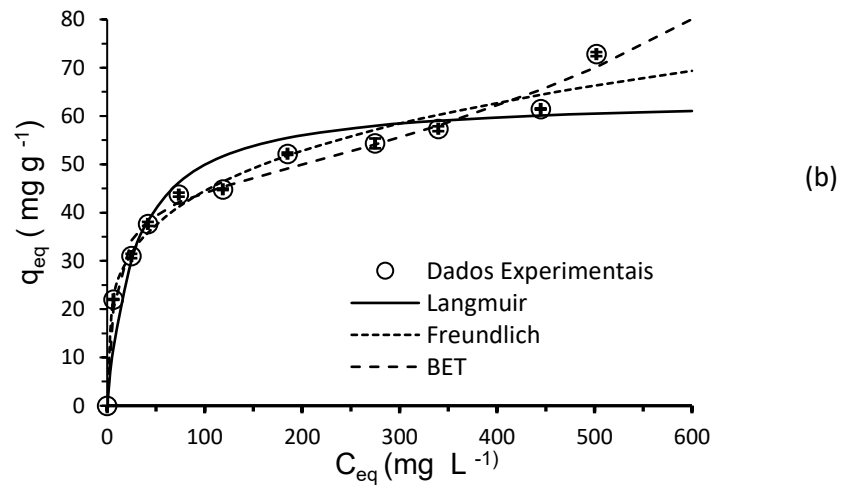
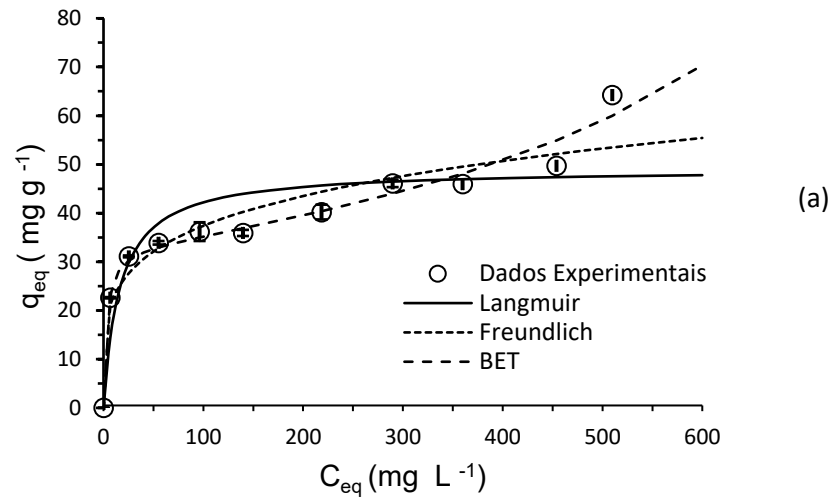
Fonte: Autoria própria

*Dados fornecidos por TETZLAFF, 2021

Conforme a Figura 5, os dados experimentais e preditos pelos três modelos mostram que as curvas apresentam um formato em S característico para as três temperaturas avaliadas, justificando melhor ajuste ao modelo BET.

Segundo Scheufele *et al* (2016), primeiro ocorre à formação da monocamada ocasionada pela quimissorção e assim que o adsorvente fica com menos sítios disponíveis formam-se multicamadas, favorecidas pela adsorção física, ou pode ocorrer à formação de agregados de moléculas de corante que se ligam a um mesmo sítio.

Figura 5: Isotermas de adsorção: (a) 25°C e (b) 32°C (c) 40°C*
 (Agitação= 150 rpm; Tempo de contato= 96 horas; Dosagem= 4 g L⁻¹)



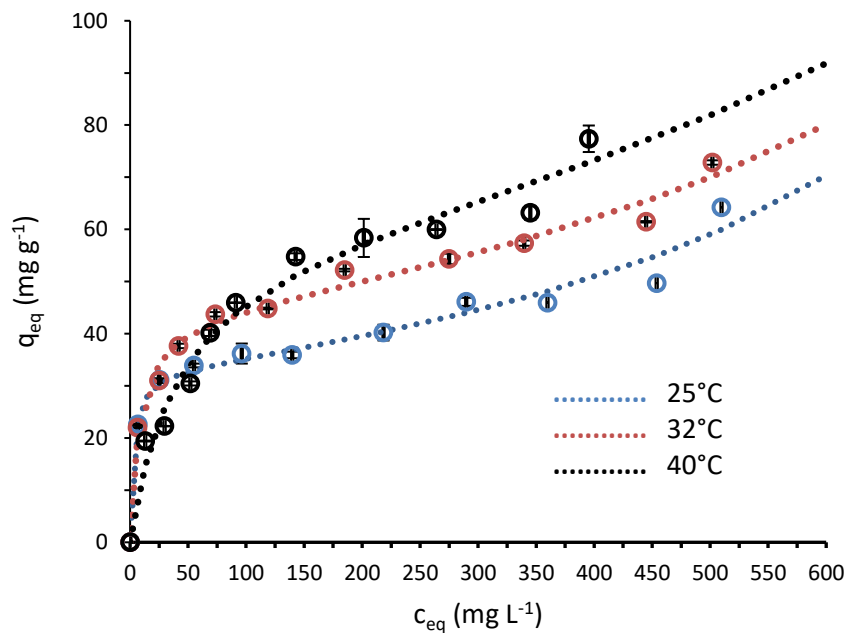
Fonte: Autoria própria

*Dados fornecidos por TETZLAFF, 2021

Observa-se na Figura 5 que para concentrações de corante (c_{eq}) menores que 300 mg L^{-1} , ocorre o aparecimento de uma monocamada característica do modelo de Langmuir. À medida que os valores de c_{eq} aumentam, uma curvatura do tipo S é observada ocasionada pela mudança do mecanismo de adsorção que passa a ser de multicamadas.

A influência da temperatura no equilíbrio de adsorção pode ser observada na Figura 6.

Figura 6: Isotermas de adsorção para as temperaturas de 25°, 32° e 40°C*
(Agitação= 150 rpm; Tempo de contato= 96 horas; Dosagem= 4 g L^{-1})



Fonte: Autoria própria
*Dados fornecidos por TETZLAFF, 2021

Na Figura 6 pode ser observado que a temperatura interfere no processo de adsorção uma vez que em temperaturas maiores a remoção é favorecida, conforme valores de $q_{m\acute{a}x}$ de 32,897, 43,681 e 58,008 (mg. g^{-1}) para as temperaturas de 25°, 32° e 40° C respectivamente.

Tabela 6: Comparação de estudos de adsorção com RB5.

Autor/ data	Material	T°C	$q_{m\acute{a}x}$ (mg. g^{-1})
EL-ZAWAHRY <i>et al.</i> (2016)	<i>Eichhornia crassipes</i> / quitosana	30	0,592
TETZLAFF (2021)	FeBC	40	58,008
Presente estudo	FeBC	32	43,681
Presente estudo	FeBC	25	32,897

Fonte: Autoria própria

Comparando os resultados obtidos com estudos já realizados a Tabela 6 apresenta os resultados de adsorção do corante preto reativo 5, em diferentes temperaturas e materiais adsorventes.

Observa-se que para todas as temperaturas avaliadas a capacidade de adsorção do corante RB5 pelo FeBC apresentou resultados satisfatórios, mostrando que o adsorvente pode ser aplicado na remoção do corante e apresenta como vantagem a facilidade de remoção do meio devido suas propriedades magnéticas.

5.4 ESTUDO DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DA ADSORÇÃO DE RB5 SOBRE FeBC.

Os parâmetros termodinâmicos para a adsorção do RB5 em FeBC foram estimados utilizando o modelo BET, que melhor se ajustou para as três temperaturas. Por meio dos dados de k_s e k_{bet} os parâmetros termodinâmicos ΔG° , ΔS° e ΔH° foram calculados conforme descrito na Tabela 5.

Tabela 5: Parâmetros termodinâmicos para modelo BET nas temperaturas de 25°, 32°, e 40°C*

	T (°C)	k_s (L mol ⁻¹)	ΔG°_s	ΔH°_s	ΔS°_s
			(KJ/mol)	(KJ/mol)	(J/mol)
Monocamada	25	343054,433	-31,594	-136,03	-349,4
	32	129543,077	-29,865		
	40	25181,582	-26,384		
	T (°C)	k_{bet} (L mol ⁻¹)	ΔG°_L	ΔH°_L	ΔS°_L
			(KJ/mol)	(KJ/mol)	(J/mol)
Multicamada	25	881,419	-16,810	-15,836	3,3
	32	757,323	-16,820		
	40	648,860	-16,858		

Fonte: Autoria própria

*Dados fornecidos por TETZLAFF, 2021

Analisando a Tabela 5 verifica-se que os valores de ΔG° são negativos para mono e multicamada indicando uma interação do carvão FeBC com o corante RB5 favorável e espontânea ($\Delta G^\circ < 0$).

Pode-se observar que os valores de ΔH° são negativos mostrando que o processo é exotérmico. Na Tabela 5, são observados que os valores de ΔH°_s são maiores que ΔH°_L porque a formação de monocamada está ligada a ocorrência de quimissorção. Segundo Val *et al.*, (2013) ligações fracas como de Van der Waals apresentam baixo calor envolvido, por isso valores de ΔH° menores favorecem a adsorção física (fississorção).

6. CONCLUSÃO

O presente trabalho avaliou o estudo da cinética e equilíbrio de adsorção do corante preto reativo 5 sobre carvão ativado magnético (FeBC) nas temperaturas de 25° e 32°C, nesse sentido foi desenvolvido modelagens cinéticas e de isothermas de adsorção a fim de demonstrar melhores condições operacionais para o processo.

No estudo da cinética, o modelo que melhor se ajustou para as duas temperaturas foi o de pseudo-segunda ordem com valor da constante cinética k_2 de $5,5 \times 10^{-4}$ (g mg⁻¹ h⁻¹) e $8,4 \times 10^{-5}$ (g mg⁻¹ h⁻¹) para as temperaturas de 25° e 32°C, respectivamente. Foi observado que um aumento na temperatura favoreceu a taxa de remoção do corante.

Para o estudo do equilíbrio da adsorção, os modelos de isothermas de Langmuir, Freundlich e BET foram avaliados. O modelo BET foi o que melhor se ajustou, apresentando uma curvatura em formato S devido esse modelo possibilitar a formação de mono e multicamada. O aumento da temperatura também favoreceu a quantidade de corante adsorvido no equilíbrio.

O estudo da adsorção se mostrou favorável tanto pelos modelos estudados quanto pela avaliação dos parâmetros termodinâmicos ΔG° , ΔS° e ΔH° que mostraram processos exotérmicos e espontâneos.

O uso do carvão ativado magnético obteve resultados satisfatórios, apresentando-se vantajoso para o tratamento de efluentes líquidos uma vez que o adsorvente FeBC apresentou remoção significativa do corante RB5 e ele pode ser de fácil remoção do meio através da utilização de ímãs devido suas propriedades magnéticas.

REFERÊNCIAS

- ABIT. **Associação Brasileira da Indústria Têxtil**. 2022. Disponível em: <<https://www.abit.org>>. Acesso em: 10 de ago. 2022.
- AKSU, Z. **Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review**. 2005. *Process Biochemistry*, v. 40, p. 997-1026. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.procbio.2004.04.008>>. Acesso em: 10 de setembro de 2022.
- ALCANTARA, M.R; DALTIM, D. **Química do processamento têxtil**. 1996. *Revista Química Nova*, v.19, n.3, p.320-330. Disponível em: <http://static.sites.sbq.org.br/quimicanova.sbq.org.br/pdf/Vol19No3_320_v19_n3_17.pdf>. Acesso em: 02 de outubro de 2022.
- ALFREDO, A. P. C. **Adsorção de azul de metileno em casca de batata utilizando sistema em batelada e coluna de leito fixo**. 2013. 55 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Toledo, 2013. Disponível em: <<https://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/15889>>. Acesso em: 22 de agosto de 2022.
- APEEL, C.; MA, L. Q.; RHUEL, R. D. **Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility**. 2003. *Geoderma*, v. 113, p. 77-93. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(02\)00316-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(02)00316-6)>. Acesso em: 12 de setembro de 2022.
- AQUINO NETO, S. DE *et al.* **TRATAMENTO DE RESÍDUOS DE CORANTE POR ELETROFLOCULAÇÃO: UM EXPERIMENTO PARA CURSOS DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**. 2011. *Revista Química Nova*, v.34, n.8. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000800030>>. Acesso em: 15 de outubro de 2022.
- BALDISSARELLI, V. Z. **Estudo da adsorção do corante reativo preto 5 sobre carvão ativado: caracterização do adsorvente e determinação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos**. 2016. 117f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Regional de Blumenau, 2016. Disponível em: <http://www.bc.furb.br/docs/TE/2006/313677_1_1.pdf>. Acesso em: 30 de agosto de 2022.
- BELTRAME, L. T. C. **Caracterização de Efluente Têxtil e Proposta de Tratamento**. 2000. 179 f. Dissertação (Mestrado em Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Regionais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2000. Disponível em: <<https://repositorio.ufrn.br/handle/123456789/15866>>. Acesso em: 25 de setembro de 2022.
- BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. **Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—A review**. 2010. *Chemical Engineering Journal*, v.157, p.277-296. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.01.007>>. Acesso em: 27 de setembro de 2022.

CERQUEIRA, A. A. **Aplicação da técnica de eletrofloculação no tratamento de efluentes têxteis**. 2006. 111 f. Dissertação (Mestrado em Química ambiental; Polímeros) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006. Disponível em:<<https://www.bdtd.uerj.br:8443/handle/1/15805>>. Acesso em: 02 de outubro de 2022.

DOGAN, M.; ALKAN, M.; DEMIRBAS, Ö. **Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite**. 2006. CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL, v. 124, p. 89-101. DOI: 10.1016/j.cej.2006.08.016.

DUARTE-NETO, J.F.; CARTAXO, J.M.; NEVES, G.A.; MENEZES, R.R. **Processos de adsorção de corantes em argilas esmectíticas: uma revisão**. 2014. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 9, n. 1, p. 51-59. ISSN 1809-8797.

EL-ZAWAHRY, M. M. *et al.* **"Equilibrium and Kinetic Models on the Adsorption of Reactive Black 5 from Aqueous Solution Using Eichhornia Crassipes/chitosan Composite"**. 2016. Carbohydrate Polymers, v.136, p.507-15. Disponível em:<<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.09.071>>. Acesso em: 18 de setembro de 2022.

FERREIRA, I. F. *et al.* **REMOÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO POR ADSORÇÃO EM BAGAÇO DE COCO (COCOS NUCIFERA L.)**. 2019. Ciências exatas e tecnológicas, Alagoas, v.5, n.2, p.339-348. Disponível em: <<https://periodicos.set.edu.br/fitsexatas/article/view/6808>>. Acesso em: 23 de agosto de 2022.

FREITAS, L. C. S.; BUENO, S. M. **Carvão Ativo: Breve Histórico e Estudo de Sua Eficiência na Retenção de Fármacos**. 2014. Revista Científica Unilago. v.1., p.2. Disponível em: <<http://www.unilago.edu.br/revista/edicaoatual/Sumario/2014/downloads/6.pdf>>. Acesso em: 15 de agosto de 2022.

GÖK, O.; ÖZCAN, A. S.; ÖZCAN, A. **Adsorption behavior of a textile dye of Reactive Blue 19 from aqueous solutions onto modified bentonite**. 2010. Applied Surface Science, v.256, p.5439–5443. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.06.138.

GONÇALVES, M. **Preparação de carvão ativado e impregnação com ferro ou cromo para aplicações em processos de descontaminação ambiental**. 2008. 174 p. Tese (Doutorado em Agroquímica)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2008. Disponível em:<<http://repositorio.ufla.br/handle/1/2181?mode=full>>. Acesso em: 25 de setembro de 2022.

GOMES, J. I. N. R. **QUÍMICA DA COR E DOS CORANTES**. 2000. 43f. Disponível em:<<http://www.geocities.ws/jnrgomes/livrocorantes.pdf>>. Acesso em: 20 de setembro de 2022.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. **Revisão: corantes têxteis**. 2000. Química Nova, v.23, n.1, p.71–78. Disponível em:<http://static.sites.sbq.org.br/quimicanova.sbq.org.br/pdf/Vol23No1_71_v23_n1_%2812%29.pdf>. Acesso em: 20 de agosto de 2022.

HO, Y. S.; MCKAY, G. **A Comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents**. 1998. Transactions of the Institution of Chemical Engineers, v. 76, n. 4, p. 332–340. Disponível em:<<https://doi.org/10.1205/095758298529696>>. Acesso em: 15 de setembro de 2022.

IMMICH, A. P. S. **Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis Utilizando Folhas de Azadirachta indica como Adsorvente**. 2006. 119f. Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2006. Disponível em:<<https://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/88917>>. Acesso em: 13 de outubro de 2022.

JUANG, R. S.; SHAO, H. J. **Effect of pH competitive adsorption of Cu(II), Ni(II), and Zn(II) from water onto chitosan beads**. Adsorption. 2002. v.8, p.71-78. Disponível em:<<https://doi.org/10.1023/A:10152226079962002>>. Acesso em: 09 de agosto de 2022.

KÄFER, M. **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. 49f. Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnologia em Processos Químicos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Toledo, 2018. Disponível em:<<https://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/24432>>. Acesso em: 05 de setembro de 2022.

KUNZ, A. *et al.* **Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis**. Química Nova, v.25, nº1, p. 78–82, 2002. Disponível em:< <https://doi.org/10.1590/S0100-40422002000100014>>. Acesso em: 18 de outubro de 2022.

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. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja02242a004>>. Acesso em: 20 de setembro de 2022.

MARTINI, B. K. **Adsorção de amarelo tartrazina e alaranjado de metila em carvão ativo preparado a partir de cinzas de caldeira: cinética, isoterma e caracterização do material**. 83f. Dissertação (Mestrado em Química – Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia), Universidade Federal da Grande Dourados, 2017. Disponível em:<<https://repositorio.ufgd.edu.br/jspui/handle/prefix/1377>>. Acesso em: 23 de agosto de 2022.

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

MORAIS, E. D. DE. **Produção do carvão ativado a partir do mesocarpo do coco-da-baía (cocosnuciferalinn) utilizando H₃PO₄, CH₃COONa e KOH como ativantes**. 68f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química- Centro de Tecnologia), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2014. Disponível em:<<https://repositorio.ufrn.br/handle/123456789/22732>>. Acesso em: 15 de outubro de 2022.

MURANAKA, C. T. **Combinação de adsorção por carvão ativado com processo oxidativo avançado (POA) para tratamento de efluentes contendo fenol**. 2010. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010. Disponível em:<<https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3137/tde-20082010-145336/pt-br.php>>. Acesso em: 04 de outubro de 2022.

NASCIMENTO, R. F. DO *et al.* **ADSORÇÃO: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Única ed. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC). 2014. 256f. ISBN: 9788574851860. Disponível em:<http://www.repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/10267/1/2014_liv_rfdnascimento.pdf>. Acesso em: 18 de setembro de 2022.

OLIVEIRA, J. L. DE. **Fotodegradação de corantes têxteis e aplicação da quitosana como tratamento terciário destes efluentes**. 2006. 80f. Dissertação (Mestrado em Química)- Universidade Estadual de Maringá, 2006.

RAMOS, P. H. **Preparação e aplicação de compósitos de carvão ativado e oxido de ferro, preparados a partir do defeito pva do café na remoção de poluentes no meio aquoso**. 2008. 102f. Dissertação (Mestrado- Programa de Pós-Graduação em Agroquímica), Universidade Federal de Lavras, 2008. Disponível em:<http://repositorio.ufla.br/bitstream/1/2209/1/DISSERTA%C3%87%C3%83O_Prepara%C3%A7%C3%A3o%20e%20aplica%C3%A7%C3%A3o%20de%20comp%C3%B3sitos%20de%20carv%C3%A3o%20ativado%20e%20%C3%B3xido%20de%20ferro%20preparados%20a%20partir%20do%20defeito%20PVA%20do%20caf%C3%A9%20na%20remo%C3%A7%C3%A3o%20de%20poluentes%20do%20meio%20aquoso.pdf>. Acesso em: 20 de outubro de 2022.

ROUQUEROL, E.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption: by powders & porous solids**. San Diego: Academic Press, 1999. ISBN: 9780080526010.

SALEM, V. **Tingimento textile: fibras, conceitos e tecnologias**. 1.ed. São Paulo: Blucher: Golden Tecnologia, 2010. 300 p. ISBN: 9788521205555.

SCHEUFELE, F. B. *et al.* **Monolayer-multilayer adsorption phenomenological model: Kinetics, equilibrium and thermodynamics**. Chemical Engineerin Journal. v.284, p. 1328-1341, 2016. Disponível em:<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138589471501356X>>. Acesso em: 19 de setembro de 2022.

SCHIMMEL, D. **Adsorption of reactive dyes 5G and turquoise QG onto commercial activated coal**. 2008. 99f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Processos) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008. Disponível em:<<https://tede.unioeste.br/handle/tede/1879>>. Acesso em: 29 de agosto de 2022.

SCHMIDT, C. G. **Desenvolvimento de filtros de carvão ativado para remoção do Cloro da água potável**. 2011. 90f. Dissertação (Mestrado- Programa de Pós- Graduação em engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011. Disponível em:<<https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/28835>>. Acesso em: 04 de outubro de 2022.

SIGMA-ALDRICH®. **Reactive Black 5**. Disponível em:<<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/306452?lang=en®ion=US>>. Acesso em: 04 ago. 2022.

DA SILVA, B. C. *et al.* **Biossorção de corante amarelo reativo pelo bagaço de malte**. Adsorção Ciência e Tecnologia. 2019. v.37, ed.3-4, p.236-259. DOI: 10.1177/0263617418823995.

TETZLAFF, A. C. **Remoção de corante reativo usando carvão ativado de ossos bovinos magnético**. 2021. 43f. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2021. Disponível em:<<https://riut.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/26799>>. Acesso em: 17 de agosto de 2022.

TWARDOKUS, R. G. **Reuso De Água No Processo De Tingimento Da Indústria Têxtil**. 2004. 119f. Dissertação (Mestrado Em Engenharia Química) - Universidade Federal De Santa Catarina, 2004. Disponível em:< <http://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/88051>>. Acesso em: 08 de setembro de 2022.

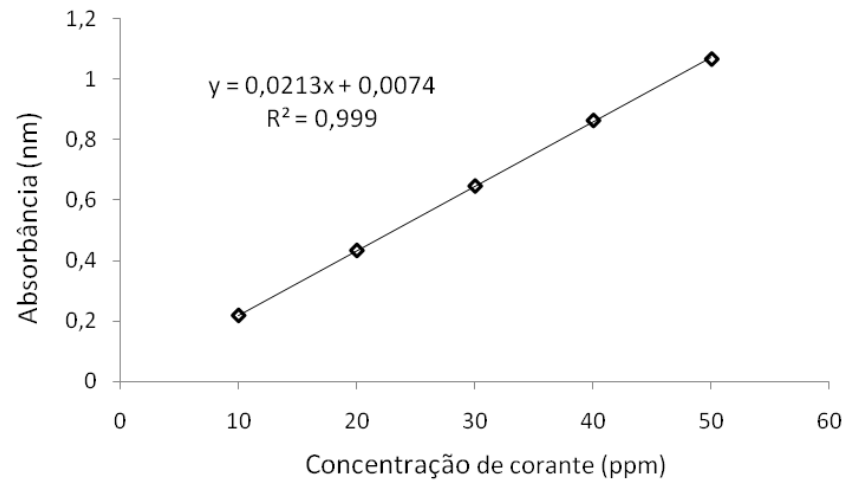
VAL, A. M. G. DO *et al.* **UNIDADE IV, FENÔMENOS DE SUPERFÍCIE**. 2013. 14f. Curso de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 2013. Disponível em:< https://www2.ufjf.br/quimicaead/wpcontent/uploads/sites/224/2013/09/FQ_II_Fenomenos_su perficie.pdf>. Acesso em: 10 de outubro de 2022.

VASQUES, A. R. *et al.* **Adsorção dos corantes RO16, RR2 e RR141 utilizando lodo residual da indústria têxtil**. Revista Eng Sanit Ambient v.16, n.3, p. 245-252. 2011. Disponível em:< <https://doi.org/10.1590/S1413-41522011000300007>>. Acesso em: 03 de outubro de 2022.

WANG, J. *et al.* **Preparation of activated carbon from a renewable agricultural residue of pruning mulberry shoot**. African Journal of Biotechnology, v. 9, p. 2762-2767, 2010. ISSN 1684–5315.

WERLANG, E. B. *et al.* **PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE RESÍDUOS VEGETAIS**. 2013. v.3, n.1. Revista Jovens Pesquisadores. Disponível em:<<https://doi.org/10.17058/rjp.v3i1.3600>>. Acesso em: 15 de setembro de 2022.

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. Disponível em:< <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>>. Acesso em: 25 de outubro de 2022.

ANEXOS**Anexo 1: Gráfico da curva de calibração****Fonte: Autoria própria**