

**MINISTÉRIO DA DEFESA
EXÉRCITO BRASILEIRO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
CURSO DE MESTRADO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

THAÍS SOUSA ALMEIDA

**REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO UTILIZANDO UM
COMPÓSITO MAGNÉTICO**

Rio de Janeiro

2016

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

THAÍS SOUSA ALMEIDA

**REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO UTILIZANDO UM
COMPÓSITO MAGNÉTICO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. André Ben-Hur S. Figueiredo – D.C.

Co-orientador: Prof. Ronaldo Sérgio de Biasi – Ph.D.

Rio de Janeiro

2016

c2016

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro – RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmар ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do(s) autor(es) e do(s) orientador(es).

620.11 Almeida, Thaís Sousa

A447r Remoção de azul de metileno utilizando um compósito magnético / Thaís Souza Almeida; orientada por André Ben-Hur da Silva Figueiredo, Ronaldo Sérgio de Biasi – Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2016.

81p.: il.

Dissertação (Mestrado) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2016.

1. Curso de Ciência dos Materiais – teses e dissertações. 2. Carvão ativado. 3. Tratamento de água. 4. Azul de Metileno. 5. Ferrita. 6. Campo magnético. I. Figueiredo, André Ben-Hur da Silva. II. Biasi, Ronaldo Sérgio de. III. Título. IV. Instituto Militar de Engenharia.

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

THAÍS SOUSA ALMEIDA

**REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO UTILIZANDO UM
COMPÓSITO MAGNÉTICO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientador: André Ben-Hur da Silva Figueiredo – D.C.

Co-orientador: Ronaldo Sérgio de Biasi – Ph.D.

Aprovada em 12 de maio de 2016 pela seguinte Banca Examinadora:

Prof. André Ben-Hur da Silva Figueiredo – D.C. do IME – Presidente

Prof. Ronaldo Sérgio de Biasi – Ph.D. do IME

Prof. Lucia Helena Guimarães Cardoso - D.C. da ETAM.

Prof. Marcelo Henrique Prado da Silva- D.C. do IME

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar quero agradecer aos meus pais Paulo e Fátima, às minhas irmãs Thassiana e Thamires e à minha avó Maria Helena pelo amor, apoio dedicados a mim, possibilitando a minha formação pessoal e profissional. A vocês eu dedico esta conquista, pois sem vocês nada seria possível.

Quero agradecer a Deus, por ter me dado vida, saúde e capacidade para concluir este curso de mestrado.

Quero agradecer ao meu orientador, Prof. Dr. André Ben-Hur da Silva Figueiredo, a quem admiro muito, pelos conselhos, amizade, incentivo, compreensão, paciência e por ter acreditado no meu potencial, mesmo quando eu o desconhecia.

Não poderia esquecer de agradecer ao Prof. Dr. Ronaldo Sergio de Biasi pelo voto de confiança em mim e por toda a atenção e assistência durante vários desafios no meu percurso.

Agradeço também às Técnicas de Laboratório Grazielle e Michele pela amizade, pelo apoio e suporte na obtenção dos espectros de UV e IV-TF. Pelas horas desprendidas para traçar o melhor método de leitura das minhas amostras. Muito obrigada, em vocês encontrei boas amigas e companheiras de profissão.

Ao Ten. Alvaro, Cap. Marcelo e Cel. Cano que liberou a utilização do laboratório de Química do básico para leitura das minhas amostras.

À professora Daniele Gomes Carvalho meu agradecimento especial pela ajuda na análise dos resultados da difração de raios X usando o programa TOPAS, pelas horas de explicação mesmo em aula sempre disponível para qualquer dúvida, mais uma vez, obrigada pelo apoio.

Agradeço ao meu amigo, professor e colega de profissão Ricardo Seabra pelo pontapé inicial nessa minha jornada acadêmica, muito obrigada sem você não teria me arriscado a fazer mestrado. Agradeço ao Gabriel Burlandy companheiro de grupo de pesquisa aonde descobri um amigo e irmão que nunca tive. Obrigada pelas manhãs de muitas risadas e apoio nessa jornada de crescimento acadêmico.

Agradeço a todos que indiretamente contribuíram para essa conquista.

Agradeço aos professores que compõem o corpo docente do curso de pós-graduação em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, os quais contribuíram grandemente tanto para a minha formação acadêmica quanto para a construção do meu pensamento científico.

Agradeço aos presentes membros da banca pelo tempo disposto para me avaliar. Também quero agradecer a Professora Silvia Albuquerque e sua aluna Carina e demais integrantes do Laboratório de espectrometria e IV-TF do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), pelo apoio e auxílio para o desenvolvimento da parte experimental deste trabalho.

Por último, agradeço à CAPES pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	7	
LISTA DE TABELAS	9	
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	10	
LISTA DE SIGLAS	11	
1	INTRODUÇÃO	15
1.1	Objetivo.....	16
2	ADSORÇÃO	17
2.1	Introdução.....	17
2.2	Cinética de Adsorção	18
2.2.1	Pseudoprimeira ordem.....	19
2.2.2	Pseudossegunda ordem	20
2.2.3	Difusão intrapartícula.....	20
2.3	Termodinâmica do Processo de Adsorção	21
2.4	Adsorção Física e Adsorção Química	21
2.5	Isotermas de Adsorção	24
3	COMPÓSITO MAGNÉTICO	29
3.1	Introdução.....	29
3.2	Carvão ativado	29
3.3	Ativação Física do Carvão	31
3.4	Ativação Química do Carvão	31
3.5	Ferrita de Manganês	32
3.6	Propriedades Magnéticas.....	33
4	CORANTES.....	35
4.1	Introdução.....	35
4.2	Classificação dos Corantes.....	35
4.3	Diferentes Interações dos Corantes	37
4.4	O Corante azul de metileno.....	40
5	MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
5.1	Introdução.....	42
5.2	Preparação do compósito pelo método de combustão	42
5.3	Difração de raios X	43
5.4	Espectroscopia no ultravioleta-visível	43
5.5	Verificação de adsorção	47
5.5.1	Efeito da granulometria do material adsorvente	49
5.5.2	Efeito do tempo na quantidade adsorvida	49
5.5.3	Efeito da massa na quantidade adsorvida.....	50
5.5.4	Efeito da concentração do adsorbato.....	50
5.6	Microscopia eletrônica de varredura	51

6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
6.1	Introdução.....	52
6.2	Difratograma de raios X.....	52
6.3	Espectroscopia no ultravioleta-visível	53
6.3.1	Granulometria.....	53
6.3.2	Tempo.....	54
6.3.3	Massa.....	56
6.3.4	Concentração	56
6.3.5	Resultados visuais	60
6.3.5.1	Filtração magnética	60
6.3.5.2	Resultados visuais para processo de filtração completo	63
6.4	Microscopia de varredura.....	69
7	CONCLUSÃO	71
8	SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS	72
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG.2.1	Esquema típico da adsorção.....	17
FIG.2.2	Representação da adsorção física do CO ₂ ligação fraca com a superfície porosa	22
FIG.2.3	Representação da adsorção química do CO ₂	23
FIG.2.4	Classificação das isotermas	24
FIG.2.5	Isotermas de adsorção	26
FIG.3.1	Representação de possíveis grupos funcionais orgânicos na superfície do carvão	30
FIG.3.2	Representação da estrutura do tipo espinélio.....	32
FIG.4.1	Representação das ligações de hidrogênio.....	37
FIG.4.2	Representação da ligação fibra corante	38
FIG.4.3	Representação da interação de hidrogênio entre corante e grupos carboxilas ...	38
FIG.4.4	Fórmula estrutural do azul de metileno	40
FIG.5.1	Diagrama representando a mistura	42
FIG.5.2	Incidência de luz branca em prisma.....	43
FIG.5.3	O espectro visível.....	44
FIG.5.4	Palheta de cores	45
FIG.5.5	O espectro eletromagnético	45
FIG.5.6	Desenho esquemático do espectrômetro UV-VIS).....	47
FIG.5.7	Curva de Calibração para diferentes concentrações de AM.....	48
FIG.5.8	Granulômetro com 3 faixas de granulometria	48
FIG.6.1	Difratograma de raios X do compósito magnético	52
FIG.6.2	Adsorção de AM em função do tempo de mistura	55
FIG.6.3	Adsorção média de AM em função do tempo de mistura.....	55
FIG.6.4	Isotermas de adsorção.....	59
FIG. 6.5	Representação da filtração magnética.....	60
FIG.6.6	Gradiente de cores nas concentrações de 20mg/l a 2 mg/L.....	61
FIG.6.7	Representação de Adsorção de 2,0mg/l de AM por imã	61
FIG.6.8	Representação de Adsorção de 5,0mg/l de AM por imã	62
FIG.6.9	Representação de Adsorção de 10,0mg/l de AM por imã	62
FIG.6.10	Representação de Adsorção de 15,0mg/l de AM por imã	62
FIG.6.11	Representação de Adsorção de 20,0mg/l de AM por imã	63
FIG.6.12	Curva de calibração das amostras de azul de metileno	64
FIG.6.13	Influência de 0,03g de compósito na adsorção de azul de metileno a 2,0 mg/L	64
FIG.6.14	Influência de 0,2g de compósito na adsorção de azul de metileno a 2,0 mg/L .	65
FIG.6.15	Influência de 0,2g de compósito na adsorção de azul de metileno a 5,0 mg/L .	65
FIG.6.16	Influência de 0,03g de compósito na adsorção de azul de metileno a 5,0 mg/L	66
FIG.6.17	Influência de 0,03 na adsorção de azul de metileno a 10,0 mg/L.....	66
FIG.6.18	Influência de 0,2g na adsorção de azul de metileno a 10,0 mg/L.....	67
FIG.6.19	Influência de 0,03g na adsorção de azul de metileno a 15,0 mg/L.....	67
FIG.6.20	Influência de 0,2g na adsorção de azul de metileno a 15,0 mg/L.....	68
FIG.6.21	Influência de 0,03g na adsorção de azul de metileno a 20,0 mg/L.....	68
FIG.6.22	Influência de 0,2g na adsorção de azul de metileno a 20,0 mg/L.....	69
FIG.6.23	Micrografias do compósito. (A) Ampliação de 20.300 vezes e tensão de 10 kV.(B) Ampliação de 18.100 vezes e tensão de 5 kV (C) Ampliação de 10.000 vezes e	

tensão de 5 kV	70
FIG. 6.24 Espectrograma de EDS do compósito magnético.....	70

LISTA DE TABELAS

TAB.2.1	Comparação de tipos de adsorção).....	23
TAB.3.1	Classificação de poros conforme a IUPAC.....	31
TAB.3.2	Tipos de ferritas.....	33
TAB.4.1	Classificação dos corantes.....	36
TAB.5.1	Faixa de comprimento de ondas conhecidos.....	44
TAB.6.1	Teste de adsorção do corante azul de metileno pelo compósito magnético em três granulometrias distintas, com concentração inicial de 10 mg/L	53
TAB.6.2	Teste de adsorção do corante azul de metileno pelo compósito magnético por diferentes períodos de tempo.....	54
TAB.6.3	Influência da massa na adsorção realizado por UV-VIS.....	56
TAB.6.4	Influência da concentração de azul de metileno por 0,03g realizado por UV-VIS	57
TAB.6.5	Influência da concentração de azul de metileno por 0,2g realizado por UV-VIS..	58

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABREVIATURAS

PNRS	–	Política Nacional de Resíduos Sólidos
CAP	–	Carvão Ativado em Pó
CAG	–	Carvão Ativado Granular
SCS	–	Síntese por Combustão em Solução
AM	–	Azul de Metileno
ETES		Estações de Tratamento de Esgoto
MEV	-	Microscopia Eletrônica de Varredura
DRX	-	Difração de Raios X
BET	-	Brunauer, Emmett, Teller
UV	-	Radiação ultravioleta

SÍMBOLOS

m	–	massa adsorvida
c	–	concentração de adsorção em equilíbrio
k	–	constante capacidade de adsorção de Freundlich
n	–	intensidade do processo de adsorção
Q_0	–	adsorção máxima
q_e	–	quantidade adsorvida no equilíbrio
C_e	–	concentração do adsorbato no equilíbrio
k_L	–	constante do modelo
ΔG	–	energia livre de Gibbs
ΔS	–	variação de entropia
ΔH_1	–	variação de entalpia
q_t	–	quantidade de corante adsorvido (g/kg)
k_1	–	constante de pseudoprimeira ordem (min)
t	–	tempo de adsorção (min)
k_{dif}	–	constante de velocidade de difusão intrapartícula
C_1	–	constante de espessura em camadas de difusão ($mg\ g^{-1}$).

K	– constante do equilíbrio termodinâmico
R	– constante universal dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
T	– temperatura em kelvins
k	– constantes de capacidade de adsorção de Freundlich
C_t	– constante relacionada com o tamanho do poro
P	– pressão
P_0	– pressão de saturação do gás
V_A	– quantidade de gás adsorvido
V_m	– capacidade de adsorção na monocamada.
E	– energia
ν	– frequência
h	– constante de Planck
A	– absorvância
C_2	– concentração
L	– caminho ótico
ϵ	– coeficiente de extinção molar
k_2	– constante de pseudoprimeira ordem (min)
T_1	– transmitância

LISTA DE SIGLAS

- IME - Instituto Militar de Engenharia
ANA - Agencia Nacional das Águas
CBPF - Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada

RESUMO

O aumento da concentração de corantes em fontes de abastecimento de água pública trouxe a necessidade de buscar novos métodos de tratamento. Atualmente, grandes esforços são concentrados para a elaboração de novas técnicas viabilizando tratamentos em grande escala. Para a remoção de corante azul de metileno, foi produzido um compósito de carvão ativado com nanopartículas de ferrita de manganês ($MnFe_2O_4$). O compósito foi produzido pelo método de combustão usando nitratos de manganês e ferro, na proporção 2:1, casca de banana e uma razão glicina/nitratos de 1,5. O compósito obtido foi caracterizado por difração de raios X (DRX), microscopia electrónica de varredura (MEV) e espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-VIS). O resultado de DRX mostrou que a ferrita de manganês tem um tamanho médio de cristalito de 7 nm. O MEV mostrou a presença de macroporos, mesoporos e microporos, comprovando a ativação física do compósito. O resultado obtido por UV-VIS indicou a diminuição da concentração do azul de metileno em meio aquoso, na presença do compósito magnético, com uma eficiência média de 80% e mostrou maior eficácia na forma de pó. Este compósito é de fácil manuseio e constitui uma alternativa viável para vários tipos de aplicação.

ABSTRACT

The increase in the concentration of dyes in public water supplies has brought the need to seek new methods of treatment. Currently, great efforts are dedicated to the development of new techniques for large scale treatment. For removal of the dye methylene blue, we produced a composite made of coal and manganese ferrite (MnFe_2O_4) nanoparticles. The composite was produced by the combustion method using manganese and iron nitrate in a 2: 1 ratio, banana peel and a glycine/nitrate ratio of 1.5. The composite was characterized by x-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and ultraviolet-visible spectroscopy (UV-VIS). The XRD result showed that the manganese ferrite has an average crystallite size of 7 nm. The SEM showed the presence of macropores, mesopores and micropores, confirming the physical activation of the composite. The result obtained by UV-VIS indicated a decrease in methylene blue concentration in an aqueous medium in the presence of the magnetic composite with average efficiency of 80% and showed greater effectiveness in powder form. This composite is easy to handle and should be a viable alternative for several applications.

1 INTRODUÇÃO

Segundo NETO (2012), cerca de 70% da superfície do planeta Terra é coberta por mares e oceanos, porém somente 3% é de água doce. Desta parcela de água doce, 2% está em forma de gelo e neve, restando 1% para o consumo humano, do qual 0,1% encontram-se em rios e mananciais. Atualmente a demanda de água é bem maior do que a natureza pode prover. Diante da atual crise hídrica, identificou-se a necessidade de encontrar tratamentos mais eficazes para águas de reuso assim como melhorar os atuais métodos de tratamento da água de abastecimento (NETO, 2012). Existem várias formas de contaminação, tais como o despejo de resíduos químicos provenientes de indústrias, agricultura e pecuária (MERTEN; MINELLA, 2002).

Os níveis alarmantes de contaminação despertam o interesse cada vez maior das indústrias para a produção limpa e sustentável, principalmente motivadas pelas onerosas multas aplicadas. O avanço tecnológico, além de proporcionar melhorias para os seres humanos, acarretou em um desequilíbrio ambiental, devido ao descarte impróprio de substâncias não biodegradáveis (AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013).

O setor têxtil no Brasil foi responsável pela produção média de seis bilhões de peças entre vestuário, cama, mesa e banho no ano de 2014, além de ser o segundo maior gerador de empregos no país (TEXBRASIL, 2015). O setor também é conhecido por ser uma das indústrias que mais poluem o meio ambiente.

Pelo fato de a água ser uma fonte essencial para a vida no planeta, e por ser abundante em sua totalidade, há uma percepção de fonte inesgotável. Porém, com o crescimento da indústria e da população, a qualidade da água potável decaiu significativamente. Os descartes de resíduos industriais e familiares em efluentes causaram a crescente poluição em águas subterrâneas (MEHTA; MAZUMDARB; SINGH, 2015).

Atualmente existe uma grande preocupação com a possibilidade de escassez de água potável no planeta. Dessa maneira, vários investimentos são feitos pelos órgãos governamentais para desenvolvimento de novos tratamentos de purificação de água, dentre os quais: o processo de separação por membrana, coagulação e floculação, filtração, adsorção e tratamento químico (MEHTA; MAZUMDARB; SINGH, 2015).

Em 2011, foi publicada uma nova portaria do ministério da saúde, de nº 2914, visando o controle de toda água destinada ao consumo humano, indicando os padrões aceitáveis para

água. A portaria também estabelece que a água destinada ao consumo esteja sujeita a testes de qualidade para verificação da potabilidade (BRASIL, 2011).

Além das regulamentações para garantir a qualidade da água, muitas casas instalaram filtros de carvão como forma de impedir a contaminação e assegurar a saúde. O carvão é muito utilizado como adsorvedor, principalmente o carvão ativado, pois possui maior atratividade com o adsorvato. A forma usual de obtenção deste tipo de carvão é a partir do carvão mineral, oriundo de vários materiais como: cascas, caroços, folhas secas entre outros, com posterior ativação química ou física (SUZUKI, 1990).

O carvão ativado vem sendo utilizado em diferentes áreas para descontaminação como filtro de purificação para tratamento de águas, visando proteger rios e mananciais. Por possuir muitos poros em sua superfície, este possui a capacidade de remover diversas impurezas como moléculas orgânicas de baixa solubilidade com um tamanho de $0,70 \pm 0,10$ nm ou absorver corantes com dimensão de $2,25 \pm 0,75$ nm. Esse atrativo despertou interesse de diversos pesquisadores em viabilizar sua produção em larga escala para utilização em estações de tratamento de esgoto (ETES) em diversas indústrias, dentre elas as têxteis e farmacêuticas (MAGDYA;DAIFULLAH,1998).

Recentes estudos propõem a utilização de adsorventes com propriedades magnéticas para minimizar a poluição do meio ambiente, evitando excessiva interferência à fauna e flora locais (MELO, 2014). A tecnologia utilizando nanopartículas de ferrita tem aplicação em diferentes ramos da ciência como catalisadores heterogêneos, sensores de umidade, sensores de gás, pigmentos anticorrosivos, além de aplicação na área médica como no tratamento de câncer (SILVA, 2010).

1.1 OBJETIVO

Produzir carvão magnético a partir da casca de banana, impregnando o mesmo com ferrita de manganês, e investigar sua aplicabilidade na adsorção de azul de metileno em meio aquoso.

2 ADSORÇÃO

2.1 INTRODUÇÃO

O fenômeno da adsorção é conhecido desde 3750 a.C., quando os egípcios utilizavam o carvão para a extração de cobre, zinco e estanho na fabricação do bronze (DABROWSKI, 2001), mas foi no século XVIII, as primeiras observações foram feitas através da retenção de determinados gases por minerais (MEHTA; MAZUMDARB; SINGH, 2015). Ao longo dos anos seu uso intensificou-se, principalmente na Primeira Guerra Mundial, quando eram fabricadas máscaras com carvão ativado para proteger o sistema respiratório contra gases tóxicos. (ALVES, 2013)

Adsorção é a capacidade de uma substância, em fase sólida, de concentrar determinados componentes de líquido ou sólido em sua superfície, permitindo sua separação. A intensidade da adsorção depende da temperatura, natureza da substância adsorvida, estado de agregação do adsorvente e concentração ou pressão do gás/líquido (gradiente). Este processo pode ocorrer na interface gás-sólido, sólido-líquido (ALVES, 2013; UNRUH, 2011).

Tal processo pode ser exemplificado pela Fig. 2.1, que mostra as moléculas de adsorvato sendo transferidas para superfície do adsorvente (ALVES, 2013).

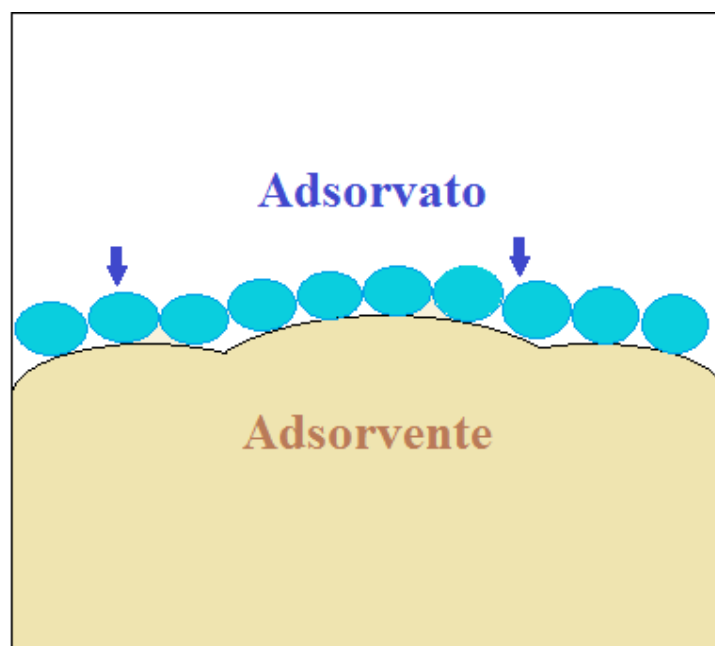


FIG 2.1 Esquema típico da adsorção.

O processo de adsorção pode ocorrer de duas formas distintas, química (quimissorção) e física (fisissorção). Para indicar a viabilidade do material adsorvente, utiliza-se uma avaliação de espontaneidade termodinâmica, através de testes termodinâmicos e de cinética de adsorção a diferentes temperaturas, determinando a energia livre de Gibbs (ΔG). Quando ΔG é negativo e a variação de entropia (ΔS) é positiva, o processo de adsorção é espontâneo. Para valores negativos de entalpia (ΔH), o processo apresenta natureza exotérmica (UNRUH, 2011). Os parâmetros termodinâmicos também fornecem a energia de ativação do processo adsorptivo e a entalpia de adsorção. Com tais parâmetros, é possível determinar a natureza química ou física das interações de adsorção. Uma das equações fundamentais da termodinâmica é:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.1)$$

que relaciona ΔG , ΔH e ΔS .

Ao longo dos anos, várias formas significativas para avaliar a adsorção foram propostas e aperfeiçoadas, como os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich, e modelos cinéticos.

Atualmente, a adsorção desempenha um papel importante no processo industrial por sua grande eficiência em comparação a outros métodos convencionais para purificação em água.

Diversos métodos e materiais vêm sendo estudados para purificação da água, principalmente produtos da biomassa ou resíduos, com a finalidade de remoção de corantes, metais e poluentes orgânicos da água residual. A utilização de resíduos agrícolas como adsorventes apresentou-se como uma opção atraente, devido ao baixo custo e abundância (MEHTA; MAZUMDARB; SINGH, 2015). Considera-se como bom material adsorvente um sólido com grande área superficial e geralmente, com alta porosidade. Como exemplo, pode-se citar a sílica gel que tem de 340 m²/g a 800 m²/g de área superficial (RUTHVEN, 1984).

2.2 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O fenômeno de adsorção é considerado uma operação unitária que envolve contato entre sólido e fluido, com transferência de massa da fase fluida para a superfície do sólido. Como o fenômeno é espontâneo, há necessidade de se medir a cinética de adsorção para determinar se ocorre de forma rápida ou lenta (TAMBOSI, 2008).

O estudo da cinética de adsorção consiste em descrever a velocidade com a qual ocorre a adsorção (SCHNEIDER, 2008). A adsorção pode ocorrer por meio de quatro etapas sucessivas.

Primeira etapa - Transporte por movimento da substância a ser adsorvida (adsorvato) através da solução líquida para a camada limite existente ao redor da partícula sólida do adsorvente. Esta etapa pode ser afetada pela concentração do fluido e pela agitação, causando um aumento da concentração do fluido, que pode acelerar a difusão de adsorvato da solução para a superfície do sólido.

Segunda etapa - Transporte por difusão, que corresponde ao transporte do adsorvato através da camada limite até a entrada dos poros do adsorvente. Esta etapa depende da natureza das moléculas do fluido.

Terceira etapa - Transporte por meio dos poros, que envolve o transporte do adsorvato através dos poros da partícula por uma combinação de difusão molecular, através do líquido contido no interior dos poros, e difusão ao longo da superfície do adsorvente (difusão interna). Tal etapa é considerada determinante, especialmente no caso de adsorventes microporosos, em virtude de a adsorção ocorrer principalmente na superfície externa, seguida por uma lenta etapa de adsorção na superfície interna do adsorvente.

Quarta etapa - Interação adsorvente-adsorvato, sendo que a ligação do adsorvato em um sítio disponível do adsorvente envolve vários mecanismos, tais como: adsorção física, adsorção química, troca iônica, precipitação e complexação. (SCHONS, 2016; NIEDERSBERG, 2012).

Dentre os diversos modelos cinéticos empregados, destacam-se a pseudoprimeira ordem, a pseudossegunda ordem e a difusão intrapartícula (ALVES, 2013).

2.2.1 PSEUDOPRIMEIRA ORDEM

O modelo se baseia na capacidade adsorptiva do sólido (ALVES, 2013); sua forma não linear é representada pela equação:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2.2)$$

em que q_e é a quantidade de corante adsorvida no equilíbrio (g/kg), q_t é quantidade de corante adsorvida (g/kg), k_1 é a constante de pseudoprimeira ordem (min) e t é o tempo de

adsorção (min) (TSENG, 2010).

2.2.2 PSEUDOSSEGUNDA ORDEM

Este mecanismo se baseia na capacidade de adsorção do adsorvente supondo que o controle no processo de adsorção é através da adsorção química.

Sua forma é dada pela equação:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (2.3)$$

em que q_t é a quantidade de corante adsorvido (g/kg), q_e é a quantidade de corante adsorvido em equilíbrio (g/kg), k_2 é a constante de pseudosegunda ordem (min) e t é o tempo de adsorção (min) (ALVES, 2013).

2.2.3 DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA

Um modo de identificar o mecanismo de adsorção, quando envolve várias etapas, é por meio da difusão intrapartícula. Como exemplo das etapas que envolvem esse sistema, pode-se citar o transporte das moléculas de adsorvato até a superfície do adsorvente, e a difusão das moléculas de adsorvato da superfície do adsorvente para o interior dos poros.

A equação que expressa a difusão intrapartícula é a seguinte:

$$q_t = k_{\text{dif}} t^{\frac{1}{2}} + C_1 \quad (2.4)$$

em que k_{dif} é a constante de velocidade de difusão intrapartícula ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1/2}$), q_t é a quantidade de corante adsorvido (mg g^{-1}), t é o tempo t (h^{-1}) e C é a constante relacionada à espessura das camadas de difusão (mg g^{-1}).

2.3 TERMODINÂMICA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO

A análise dos parâmetros termodinâmicos informa se o processo de adsorção é espontâneo, exotérmico ou endotérmico e se afinidade é alta ou baixa do adsorvente pelo adsorvato.

Através das seguintes equações é possível obter os valores das grandezas ΔH_1 (variação de entalpia), ΔS (variação de entropia) e ΔG (variação da energia livre de Gibbs).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.5)$$

Também é possível relacionar ΔG à constante cinética por meio da seguinte equação:

$$\Delta G = -RT\ln K \quad (2.6)$$

em que K é a constante do equilíbrio termodinâmico obtida a partir da isoterma de adsorção, R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) e T é a temperatura em kelvins.

De acordo com as Eqs. 2.5 e 2.6, tem-se

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (2.7)$$

Os valores de variação de entropia e da variação de entalpia podem ser determinados respectivamente, a partir da inclinação e da intersecção da curva $\ln K$ versus $1/T$.

2.4 ADSORÇÃO FÍSICA E ADSORÇÃO QUÍMICA

Diversos materiais vêm sendo testados de modo a verificar suas propriedades e capacidades de regeneração adsortiva e sua eficiência. Independentemente do material, existem apenas dois possíveis mecanismos de adsorção: física (fisiossorção) e química (quimissorção).

A adsorção física, conhecida pela ligação de Van der Waals, em que as moléculas se encontram fracamente ligadas e os calores de adsorção são baixos, pode variar com a temperatura. Quanto mais alta a temperatura, menor a capacidade adsortiva (NIEDERSBERG,2012). Ocorrendo a baixas temperaturas e devido sua baixa energia de

interação com a superfície, seu equilíbrio é atingido rapidamente, sendo um processo reversível (ALVES, 2013). A representação da adsorção física pode ser vista na FIG. 2.2 onde as moléculas são atraídas para superfície das paredes dos poros devido à alta área de superfície do sorvente e baixo calor de adsorção que é ligeiramente mais alto que o de sublimação do adsorbato (BERGER; BHOWN, 2011).

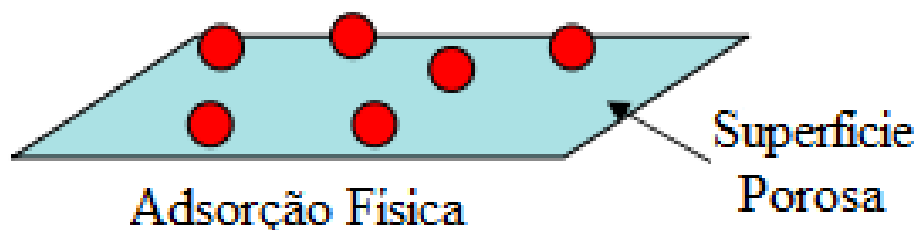


FIG. 2.2. Representação da adsorção física do CO₂ ligação fraca com a superfície porosa.

Adsorção química: formação de somente uma camada, em altas temperaturas, instantaneamente, por ligações químicas. Em sua maioria, essa adsorção é irreversível ou de difícil separação (NIEDERSBERG, 2012).

Em suas ligações químicas, as moléculas unem-se à superfície do adsorvente a menor distância entre a superfície e o átomo mais próximo do adsorbato tende a gerar a ter o maior número de coordenações possível. Quando a molécula é quimicamente adsorvida, ela pode ser decomposta pelas forças de valência dos átomos da superfície, causando assim um efeito catalítico nas superfícies sólidas.

O processo de dessorção, fenômeno de retirada de substância adsorvida por outra, ocorre através de uma energia de ativação do processo, tal processo usualmente exotérmico no qual variações de entalpia de adsorção (ΔH_{ads}) são menores que -25 kJ mol^{-1} para adsorção física, e -40 kJ mol^{-1} , para adsorção química.

A troca de elétrons entre sólido e molécula adsorvida é responsável por algumas características previamente citadas, como formação de uma única camada sobre a superfície sólida, irreversibilidade e liberação de energia. No processo, ocorrem interações fortes. Este processo ocorre em baixas temperaturas e são necessários longos períodos de tempo para que o equilíbrio seja atingido.

A adsorção química, acontece de duas maneiras, ativada e não ativada. A adsorção química ativada segue a equação de Arrhenius, em que a taxa de adsorção varia com a temperatura e energia de ativação. A adsorção química não ativada acontece rapidamente e

sua energia de ativação e nula. (ALVES, 2013)

Na adsorção química o adsorvato sofre uma reação química covalente ao se ligar aos sítios de ligação específicos no adsorvente, como representado na FIG 2.3.

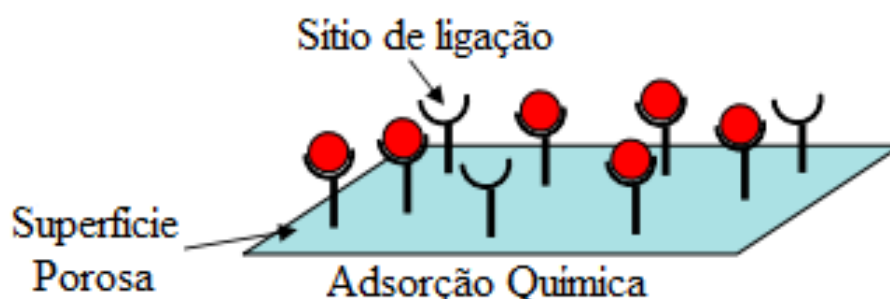


FIG. 2.3. Representação da adsorção química do CO₂.

A adsorção é um processo dinâmico, no qual, em equilíbrio, a taxa de condensação é igual à taxa de vaporização e a taxa de adsorção é igual à taxa de dessorção. Na adsorção, quanto maior o tempo decorrido, maior a energia de interação entre as moléculas e o sólido, e quanto maior a energia de interação, menor a taxa de vaporização ou dessorção. Conseqüentemente, para que o equilíbrio seja mantido, a taxa de condensação ou de adsorção também deve ser menor.

A partir da TAB 2.1 é possível verificar as principais diferenças entre os dois tipos de adsorção:

TAB 2.1 Comparação de tipos de adsorção.

<i>Adsorção Física</i>	<i>Adsorção Química</i>
Todos os tipos sólidos	Nem todos os gases são adsorvidos pelo
Todos os tipos de gases	Nem todo sólido adsorve certos gases
Próxima a temperatura de ebulição do	Acima da temperatura de ebulição
Multicamadas em sua cobertura	Monocamada de cobertura
Reversível	Irreversível
Energia de ativação nula	Energia de ativação maior que zero
Baixo calor de adsorção (-0,5 a 5 kcal)	Alto calor de adsorção (10 a 100 kcal mol ⁻¹)
Não específica	Específica
Não ocorre dissociação entre espécie	Envolve dissociação
Rápida	Lenta

Não transfere elétrons	Transferência de elétrons ligação entre adsorvato e superfície
------------------------	--

Fonte: (ALVES,2013)

2.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Isotermas de adsorção são curvas que mostram a forma de interação do adsorvente com o soluto e podem mostrar as concentrações finais do soluto e a quantidade máxima que pode ser adsorvido.

Sendo assim, elas fornecem a quantidade de fluido adsorvido por unidade de massa do sólido. Em um sistema gasoso, relacionam a quantidade de material adsorvido em relação à pressão parcial, e em um sistema líquido, a concentração (SCHEER,2002).

Apesar de não ser possível prever a forma de isoterma para um determinado sistema, é possível associar determinadas formas para determinados adsorventes ou com certas propriedades dos adsorvatos.

Segundo a IUPAC, as isotermas podem ser classificadas em seis tipos, representados na FIG 2.4.

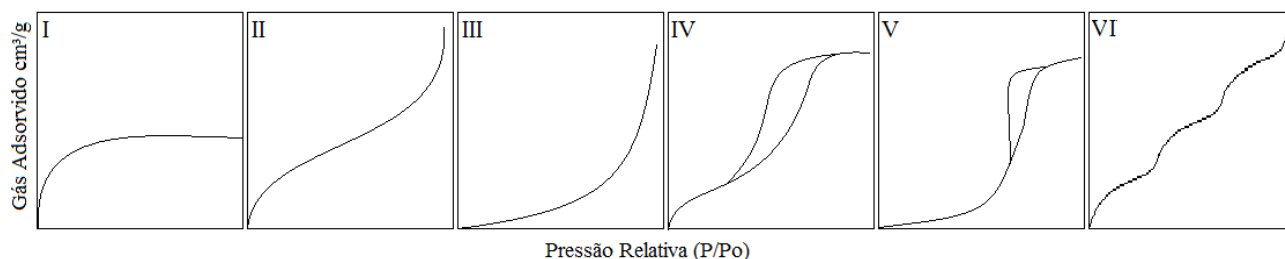


FIG.2.4 Classificação das isotermas.

Isotermas do tipo I - São particulares a adsorventes microporosos, que possuem superfície externa baixa, onde o tamanho do poro não é maior que diâmetro da molécula de adsorvato, essa isoterma resulta da pequena superfície externa do adsorvente e adsorção em monocamada.

Geralmente essas isotermas são características de carvão ativado, certas sílicas e zeólitas. Ao analisar esse tipo de isoterma, é possível observar um rápido aumento da fração de gás adsorvido, a medida que se aumenta a pressão até o limite de saturação definido pelo completo preenchimento dos microporos (SCHEERER, 2002).

Isotermas do tipo II - Resultantes de adsorvente não porosos ou macroporosos, onde

ocorrem interações fortes entre adsorvente e adsorvato, com um nítido ponto de inflexão na isoterma. É caracterizada pelo início quase linear, onde acontece a primeira inflexão que fornece a capacidade da monocamada, ou seja, a quantidade de adsorvato necessária para cobrir a superfície de uma camada completa, assim começando a formação de multicamadas (SCHERRER, 2002).

Isotermas do tipo III - O tipo mais incomum de isoterma, tem origem quando as moléculas do gás têm maior afinidade entre si do que pela superfície do material adsorvedor. Apesar de ser uma isoterma incomum é caracterizado por adsorventes não porosos.

Isotermas do tipo IV - Característica de adsorventes com mesoporos e adsorção com histereses. Sua primeira inflexão segue o perfil da isoterma de tipo II. Na maioria dos casos ela exibe pouca variação de pressão relativa e um aumento súbito do volume adsorvido.

Para melhor compreensão dos três estágios que alguns sistemas possuem, eles se distinguem em duas regiões côncavas separadas por uma região convexa onde sua primeira concavidade é relacionada a baixas concentrações do gás e associada à formação de monocamada. Já região convexa corresponde à formação de camadas adicionais. A segunda região côncava representa o resultado da condensação do adsorvato nos poros, ou seja, condensação capilar. A histerese, traz como resultado o preenchimento completo dos mesoporos em pressão relativa menor que um (SCHERRER, 2002).

A isoterma mostra a geometria específica e a estrutura dos poros, determinando o tamanho e o volume do poro característico do material; quanto menor, mais homogênea a distribuição dos poros.

Isotermas do tipo V - Assim como as do tipo III, são isotermas mais incomuns e aparecerem em certos adsorventes, apenas diferenciando-se por sua porosidade. A interação adsorvente- adsorvato é fraca, porém ocorrendo o preenchimento dos poros, onde o valor limite de adsorção encontra-se a altos valores de pressão relativa.

Isotermas do tipo VI - Estão relacionadas à adsorção gradual da multicamada, e adsorção sobre superfície uniforme e não porosas. Essas isotermas apresentam degraus onde a altura do degrau representa a formação de uma monocamada completa, e para casos mais simples, permanece constante para duas ou três camadas adsorvidas (AMGARTEN,2006).

Apesar de a classificação da IUPAC abranger grande parte das isotermas, alguns dados experimentais de adsorção não se adequam perfeitamente, pois as conclusões são validadas apenas até certos limites Dessa maneira, elas podem ser interpretadas pelas equações de Langmuir, Freundlich, BET (Brunauer, Emmett e Teller), de Frenkei-Helsey-Hill (FHH), de

Butler-Ockrent e Fritz Schlünder, entre outras.

A partir dessas considerações, os modelos experimentais mais utilizados possuem a seguinte representação:

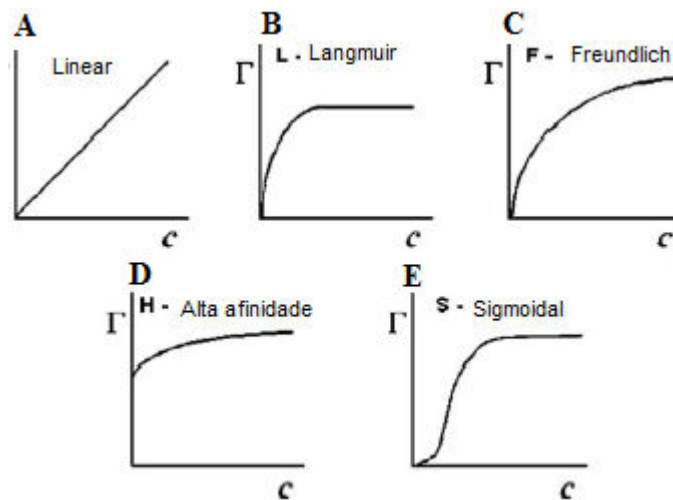


FIG 2.5 Isotermas de adsorção

Onde:

- Isoterma linear indica a proporcionalidade da quantidade adsorvida com a concentração do fluido. São encontradas na parte inicial de todas as isotermas de superfícies homogêneas.
- Isoterma de Langmuir indica alta adsorção em baixas concentrações.
- Isoterma de Freundlich indica baixa capacidade de absorção em baixas concentrações, é típica de superfícies heterogeneas (CASTELLAN, 1986).
- Isoterma de alta afinidade caracterizada pelo alto índice de concentração em baixas concentrações na fase líquida, seguida pelo alcance do equilíbrio.
- Isoterma sigmoideal apresenta curvatura inicial voltada para cima devido as suas interações serem fracas (MORENO-CASTILLA,2004).

O modelo teórico mais simples para adsorção em monocamada é o de Langmuir, que agrega as isotermas do tipo I e II, e foi originalmente desenvolvido para representar a adsorção química em sítios de adsorção localizados e distintos (SCHERRER, 2002), baseando-se em:

- Moléculas são adsorvidas em um número fixo de sítios localizados bem definidos e com superfície uniforme;
- Cada sítio pode reter uma única molécula do adsorvato;
- Todos os sítios são equivalentes energeticamente;

- Não há interação entre moléculas adsorvidas e a probabilidade de adsorção em um sítio independe de sítios vizinhos estarem ou não ocupados. (RUTHVEN, 1984).
- A monocamada completa corresponde à máxima adsorção.

Uma das primeiras equações a estabelecer relação entre a concentração e quantidade de matéria adsorvida é dada pela isoterma de Freundlich:

$$m = k c^{1/n} \quad (2.8)$$

em que m é a massa adsorvida, c é a concentração da adsorção em equilíbrio, k é a constantes de capacidade de adsorção de Freundlich e n é a intensidade do processo de adsorção.

Por ser uma das primeiras relações de concentração, a isoterma de Freundlich não comporta a descrição de processo a pressões e concentrações elevadas. Sendo assim, essa relação somente pode ser usada para concentrações ou pressões baixas. (CASTELLAN,1986)

A isoterma de Langmuir traz melhores resultados do que a de Freundlich, quando há formação de uma única camada molecular. Essa isoterma é desenvolvida assumindo que a adsorção ocorre em uma única camada e que todo o sítio tem a mesma energia adsortiva, sendo reversível e totalmente independentes podendo ser definida pela seguinte equação:

$$q_e = \frac{k_L Q_0 C_e}{1 + k_L C_e} \quad (2.9)$$

em que Q_0 é a adsorção máxima, q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio, C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio e k_L é a constante do modelo relacionada à energia livre de adsorção.

Um parâmetro essencial para explicar a isoterma de Langmuir é o fator de separação (RL), definido pela equação 2.10, em que k_L é a constante de Langmuir e C_i é a concentração do metal em solução (mg L⁻¹) (PINTO; SILVA; SARAIVA, 2012), que possibilita avaliar a forma da isoterma em irreversível (RL = 0); favorável (0 < RL < 1); linear (RL = 1) e desfavorável (RL > 1).

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_i} \quad (2.10)$$

Apesar de alguns autores se oporem ao uso da isoterma de Langmuir para a adsorção devido a suas limitações, causadas pela heterogeneidade da superfície (SCHERRER, 2002), Niesdersberg (2012) afirma que as equações de Langmuir se ajustam aos dados experimentais iniciais, e por isso podem ser adotadas

O modelo de isoterma BET (Brunauer, Emmet, Teller) veio de forma a agregar o modelo de Langmuir, por ser capaz de dar informações quando a adsorção ocorre em múltiplas camadas, em superfícies solidas (NIEDERSBERG, 2012). O modelo propôs a teoria assumindo o mesmo mecanismo de adsorção da teoria de Langmuir, considerando hipóteses simplificadas, onde uma camada tem capacidade produzir sítios de adsorção, gerando deposição de uma camada sobre a outra (ALLEN 1997).

O modelo é baseado na obtenção de uma isoterma simples:

- Homogeneidade da superfície do sólido. O modelo não considera possíveis distorções no potencial da superfície gerado por impurezas e defeitos;
- Consideram-se apenas as interações verticais entre o adsorvente e a molécula adsorvida;
- As condições de adsorção das demais camadas acima da primeira são iguais. O modelo não prevê um mecanismo de declínio do potencial atrativo gerado na superfície.
- A entalpia de adsorção é igual à entalpia de condensação.
- Quando $P = P_0$, a multicamada tem espessura infinita.

Através da isoterma de BET, é possível somar todas as quantidades adsorvidas em todas as camadas (AMGARTEN, 2006).

A teoria de BET é expressa pela equação:

$$V_A = \frac{V_m C_t P}{(P_0 - P)[1 + (C_t - 1)P/P_0]} \quad (2.11)$$

em que C_t é a constante relacionada ao o tamanho do poro, P é a pressão, P_0 é a pressão de saturação do gás, V_A é a quantidade de gás adsorvido em mL e V_m é a capacidade de adsorção na monocamada.

3 CARVÃO MAGNÉTICO

3.1 INTRODUÇÃO

Atualmente, o carvão ativado é o adsorvedor mais usado na remoção de impurezas em meio aquoso. Com a finalidade de remover o carvão ativado do meio, utilizando campo magnético, foi sintetizado carvão impregnado de ferrita de manganês. Para tal sintetização optou-se pelo método de síntese de combustão em solução (SCS).

3.2 CARVÃO ATIVADO

O carvão vegetal é proveniente da carbonização de rejeitos orgânicos como cascas, caroços, folhas secas etc. *“O carvão ativado é provido da pirólise de materiais carbonáceos, onde substâncias de baixa massa molecular são removidas e o material resultante é submetido à ativação química ou física” (UNRUH, 2011, pag10).*

As características e propriedades dos carvões ativados estão ligadas diretamente ao seu material precursor e as condições de síntese, assim como as altas taxas de adsorção que são devidas as suas superfícies e estrutura de poros bem definidas, que auxiliam na interação adsorvente - adsorvato. O processo de síntese do carvão consiste na carbonização do material seguido de sua ativação química ou física, tal ativação acontece para o desenvolvimento da porosidade do material utilizado. Como a eficiência desse tipo de material é boa, traz o interesse de novas metodologias para o procedimento de síntese do material (BEDIN et al., 2016).

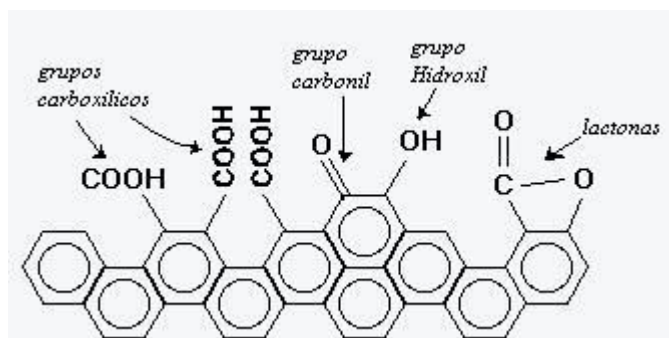
No presente trabalho, o carvão ativado será produzido por pirólise utilizando a casca de banana como matéria prima. Diversos trabalhos exploram o uso da casca de banana como matéria prima. Em trabalho recente, BUGIERECK (2013) que comprovou a eficiência do uso da casca de banana como carvão, fazendo uma comparação entre sua ativação química e física. A casca da banana compõe cerca de 40% do peso total. A banana tem um papel relevante na economia brasileira, pois é a segunda fruta mais produzida no Brasil. Deste modo, vê-se a necessidade de uma alternativa para o descarte (SEBASTIÃO, 2015).

Os carvões ativados são obtidos através de duas etapas: a carbonização do material precursor, através da queima e a ativação. A carbonização consiste no tratamento térmico do

material em atmosfera inerte, á temperatura superior a 200 °C. Esta etapa de preparação do material removendo componentes voláteis e gases leves (CO, H₂, CO₂ e CH₄), produzindo uma estrutura porosa primaria que auxilia sua ativação posterior.

Durante a pirólise do precursor, os bipolímeros do material se decompõem, perdendo constituintes como: nitrogênio, oxigênio e hidrogênio, os quais escapam como produtos voláteis. Ainda acontece a perda de moléculas orgânicas de diferentes tamanhos de cadeia (álcoois, ácidos, cetonas, etc.). Após a queima, o material decorrente é essencialmente microporoso, porém esses poros podem ser preenchidos ou bloqueados parcialmente pelos produtos de decomposição deixando o carvão ineficiente. Dessa maneira, se torna necessária a ativação do mesmo que pode ser por processos químicos ou físicos. Após a etapa de carbonização, os processos de ativação visam à obtenção de um carvão microporoso, pela retirada de componentes orgânicos como o alcatrão, creosoto e náftas, além de outros resíduos que possam obstruir os poros. Estas técnicas levam à formação de sítios com intensificada capacidade adsortiva (NIEDERBERG,2012).

Para melhor entender a funcionalidade do adsorvente, é necessário compreender sua estrutura química e como isso interfere na afinidade com o adsorvato. O carvão ativado se constitui por base gráfrica, com estrutura constituída de camadas hexagonais paralelas formadas de carbono tetraédrico e interligadas por átomos de carbono posicionados nos vértices tetraédricos. Em seus vértices, podem-se acomodar diversos elementos ou até grupos funcionais orgânicos (UFSJ, 2008). A FIG 2.6 mostra as possíveis representações do carvão ativado.



Fonte: http://www.ufsj.edu.br/dcnat/carvao_ativo.php

FIG 3.1 Representação de possíveis grupos funcionais orgânicos na superfície do carvão ativado.

Um dos principais elementos que o carvão agrupa é o oxigênio, pois este se liga formando diferentes grupos funcionais que ficam na superfície do carvão como: carbonila, carboxila, hidroxila e enóis. Tais grupos influenciam as propriedades de adsorção da matéria.

Essa estrutura porosa apresenta uma pequena presença de heteroátomos ligados aos átomos de carbono, é caracterizada por sua grande área superficial e alta densidade de poros, e é capaz de adsorver moléculas presentes tanto na fase sólida quanto líquida.

3.3 ATIVAÇÃO FÍSICA DO CARVÃO

O processo de ativação física se dá com gases oxidantes acima de 800 °C ou dióxido de carbono resultando na formação de uma estrutura porosa e aumento de sua área superficial. A ativação se deve ao fluxo de gás oxidante, vapor de água, CO₂ ou ar atmosférico combinados ou usados individualmente (NIEDERBERG, 2012).

3.4 ATIVAÇÃO QUÍMICA DO CARVÃO

O processo de ativação química ocorre na temperatura máxima de 750°C com a impregnação do carvão com um agente ativador. Tais ativadores desidratam e influenciam na decomposição, inibindo a formação de betuminosos no interior dos poros.

A ativação química gera menor custo energético, maior rendimento e porosidade. Como vários agentes químicos são utilizados, após a ativação do carvão, é necessária a lavagem para remover o agente utilizado. Os agentes químicos mais utilizados são: ZnCl₂ (cloreto de zinco), H₃PO₄ (ácido fosfórico), KOH (Hidróxido de potássio), K₂CO₃ (Carbonato de potássio), NaOH (hidróxido de sódio) e o H₂SO₄ (ácido sulfúrico).

A classificação de poros é determinada pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) conforme TAB 3.1

TAB. 3.1 Classificação de poros conforme a IUPAC

<i>Tipo de Poro</i>	<i>Diâmetro</i>
Macroporos	$\Phi > 50 \text{ nm}$
Mesoporos	$2 < \Phi < 50 \text{ nm}$
Microporos	$\Phi < 2 \text{ nm}$

Os macroporos agem como transportadores de moléculas, os mesoporos como adsorvedores de moléculas grandes e os microporos como adsorvedores de moléculas pequenas.

O adsorvente, por ser apolar, tende a ser hidrofóbico e organofílico. O carvão possui

estrutura com micro cristais de grafite aglomerados de forma aleatória, permitindo assim formação de espaços entre eles, estes denominados micrósporos (SCHNEIDER, 2008).

O carvão ativado pode ser encontrado comercialmente em pó (CAP) ou sob forma granular (CAG). O CAP é mais utilizado para tratamento de água e efluentes. O CAG apresenta-se na forma de grânulos ou peletizados. Os agentes utilizados como ligantes são alcatrão e gotas esféricas de betume (SUZUKI, 1990).

3.5 FERRITA DE MANGANÊS

As ferritas apresentam estrutura cristalina do tipo espinélio e suas características são afetadas pelas posições dos íons metálicos nas posições tetraédricas e octaédricas.

As ferritas são caracterizadas por sua estrutura química



em que M^{2+} é um metal divalente. Na FIG 3.10 é possível verificar a ocupação do oxigênio nos vértices e centros das faces; e de íons metálicos nos interstícios.

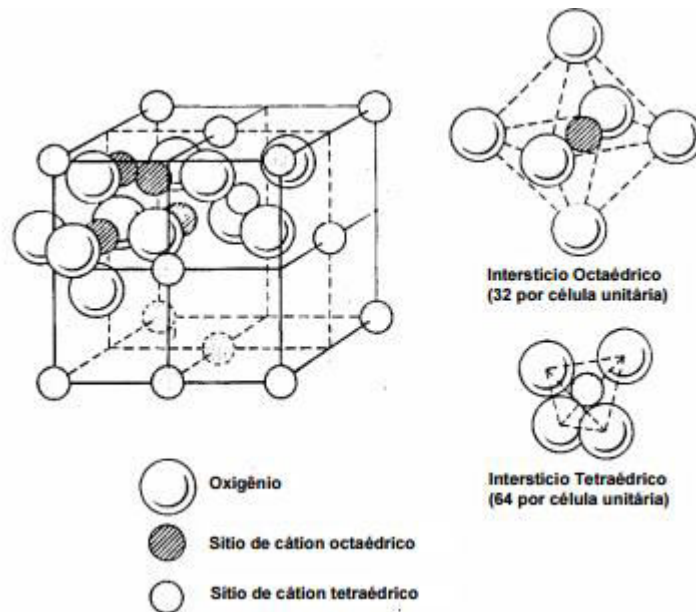


FIG 3.2 Representação da estrutura do tipo espinélio

As ferritas podem ser classificadas como normais, invertidas e mistas, como mostra a TAB.3.2.

TAB.3.2 Tipos de Ferritas

$[M^{2+}]_A [Fe^{3+}]_B O^{2-}_4$	Normal
$[Fe^{3+}]_A [M^{2+}Fe^{3+}]_B O^{2-}_4$	Invertida
$[M^{2+}_{1-x}Fe^{3+}_x]_A [M^{2+}_xFe^{3+}_{2-x}]_B O^{2-}_4$	Mista

No espinélio normal, os íons metálicos M^{2+} ocupam os sítios A e os íons metálicos Fe^{3+} ocupam os sítios B. No espinélio inverso, metade dos íons de Fe^{3+} ocupam os sítios A e metade ocupam os sítios B, enquanto os íons metálicos M^{2+} ocupam apenas sítios B. No espinélio parcialmente inverso, os íons metálicos M^{2+} e Fe^{3+} , ocupam sítios A e B (CARVALHO,2012).

No presente trabalho, optou-se por sintetizar nanopartículas de $MnFe_2O_4$ pelo método de combustão, um processo relativamente simples que permite obter partículas nanométricas com elevada área superficial e alto grau de pureza (SANTOS. et.al,2011).

Neste trabalho, será utilizada a técnica de combustão para a $MnFe_2O_4$, aproveitando o processo de queima para a formação do carvão ativado.

3.6 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

Os materiais podem ser classificados conforme suas propriedades magnéticas. Tais propriedades dependem das interações de troca de spins. A classificação da propriedade magnética depende exclusivamente dos momentos angulares de spin e orbital. (CARVALHO, 2012). São classificadas como:

Diamagnéticos: materiais não magnéticos que apresentam uma forma fraca de magnetismo quando submetidos a um campo magnético externo.

Paramagnéticos: São materiais que na ausência de um campo externo possui orientação magnética aleatória, somente apresentando magnetização quando é aplicado um campo externo alinhando seus spins paralelamente.

Ferromagnéticos: materiais que possuem campo magnético intrínseco, mesmo sem aplicação de um campo magnético externo, como se possuíssem uma memória magnética devido ao não cancelamento dos spins eletrônicos (MELO, 2014).

Além das mais usuais propriedades magnéticas pode-se citar também o superparamagnetismo.

Carvalho (2012) define o superparamagnetismo como semelhante ao paramagnetismo diferindo somente na dimensão da partícula. Materiais superparamagnéticos possuem dimensões menores que 100 nm.

4 CORANTES

4.1 INTRODUÇÃO

A anilina púrpura ou malva, produzida por Perkin em 1856, é conhecida como primeiro corante sintético e possui estrutura similar à dos corantes naturais. Este corante, o primeiro capaz de tingir seda em um processo simples e rápido, trouxe diversas vantagens como resistência à descoloração, exposição à luz, água e muitos produtos químicos. A maioria dos corantes foi descoberta no decorrer dos anos 1800. A síntese desse corante marcou a indústria têxtil, que na época dependia de corantes de fontes naturais. Os corantes apresentam estruturas moleculares complexas que chegam a envolver em seu processo de síntese até 5000 reações intermediárias. Os corantes apresentam um grupo cromóforo e grupos auxiliares que garantem a afinidade com fibra (HUNGER, 2003).

A maioria dos corantes tem origem sintética e estrutura aromática complexa. Eles podem ser classificados através da sua estrutura química (antraquinona, azo, etc.), interação corante-fibra (corantes reativos, diretos, azóicos, ácidos, a cuba, de enxofre, dispersos, dispersivos e pré-metalizados) ou como aniônicos, catiônicos e não-iônicos (SILVA, 2005).

O crescimento da indústria de corantes está ligado ao crescimento da indústria têxtil. Sendo as principais fibras para produção algodão e poliéster, as indústrias de corante focam sua produção para atender a essas duas fibras. (HUNGER, 2003).

4.2 CLASSIFICAÇÃO DOS CORANTES

Corantes são comercializados na forma de pó, pasta ou líquido com um grupo de substratos como: borrachas, cosméticos, papéis, plásticos, couros e têxteis, entre outros (ALVES, 2013).

Os corantes podem ser classificados de acordo com a estrutura química ou método de aplicação.

A TAB 4.1, a seguir, mostra a classificação dos principais corantes

TAB.4.1 Classificação dos corantes.

Classificação	Substratos	Classes químicas
Ácido	Nylon, madeira, lã, seda, couro,	Azo,antraquinona, triarilmetano, azina, xanteno
Azóico (componentes e composição)	Algodão, seda,e poliéster	Azo, antraquinona e ftalocianina.
Básico	Papel, poliéster, couro, lã, madeira e tintas.	Cianina, difenilmetano, triarilmetano, , azóico, tiazol, tiazina, quinolina, azo, azina, acridina, oxazina, e antraquinona.
Direto	algodão, seda, papel, couro, nylon.	Azo, ftalocianina, estilbeno, antraquinona, tiazol e oxazina.
Disperso	Poliéster acrílico fibras artificiais e plásticos	Azo, antraquinona, estirilo, nitro, nitroso e benzofuranona.
Branqueador fluorescente	Sabões, detergentes,	Estilbenos, pirazóis, cumarina, tiazol e naftalimidias.
Alimentos, Medicamentos e Cosméticos.	Alimentos, drogas e Cosméticos	Azo, antraquinona, carotenóide e triarilmetano
Mordente	Lã, couro, fibras naturais e sintéticas	Oxazina, tiazina, azo, triarilmetano, aminocetona, nitroso, nitro, xanteno
Reativo	fibras naturais e sintéticas	Azo, antraquinona, ftalocianina, formazano, oxazina e estilbeno
Solvente	Plásticos, gasolina, vernizes, gorduras, cosméticos e ceras	Azo, trifenilmetano, antraquinona, indomina e indofenol, azina, xanteno, ftalocianina
Enxofre	Fibras naturais	Estruturas indeterminadas
VAT / Cuba	Fibras naturais e fibras sintéticas	Antraquinonae ftalocianina

Fonte: (HUNGER,2003, ABIQUIM,2012)

Na TAB 4.1 é possível observar que grande parte dos corantes tem aplicação no setor têxtil, confirmando seu papel no setor.

4.3 DIFERENTES INTERAÇÕES DOS CORANTES

As interações que ocorrem entre a fibra e a molécula do corante podem ser de vários tipos: Van der Waals, de hidrogênio, iônica e covalente (GUARATINI,1999).

Interação de Van der Waals: Esta interação intermolecular também conhecida por dipolo induzido, é a interação mais fraca de todas e ocorre em moléculas apolares. O tingimento ocorre quando há aproximação máxima entre orbitais p.. ,As moléculas do corante se firmam fortemente a fibra por um processo de afinidade, não ocorrendo uma ligação propriamente dita,como exemplo desse tipo de interação pode-se citar : tintura de lã poliéster (GUARATINI,1999; ALVES 2013).

Interação de hidrogênio: As fibras e os corantes possuem grupos que em sua constituição são formados por oxigênio, nitrogênio ou enxofre altamente polares.

Os grupos que possuem OH em sua formação são capazes de fazer ligações de hidrogênio, que é a mais forte das interações; já os grupos fenólicos atuam nos corantes como auxocromos (responsáveis pela absorção nesta região na estrutura molecular), além de fornecer sítios para ligações de hidrogênio.

A interação de hidrogênio vem da ligação entre átomos de hidrogênio covalentemente ligados no corante e de elétrons livres de átomos doadores em centros presentes na fibra.

A ligação de hidrogênio é indicada por fórmulas por uma linha tracejada, como demonstra a FIG 4.1.

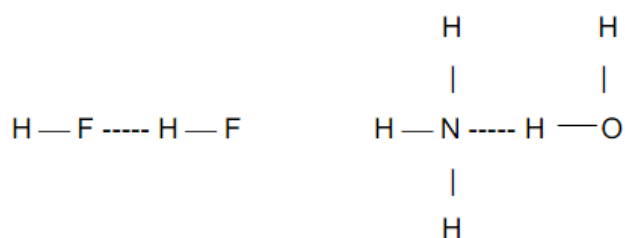


FIG. 4.1 Representação das ligações de hidrogênio.

Dessa maneira, corantes que tem os grupos OH, ou NH₂ podem formar ligações com fibras que tem o grupo CO.

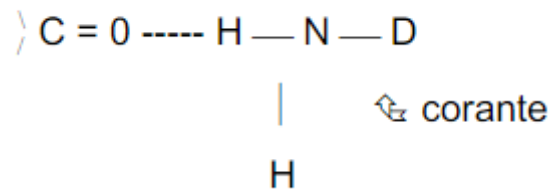


FIG 4.2 Representação da ligação fibra corante

Exemplos característicos deste tipo de interação é encontrada: tintura lã, seda e fibras sintéticas (como acetato de celulose) (ALVES,2013; GUARATINI,1999).

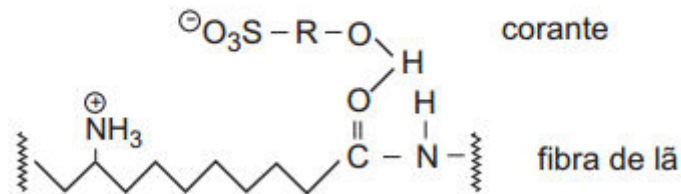


FIG 4.3 Representação da interação de hidrogênio entre corante e grupos carboxilas.

Interação iônica: Resumidamente a ligação iônica é a atração entre duas cargas de átomos (positiva e negativa) causando a transferência de elétrons. No caso da interação fibras e corante, a interação ocorre mutuamente entre o centro da carga positiva (grupo amina), que se atraem aos carboxilatos presentes na fibra, e a carga iônica do corante. Como a ligação iônica é facilmente quebrada, ela precisa ser suplementada por outras forças de atração entre a fibra e o corante. Tais forças atuam somente em pequena faixa e possuem faixas relativamente longas responsáveis pela atração primária. Exemplo desse tipo de interação: tintura da lã, seda e poliamida.

Interação covalente: É resultado do compartilhamento de elétrons formando uma ligação permanente. A interação fibra-corante ocorre através de uma ligação covalente. A ligação covalente é a mais forte das ligações. A ligação ocorre entre a molécula do corante que contenha o grupo reativo, eletrofílico e resíduos nucleofílicos da fibra ex: tintura de fibra de algodão.

Em cada grupo de corantes há uma característica predominante. Os principais grupos são descritos a seguir:

Básico ou catiônico: É solúvel em água e utilizado para colorir papel e fibras acrílicas. As ligações iônicas são formadas entre cátion do corante e os sítios aniônicos da fibra. Como exemplo de corante básico pode-se citar o verde de malaquita. Entretanto alguns apresentam atividade biológicas; dessa maneira, na medicina, eles podem ser usados como antissépticos (GUARATINI,1999).

Ácido: Corante solúvel em água, também conhecido como aniônico é utilizado em nylon, seda, couro, lã, além de acrílicos modificados. Um exemplo comum é o corante ácido violeta (SILVA,2012).

Reativo: Esse corante possui grupos reativos que formam ligações covalentes com as fibras, seu uso é comum em algodão, lã e celulose. Utilizado em indústrias de tecidos, é possível obter uma coloração com brilho excepcional, estável e sólido. Um exemplo é o corante violeta brilhante (SILVA,2012).

Direto ou substantivo: São corantes econômicos e de fácil aplicação, são aplicados diretamente a fibra sem necessidade de tratamentos preliminares. Eles são caracterizados por sua perda menor durante a aplicação, com menor teor no efluente. Esta interação acontece através de interação de Van Der Waals, e são direcionados para tingir fibras celulósicas, tecidos de algodão 100% e jeans, lã e seda. Exemplo: corante vermelho do congo (ALVES, 2013).

Solvente: Esses corantes são insolúveis em água, são usados para coloração de plásticos, óleos e ceras, tem sua estrutura predominantemente azo, e antraquinona. Como não há solubilidade em água eles requerem solventes orgânicos, como subprodutos de petróleo (KULKARNI et. al, 1985).

Dispersos ou não iônicos: São insolúveis em água e aplicados em fibras por meio de suspensão. Sua utilização é predominante em acetato, poliéster e náilon, entre outros, sua interação fibra corante ocorre através de dispersões aquosas em altas temperaturas e pressão. Exemplo: vermelho de Ionamina KA (ALVES, 2013).

Corantes Vat: Conhecidos como cuba, esses corantes são insolúveis em água e não são capazes de colorir as fibras diretamente. Dessa maneira, há necessidade de realizar uma redução em meio alcalino para sua forma leuco (forma solúvel) solubilizando-os, dessa maneira capacitando a coloração das fibras. São caracterizados por cores sólidas, alta resistência à luz as intempéries e lavagens (ALVES, 2013).

Sulfurosos: A característica principal desses corantes é a presença de enxofre. São insolúveis em água, sendo necessário tratamento com sulfeto de sódio antes da aplicação. São amplamente utilizadas nas indústrias têxteis, de papel, borracha, plástico, couro e cosméticos, entre outras. Exemplo: BN preto 200% (ALVES, 2013).

A contaminação da água devido ao despejo de corantes, mesmo em baixa concentração, ocasiona diversos problemas significativos no ambiente aquático (ALVES, 2013). Dessa maneira, foi escolhido o corante azul de metileno para estudos de adsorção em meio aquoso

O azul de metileno é um corante catiônico que possui diversas aplicações, do tingimento de algodão até as tinturas temporárias para cabelos. Devido à sua forte adsorção em sólidos, serve como composto modelo para a remoção de corantes e de contaminantes orgânicos a partir de soluções aquosas (LIU, 2012).

4.4 O CORANTE AZUL DE METILENO

No presente trabalho foi utilizado o corante azul de metileno básico 9 trihidratado, que possui fórmula molecular $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$. É um corante orgânico heteroaromático com massa molecular de $373,90 \text{ g mol}^{-1}$

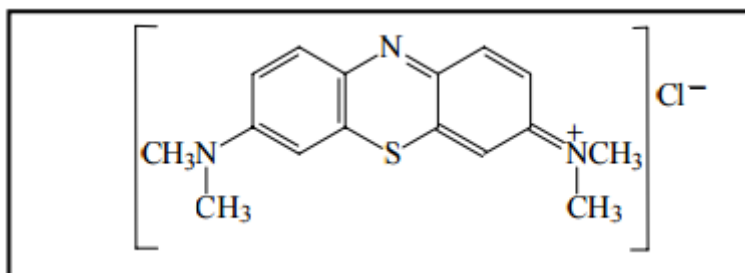


FIG 4.4 Fórmula estrutural do Azul de Metileno

O corante azul de metileno é um corante catiônico, inodoro, solúvel em água. É usado como um corante bacteriológico e como indicador. Existe na forma de um monômero em soluções aquosas. As espécies dissociadas em azul de metileno têm sua carga superficial e equilíbrio ácido-base influenciados quando em contato com o mesmo em meio aquoso. Quando em meio aquoso, ele se adsorve em superfícies eletricamente carregadas devido à carga adquirida.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 INTRODUÇÃO

Amostras de carvão magnético foram sintetizadas usando o método de combustão. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-VIS).

5.2 PREPARAÇÃO DO COMPÓSITO PELO MÉTODO DE COMBUSTÃO

Os nitratos de ferro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) e manganês ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), com 98% de pureza na razão molar de 2:1, e a glicina ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$) com 98,5% de pureza, todos da marca Aldrich, foram dissolvidos em água destilada com adição de casca de banana seca e triturada, para obter uma solução reagente. Para a secagem da casca de banana foi usada uma estufa a 80°C por 24h.



FIG 5.1 Diagrama representando a mistura.

Para sintetizar carvão magnético, foram pesados: 33,935g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 10,884g de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 14,175g de $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ e 10,000g de casca de banana seca e triturada, utilizando a razão glicina nitrato (G/N) de 1,5 e 30 mL de água destilada, FIG 5.1. Todas as substâncias foram misturadas com um misturador magnético, garantindo maior homogeneização na síntese.

5.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A difração de raio X tem um papel importante para determinação do tamanho de cristalito e estrutura cristalina. Tal técnica consiste na caracterização microestrutural de materiais cristalinos, avaliando a estrutura cristalina do material.

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro X Pert Pro Panalitcal do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) com fonte cobre Kaplha (1,5483 Å). Para análise, foi utilizado o método de Rietveld e software High SCORE 3.0, e fichas (CIF) de ajustes disponíveis no banco de dados Inorganic Cristal Structure Database (ICSD).

5.4 ESPECTROSCOPIA NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VIS)

Certos compostos podem ser identificados por sua cor. Como exemplo, a clorofila verde, aspirina incolor entre outros. Dessa maneira, pode-se afirmar que o olho humano funciona como um espectrômetro capaz de analisar a luz refletida a partir da superfície do sólido ou líquido. A FIG 5.4, a seguir, explica que mesmo a luz solar branca, que é homogênea em cor, é composta por uma gama de comprimentos de onda de radiação ultravioleta (UV) e infravermelha (IR). As cores podem ser separadas através de um prisma que atua de forma a desviar luz em graus diferentes em função do comprimento de onda.

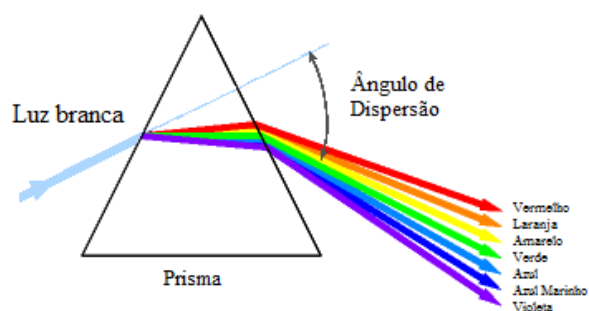


FIG 5.2 Incidência de luz branca em prisma.

A luz visível é tratada como um fenômeno de onda caracterizada por comprimento de onda ou frequência.

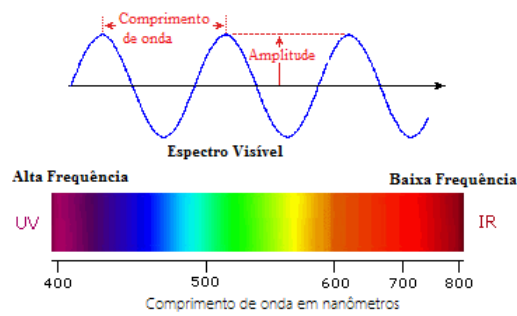


FIG 5.3 O espectro visível.

O comprimento de onda visível abrange a faixa de 400 a 800 nm, sendo o maior comprimento de onda visível vermelho e menor violeta (REUSCH,2013).

A TAB.5.1 mostra algumas faixas de comprimentos de ondas conhecidos.

TAB 5.1 Faixa de comprimento de ondas conhecidos

Cor	Comprimentos de onda
Violeta	400 – 420 nm
Azul marinho	420 - 440 nm
Azul	440 - 490 nm
Verde	490 - 570 nm
Amarelo	570 - 585 nm
Laranja	585 - 620 nm
Vermelho	620 - 780 nm

Quando a luz branca é transmitida ou refletida por uma substância colorida, uma parte dos comprimentos de onda é absorvido. Dessa maneira, a luz resultante assume a cor complementar ao comprimento de onda absorvido. Tal relação é demonstrada pela roda de cores onde as cores complementares são opostas uma a outra.

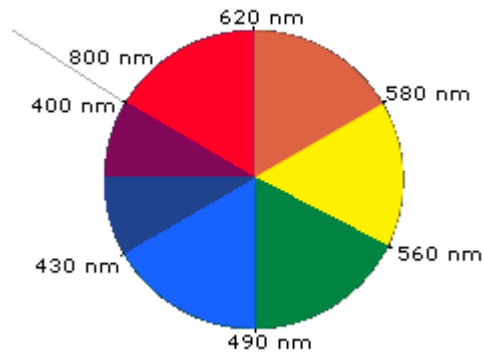


FIG 5.4 Roda de cores.

A maior parte da radiação não pode ser vista, mas pode ser detectada por instrumentos específicos. Este espectro eletromagnético varia desde comprimentos de onda muito curtos (incluindo raios gama e raios X) a comprimentos de onda muito longos (incluindo microondas e ondas de radiodifusão). É possível verificar as áreas mais importantes através da figura a seguir demonstrando a relação inversa entre o comprimento de onda e frequência.

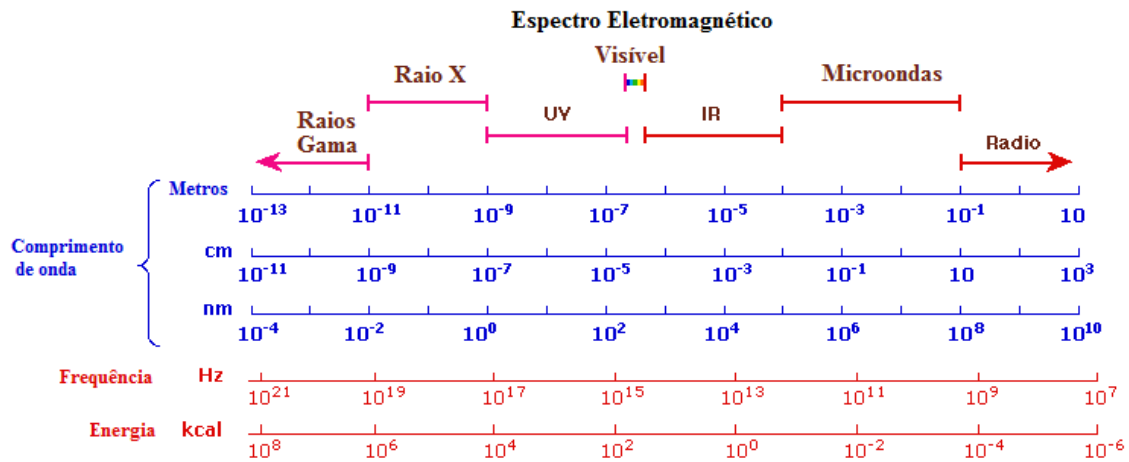


FIG 5.5 O espectro eletromagnético.

A energia associada a um determinado segmento do espectro é proporcional à sua frequência. A equação seguinte relaciona a energia transportada e a frequência de radiação.

$$\Delta E = h\nu \quad (5.1)$$

Sendo E energia, ν frequência e h Constante de Planck ($h=6,6 \cdot 10^{-27}$ erg.s).

A espectroscopia é fundamentada na lei de Lambert-Beer que consiste na medida de absorção de radiações por amostras em fase líquida, gasosa e sólida. A espectroscopia consegue medir a quantidade de luz que é absorvida pela amostra, a partir da informação da quantidade de luz que incide e a quantidade de luz transmitida, podendo-se determinar o comprimento de onda do pico de absorbância, e comparar com a curva padrão para visualizar se houve alteração na amostra (ROCHA e TEIXEIRA, 2004).

De maneira, simples pode-se determinar a absorção ou transmitância através de um feixe de luz que passa determinada amostra dessa maneira mede-se a intensidade antes e após a amostra. A lei de Beer Lambert é exemplificada pela equação

$$A = \varepsilon \cdot C_2 \cdot L \quad (5.2)$$

em que A é a absorbância, ε é o coeficiente de extinção molar, C_2 é a concentração e L é o caminho ótico.

Quanto maior a concentração (C_2) ou maior o caminho ótico (L), maior é a absorbância da amostra: por isso, geralmente o valor de L é padronizado em 1 cm.

Para que a lei de Beer seja aplicada é necessário que certos requisitos sejam preenchidos:

- As partículas presentes em solução devem absorver a luz de forma independente entre si;
- O meio absorvente deve ser uniforme sem dispersão de radiação;
- A radiação incidente deve estar colimada e deve atravessar a mesma distância durante a interação entre as partículas existentes em solução;
- A radiação deve ser monocromática,
- O fluxo da radiação incidente não pode induzir processos que impliquem a desestabilização dos átomos, moléculas ou ions.

O equipamento que permite quantificar e identificar tais substância é o espectrofotômetro na região visível (UV-VIS). Na FIG 5.6, pode-se entender o funcionamento de tal equipamento e identificar as variações ocorridas na amostra pela espectroscopia.

O espectrofotômetro atua de forma a introduzir um feixe de luz a partir de uma fonte de luz visível ou UV, que passa em um prisma ou rede de difração, onde o feixe monocromático se divide em dois feixes de mesma intensidade por um dispositivo semi espelhado. Um feixe passa através da cubeta com a amostra a ser estudada e o outro feixe de detecção por sua vez segue o caminho da cubeta idêntica com a referência (padrão) a ser usada. Dessa maneira,

mede-se a intensidade dos feixes de luz do padrão, que deve ter sofrido pouca ou nenhuma absorção de luz assim definido como I_0 e amostra I , e todos os comprimentos de onda são automaticamente verificados. A região ultravioleta UV compreende 200 a 400 nm, e a porção visível, 400 a 800nm (REUSCH,2013).

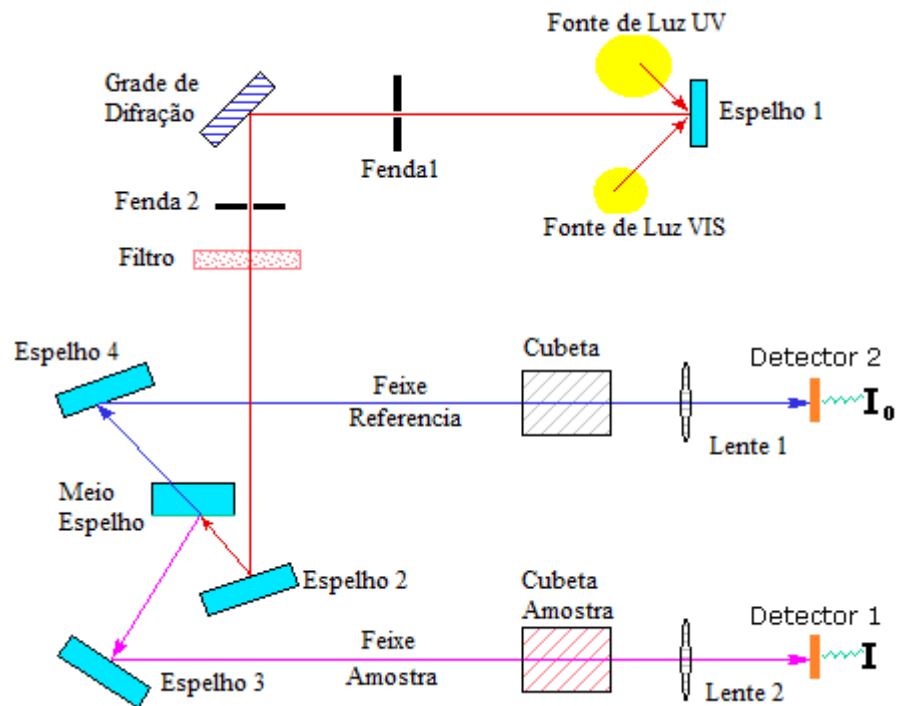


FIG 5.6 Desenho esquemático do espectrômetro UV-VIS.

Se a amostra não absorve luz de um determinado comprimento de onda, então possui classificação $I = I_0$. No entanto, se o composto da amostra absorve a luz, em seguida, sua classificação é inferior a I_0 . A absorção pode ser apresentada como transmitância ($T_1 = I / I_0$) ou absorbância ($A = \log I_0 / I$). O resultado dessa análise indicará a quantidade de material adsorvido pelo composto. As amostras foram submetidas ao equipamento espectrofotômetro ultravioleta Varian DMS-80, situado no laboratório de química do Instituto Militar de Engenharia.

5.5 VERIFICAÇÃO DE ADSORÇÃO

Foi utilizada espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-VIS) para obtenção da concentração na adsorção do carvão magnético em meio ao corante diluído em água destilada.

Foi realizada uma curva de calibração nas concentrações de azul de metileno (AM) em meio aquoso de 0,1; 0,5; 1,0; 5,0; 11,0; 15,0; 20,0 e 22,0 mgL⁻¹. A curva de calibração é mostrada na FIG 5.7.

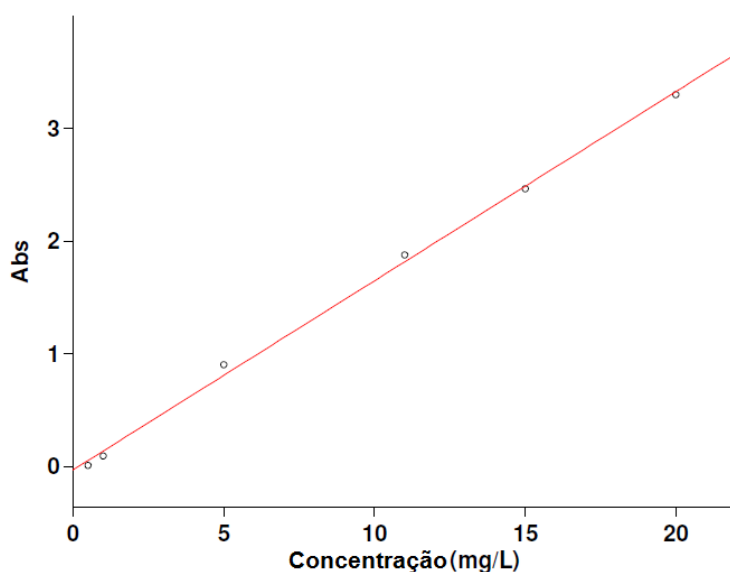


FIG.5.7 Curva de calibração para diferentes concentrações de AM.

Para verificação de adsorção, foi adaptada a metodologia de NIEDERSBERG (2012). Como forma de determinar o tamanho de grão com a maior taxa de adsorção, foi feita uma curva de calibração com azul de metileno, corante que será utilizado para marcar a adsorção.

Utilizando um granulômetro, para separar o composto em diferentes granulometrias, foram estipuladas três faixas de granulometria: menor que 0,5 mm; entre 0,5 e 1,0 mm e entre 1,0 e 1,4 mm conforme FIG.5.8.



FIG 5.8. Granulômetro com 3 faixas de granulometria

5.5.1 EFEITO DA GRANULOMETRIA DO MATERIAL ADSORVENTE

Para verificar a dependência entre a capacidade de adsorção e o tamanho de grânulo, foram separados 0,2 g de composto em cada faixa granulométrica: menor que 0,5 mm; entre 0,5 e 1,0 mm e entre 1,0 e 1,4 mm.

Em cada faixa, foi acrescentado 30 ml de azul de metileno na concentração 10mgL^{-1} . As misturas foram mantidas em agitação durante o tempo de 10 minutos em uma incubadora Shaker MA 420 - Marcon, com velocidade de 50 rpm, e temperatura de 30 °C. O procedimento foi realizado em triplicata. A seguir, as amostras foram filtradas, centrifugadas e novamente filtradas, sendo determinadas as concentrações de azul de metileno a partir das absorbâncias em 660 nm.

Para todas as análises de UV-VIS, calculou-se o percentual do total adsorvido em relação à concentração inicial de azul de metileno de acordo com a Eq 5.3:

$$\%adsorvida = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad (5.3)$$

onde: C_i é a concentração inicial da solução do corante (mg L^{-1}), C_e é a concentração no equilíbrio do corante (mg L^{-1}).

5.5.2 EFEITO DO TEMPO NA QUANTIDADE ADSORVIDA

Para a verificação da quantidade adsorvida em função do tempo, foram utilizadas amostras de 0,2g de carvão magnético em 30 mL de solução de azul de metileno, na concentração de 10mg L^{-1} , expostas a intervalos de tempo de 5 min, 10 min, 30 min, 1 hora, 5 horas e 24 horas. A granulometria do carvão magnético usada, foi a mais eficiente, verificada no experimento anterior.

O método foi realizado em triplicata em uma incubadora Shaker MA 420 - Marcon, com velocidade de 50 rpm, e temperatura de 30 °C. As amostras foram filtradas, centrifugadas e novamente filtradas, sendo depois determinadas as concentrações de AM a partir das absorbâncias em 660 nm em um equipamento Spectrophotometer V-1200.

5.5.3 EFEITO DA MASSA DE CARVÃO MAGNÉTICO NA ADSORÇÃO DE AM

Para verificar a influência da massa de carvão magnético na quantidade adsorvida em função da adsorção de azul de metileno, foi colocado o mesmo carvão magnético, durante o intervalo de tempo de 10 minutos de agitação na quantidade de 0,2g e 0,4g em 30mL de AM a 10 mgL^{-1} de concentração. O método foi realizado em triplicata em uma Incubadora Shaker MA 420 - Marcon, com velocidade de 50 rpm, e temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$. onde as amostras foram filtradas, centrifugadas e novamente filtradas, sendo depois determinadas as concentrações de AM resultante a partir das absorvâncias em 660 nm em um equipamento Spectrophotometer V-1200.

5.5.4 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO ADSORBATO

Através desse método foi analisada a influência da concentração de AM pelo compósito. A análise foi feita utilizando soluções 2,0; 5,0; 10,0; 15,0 e 20,0 mg L^{-1} de azul de metileno. 30mL de cada amostra foram deixadas em contato com o compósito durante um intervalo de 24h, sob agitação em uma Incubadora Shaker MA 420 – Marcon, com velocidade de 50 rpm a temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Para determinar o comportamento do material utilizou-se duas massas distintas do material 0,03g e 0,2g. Após a agitação as amostras foram filtradas, centrifugadas e novamente filtradas. Após, as concentrações são determinadas em um equipamento Spectrophotometer V-1200.

Nessa etapa do processo, calcula-se os parâmetros da isoterma de adsorção. Para obtenção do gráfico de isoterma os valores de C_e e Q_e são dados pela Eq. 2.9, em que C_e é a concentração final em mg/L e Q_e é a razão de C_e por massa dada pela Eq.5.4:

$$Q_e = \frac{(C_i - C_e) \times V}{m} \quad (5.4)$$

Onde:

V- volume em (L)

m- a massa (mg).

5.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Os microscópios óticos convencionais têm seu limite máximo de resolução estabelecido pelo efeito da difração e comprimento de onda, sendo limitados a 2000 vezes o tamanho do material. Para ultrapassar essa barreira o microscópio eletrônico de varredura (MEV) dispõe de um feixe de elétrons permitindo que haja aumento da resolução.

Como resultado agora existem aparelhos que permitem aumentos de 300.000 vezes ou mais, para a maior parte de materiais sólidos. O MEV fornece uma informação rápida e pode ser usado nas diferentes áreas como biologia, odontologia, farmácia, engenharia, química, metalurgia, física, medicina e geologia.

As principais características de utilização são: obtenção de amostras com valores da ordem de 2 a 5 nanômetros além da aparência tridimensional da imagem e exame da profundidade.

As amostras foram submetidas à análise no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV-FEG), localizado no Laboratório de Microscopia do IME com aparelho de microanálise EDS de marca Noran acoplado.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo serão apresentados resultados que comprovam a eficiência do carvão magnético na adsorção de azul de metileno.

6.2 DIFRATOGRAMA DE RAIOS X

A FIG 6.1 apresenta o difratograma de raios X do carvão magnético, A linha vermelha representa a curva experimental e a linha azul, a teórica, obtida pelo método de Rietveld. Para análise do material foi utilizada ficha COD 96-101-0132.

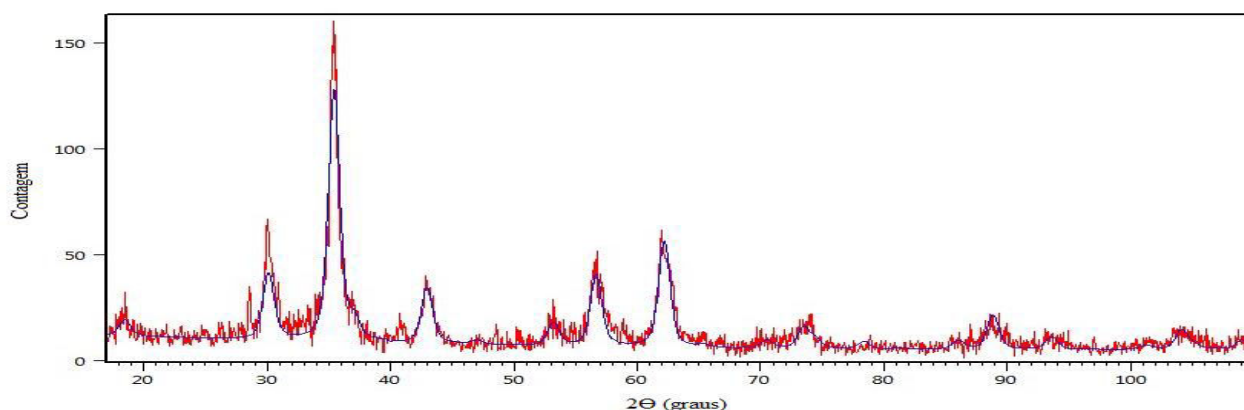


FIG.6.1 Difratograma de raios X do composto magnético

O difratograma revela a existência de 100 % da fase ferrita sem observar a existência de algum outro tipo de óxido envolvendo ions de Fe e Mn a fase. A fase ferrita apresentou um tamanho médio de cristalito de 7 nm, parâmetro de rede de 8,486 Å, massa específica de 5,01 g/cm³ e um “good of fitness” (GOF) adequado, 1,055.

No difratograma, é possível observar os picos característicos de ferrita, como os três picos que aparecem entre 30° e 45°, correspondentes às famílias de planos [220], [311] e [400] de uma estrutura do tipo espinélio.

A fase carvão é confirmada, através de comparação aos resultados obtidos por Zhang et.al

(2015) onde os picos referentes ao carvão coincidem.

6.3 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VIS)

A análise UV-VIS permite a observação da remoção de azul de metileno pelo compósito. Tal análise foi realizada para diferentes granulometrias, tempos, massas e concentrações.

6.3.1 GRANULOMETRIA

Neste ensaio, foi estudada a influência da granulometria do material adsorvente na eficiência de remoção do corante azul de metileno.

A TAB 6.1 apresenta a concentração final fornecida pelo equipamento UV-VIS, sendo que o percentual do total adsorvido foi estimado em relação à concentração inicial de azul de metileno, de acordo com a equação 5.3.

TAB 6.1 Teste de adsorção do corante azul de metileno pelo compósito magnético em três granulometrias distintas, com concentração inicial de 10,000 mg/L.

<i>Granulometria</i>	<i>Concentração Final de AM</i>	<i>Média concentração Final (mg/L)</i>	<i>Total adsorvido de AM (%)</i>	<i>Média Total adsorvido de</i>
<0,5	1,122	1,133	88,78	88,67
	1,165		88,35	
	1,112		88,88	
0,5-1,0	1,310	1,360	86,90	86,40
	1,138		88,62	
	1,632		83,68	
1,0-1,4	1,591	1,630	84,09	83,70
	1,600		84,00	
	1,699		83,01	

É possível verificar, na TAB 6.1, que as adsorções médias do corante se mantiveram acima de 80% em todas as granulometrias. Tal resultado indica grande eficiência para uso comercial. Também foi possível estimar um comportamento padrão do compósito, indicando

maior adsorção quanto menor a granulometria, pois maior é a área superficial do adsorvente. Devido a isto, adotou-se para as demais análises granulometria menor que 0,5.

6.3.2 TEMPO

Na TAB 6.2, pode-se verificar o efeito do tempo na adsorção de AM utilizando 0,2g para massa do adsorvente com aglomerados menores que 0,5. A concentração de AM é dada pelo equipamento UV-VIS, e o percentual do total adsorvido, estimado em relação à concentração inicial de 10,000mg/L de AM.

TAB 6.2 Teste de adsorção do corante azul de metileno pelo compósito magnético por período de tempo distinto.

Tempo (min)	Concentração de AM (mg/L)	Média concentração de AM (mg/L)	Total adsorvido de AM (%)	Média de total adsorvida (%)
5	2,135	2,341	78,65	76,50
	2,231		77,69	
	2,657		73,43	
10	1,208	1,200	87,92	88,00
	1,290		87,10	
	1,102		88,98	
15	2,058	2,230	79,42	77,70
	2,624		73,76	
	2,007		79,93	
30	1,996	1,968	80,04	80,32
	1,898		81,02	
	2,011		79,89	
60	1,928	2,039	80,72	79,61
	2,081		79,19	
	2,109		78,91	
300	1,667	1,825	83,33	81,75
	1,833		81,67	
	1,974		80,26	
1440	1,330	1,321	86,70	86,79
	1,346		86,54	
	1,287		87,13	

Na FIG 6.4, é possível observar que a máxima adsorção ocorreu nos primeiros 10 minutos, nas três réplicas. Também foi observado que a variação na adsorção média entre 10 e 60 minutos foi de 11%, como mostra a FIG 6.5.

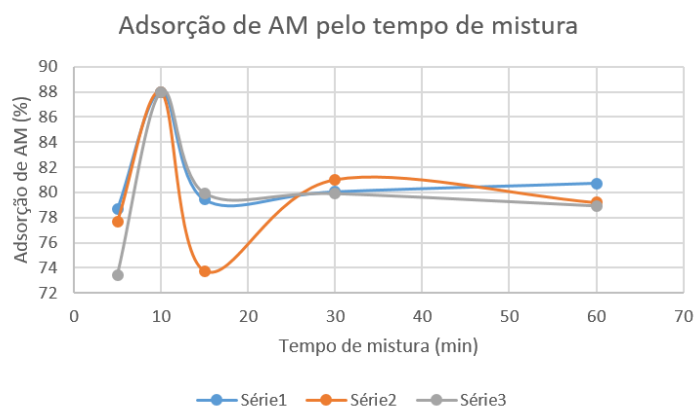


FIG 6.2 Adsorção de AM em função do tempo de mistura.

A elevada taxa de adsorção do AM, nos primeiros instantes, é justificada pela presença de grupos funcionais ácidos que se encontram na superfície do material adsorvente, e que possuem afinidade com as moléculas do AM. Possivelmente, a adsorção do AM ocorreu na superfície, por difusão, para dentro dos poros do carvão, de modo mais lento.

Esperava-se gradativo aumento na adsorção do AM com o carvão magnético ao longo do tempo de mistura, quando comparado à mesma análise realizada por NIEDERSBERG (2012). Contudo, observou-se que, a partir de 10 minutos, houve um decréscimo na adsorção que após 15 minutos, volta a subir. Dessa maneira, pode-se concluir que 10 min é um tempo ideal para adsorção. Outra conclusão foi que ao longo do tempo, a adsorção cresce, indicando que não houve saturação até 1440 minutos, TAB 6.2.

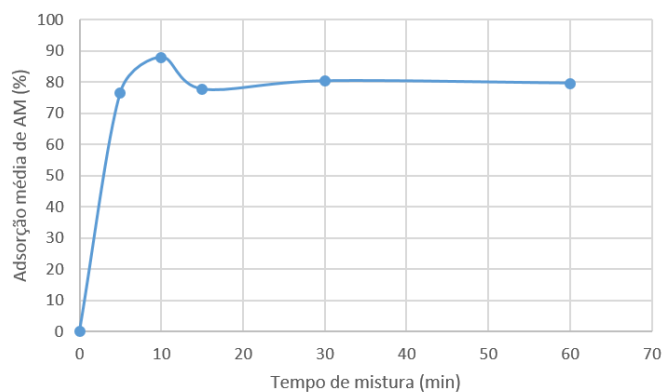


FIG 6.3 Média adsorção de AM pelo tempo de mistura.

6.3.3 MASSA

Para a verificação da influência da massa, utilizaram-se 0,2g e 0,4g de carvão magnético para 10,000 mg/L de azul de metileno por 10 minutos, TAB.6.3.A concentração final é dada pelo equipamento UV-VIS, e o percentual adsorvido foi estimado através da razão entre a concentração inicial de azul de metileno 10,000 mg/L pela concentração final dado obtido pelo equipamento. Adsorção se manteve acima de 85%, indicando maior eficiência quando a quantidade de massa aumenta.

TAB.6.3 Influência da massa na adsorção

<i>Massa (g)</i>	<i>Concentração final de AM (mg/L)</i>	<i>Média de Concentração final de AM (mg/L)</i>	<i>Total adsorvida (%)</i>	<i>Média Total adsorvida (%)</i>
0,2	1,411	1,233	85,89	87,67
	1,167		88,33	
	1,121		88,79	
0,4	1,112	1,133	88,88	88,67
	1,066		89,34	
	1,221		87,79	

Tal fato deve-se ao maior contato com o compósito e conseqüentemente o maior número de poros para adsorção.

6.3.4 CONCENTRAÇÃO

Para análise de concentração, foram submetidos 0,03 g e 0,2 g de carvão magnético por 24h á diferentes concentrações de azul de metileno (AM).

Nessa etapa do processo, se obtém a isoterma de adsorção, que relaciona a quantidade adsorvida de AM por massa do carvão (Q_{eq}) e as concentrações restantes de AM (C_{eq}) nas soluções aquosas.

TAB.6.4 Influência da concentração de azul de metileno por 0,03g .

<i>Concentração inicial de AM (mg/L)</i>	<i>Concentração no equilíbrio (C_e) (mg/L)</i>	<i>Média de concentração final (mg/L)</i>	<i>Quantidade máxima adsorvida Q_e (mg/g)</i>	<i>Total adsorvido (%)</i>	<i>Média total adsorvida (%)</i>
2,0	0,613	0,541	20,43	69,35	72,95
	0,441		14,70	77,95	
	0,569		18,97	71,55	
5,0	0,826	0,721	27,53	83,48	85,59
	0,708		23,60	85,84	
	0,628		20,93	87,44	
10,0	0,936	0,927	31,20	90,64	90,73
	0,875		29,17	91,25	
	0,970		32,33	90,30	
15,0	1,337	1,353	44,57	91,09	90,98
	1,477		49,23	90,15	
	1,245		41,50	91,70	
20,0	1,561	1,419	52,03	92,20	92,90
	1,440		48,00	92,80	
	1,257		41,90	93,72	

Tab.6.5 Influência da concentração de azul de metileno por 0,2g.

<i>Concentração inicial de AM (mg/L)</i>	<i>Concentração final de AM no equilíbrio (C_e) (mg/L)</i>	<i>Média de concentração final (mg/L)</i>	<i>Quantidade máxima adsorvida Q_e (mg/g)</i>	<i>Total adsorvido (%)</i>	<i>Média total adsorvida (%)</i>
2,0	1,013	1,240	5,065	49,35	37,98
	1,225		6,125	38,75	
	1,483		7,415	25,85	
5,0	1,101	0,994	5,505	77,98	80,11
	1,114		5,570	77,72	
	0,768		3,840	84,64	
10,0	1,090	1,107	5,450	89,1	88,93
	1,194		5,970	88,06	
	1,037		5,185	89,63	
15,0	1,898	1,682	9,490	87,35	88,79
	1,549		7,745	89,67	
	1,598		7,990	89,35	
20,0	1,452	1,537	7,260	92,74	92,31
	1,371		6,855	93,14	
	1,789		8,945	91,06	

Com os dados da TAB 6.4 e 6.5 é possível determinar as isotermas para esse compósito conforme FIG 6.4.

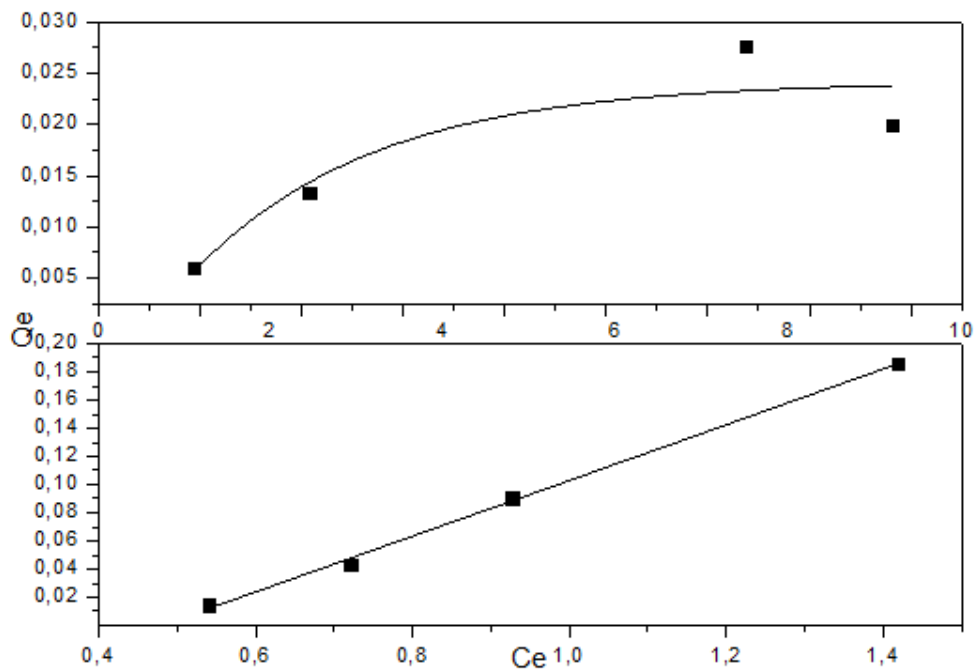


FIG 6.4 Isotermas de adsorção.

As isotermas mostradas na FIG 6.4 podem ser classificadas como do tipo I ou II, conforme a classificação de IUPAC representada na FIG 2.4. Esse tipo de isoterma indica a presença de uma grande faixa de tamanho de poros, indicando uma simplicidade na adsorção, provavelmente, em monocamadas. As isotermas do tipo I e II são classificadas, geralmente, como isotermas de Langmuir. Esse tipo de isoterma indica uma grande afinidade entre adsorvente e adsorvato. Através da isoterma, é possível verificar a crescente adsorção do corante. Isto é devido à difusão das moléculas do corante até a superfície do material, que é afetada pela concentração da solução. Com o aumento da concentração, a difusão é acelerada, pois há aumento da força motriz (gradiente de concentração).

Outras características a serem destacadas são; a característica de assíntota na primeira ilustração (0,03g de compósito), indicando equilíbrio na adsorção, já a segunda, (0,2g de compósito) indica uma linearidade, mostra uma isoterma de comportamento ideal, indicando que sua capacidade de adsorção ainda não atingiu o equilíbrio.

Amel et.al (2012) realizaram a comparação entre a adsorção de AM em carvão vegetal e ativado, proveniente da casca de banana, comprovando resultados semelhantes aos obtidos

nesse trabalho. No entanto, a isoterma que mais se adequou ao carvão ativado foi a isoterma de Freundlich, em contraste com a natural que se adequou a de Langmuir.

Ao analisar a TAB 6.2, pode-se observar que, o tempo de contato influencia inclusive na desaglomeração dos poros. Dessa maneira, acredita-se que se o carvão fosse exposto por mais tempo a agitação, maior seria a adsorção devido a maior área de superfície ocasionada pela desaglomeração do compósito.

6.3.5 RESULTADOS VISUAIS

6.3.5.1 FILTRAÇÃO MAGNÉTICA

Através da filtração magnética, pode-se verificar a aplicação direta do compósito em meio aquoso. Para tal, foi diluído diferentes concentrações de azul de metileno, mantendo-se o padrão para massa acrescentada no compósito.

Para todas as amostras, o compósito foi colocado em contato por 10 min com azul de metileno e submetido ao um ímã, pelo mesmo período de tempo, para remoção magnética.

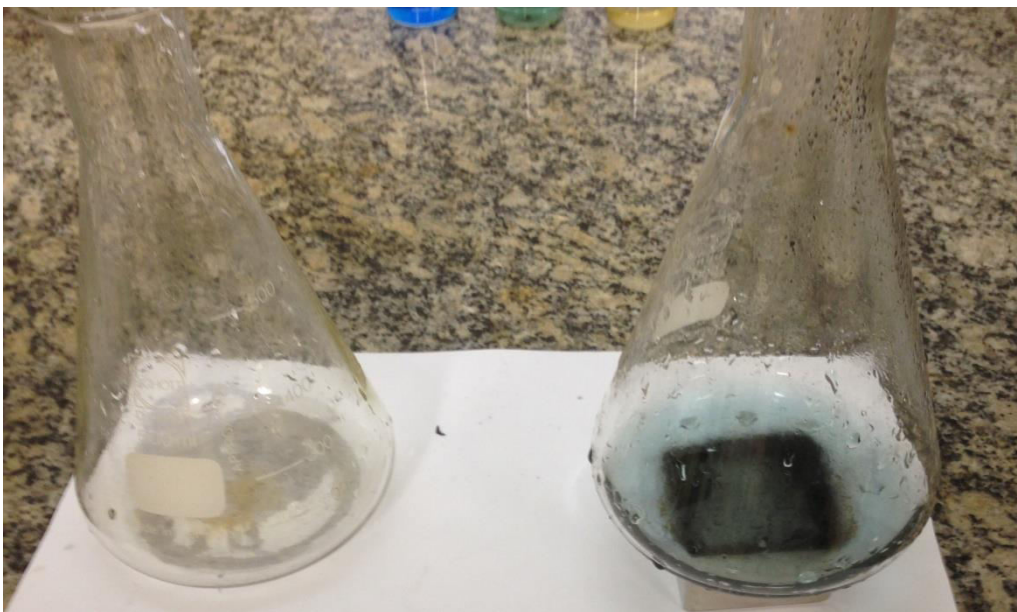


FIG. 6.5. Representação da filtração magnética

Através da FIG.6.5 pode-se verificar a aglomeração do compósito no centro do erlenmeyer, o compósito é atraído pelo ímã, permitindo a remoção do compósito do meio.

Através do gradiente de azul de metileno na FIG.6.6, é possível verificar as diferentes intensidades do corante utilizado.



FIG.6.6 Gradiente de cores nas concentrações de 20mg/l a 2 mg/L

As seguintes figuras indicam a variação visual do corante em meio aquoso. O composto entra em contato com azul de metileno, e é retirado através de um campo magnético aplicado, sem tratamento posterior ou filtrações adicionais. A filtração ocorre em concentrações de azul de metileno de 2,0mg/L a 20mg/L por 0,03g de composto e 0,2g de composto respectivamente.



FIG.6.7 Representação de Adsorção de 2,0mg/l de AM por imã



FIG.6.8 Representação de Adsorção de 5,0mg/l de AM por imã



FIG.6.9 Representação de Adsorção de 10,0mg/l de AM por imã



FIG.6.10 Representação de Adsorção de 15,0mg/l de AM por imã



FIG.6.11 Representação de Adsorção de 20,0mg/l de AM por imã

Através das FIG.6.7 a FIG.6.11, pode-se verificar as diferenças de coloração após a adsorção do corante pelo compósito magnético. Apesar de ser nítida a mudança de coloração, percebe-se a necessidade de maior interação compósito e corante, e a necessidade de aumento de temperatura para facilitar a difusão intra partícula facilitando adsorção e proporcionando uma limpeza mais intensa.

6.3.5.2 RESULTADOS VISUAIS PARA PROCESSO DE FILTRAÇÃO COMPLETO

Além dos resultados apresentados anteriormente, é possível verificar a diferença visual do marcador para as amostras adsorvidas pelo compósito quando realizado mais processos de filtração.

A FIG 6.12 apresenta um gradiente de tonalidades das amostras de azul de metileno diluídas em água, nas concentrações de 22,0; 20,0; 15,0; 11,0; 10,0; 5,0; 2,0; 1,0; 0,5; 0,1 mg/L.



FIG 6.12 Curva de calibração das amostras de azul de metileno.

Utilizando este gradiente de tonalidades de AM, é possível estimar sua concentração nas amostras testadas.

Para todas as amostras, foi possível verificar a diferença visual do azul de metileno, usado como referência; em comparação ao adsorvido pelo compósito e sujeito ao ímã por um tempo de 10 minutos. Devido à influência da concentração na adsorção, a comparação entre a referência e a amostra é marcante. Além do compósito ser submetido a diferentes concentrações, o azul de metileno é submetido a diferentes massas de compósito, indicando que, pouca quantidade de compósito traz resultados positivos, imediatos e visuais.

Para primeira comparação visual, as FIG 6.13. e FIG 6.14 apresentam uma clara diferença na coloração mostrando visualmente a adsorção.

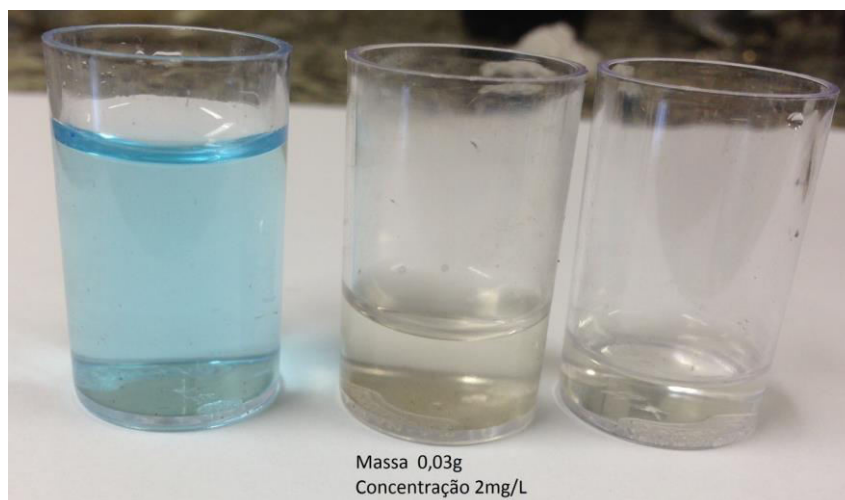


FIG.6.13 Influência de 0,03g de compósito na adsorção de azul de metileno a 2,0 mg/L

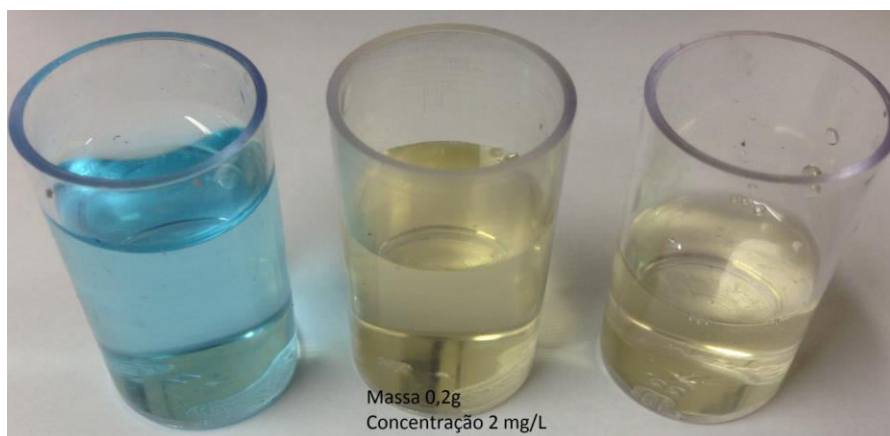


FIG.6.14 Influência de 0,2g de compósito na adsorção de azul de metileno a 2,0 mg/L

As FIG 6.13 e Fig 6.14 ilustram a comparação entre azul de metileno na concentração de 2,0mg/L antes e após utilização de 0,03g e 0,2g, do compósito magnético, respectivamente.

A amostra que foi submetida a 0,03g (FIG.13), mostra seu resultado após agitação, centrifugação e filtração convencional (filtro de papel) e em seguida submetida a um campo magnético para retirada das demais impurezas. Tal amostra teve adsorção média de 72%, representando alta eficiência para aplicação.

Já a amostra submetida a 0,2g de compósito (FIG 6.14), apresenta turbidez pronunciada quando apenas filtrada pelo modelo apresentado nesse trabalho. A mesma apresentou adsorção média de 37% e seu aspecto indica que a amostra foi saturada de compósito impedindo uma boa adsorção. Percebe-se que após exposição ao imã sua coloração não muda, mas visivelmente nota-se que sua saturação diminui.

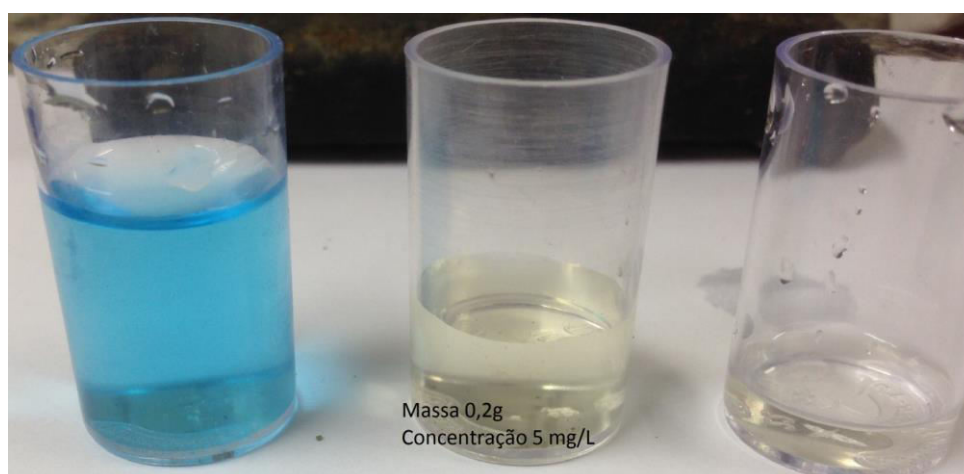


FIG.6.15 Influência de 0,2g de compósito na adsorção de azul de metileno a 5,0 mg/L

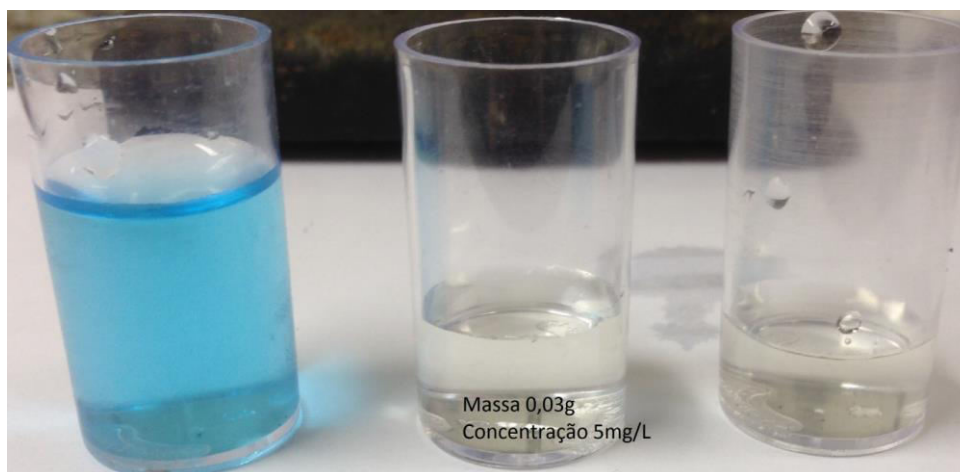


FIG.6.16 Influência de 0,03g de compósito na adsorção de azul de metileno a 5,0 mg/L

As imagens ilustram a comparação entre azul de metileno na concentração de 5mg/L por duas massas discrepantes e distintas, a amostra que foi submetida a 0,03 g (FIG.15) visualmente aparenta maior limpidez aos olhos humanos. Tal amostra teve uma média de adsorção de 85%, com aproveitamento maior que a média, indicando eficiência para aplicação, já a amostra que foi submetida a 0,2g (FIG.6.16) de compósito apresenta também um visual límpido se aproximando ao transparente, aspecto natural da água, porém ainda com um aspecto turvo. A mesma teve uma adsorção média de 80% apesar de seu aspecto não indicar que a amostra foi saturada de compósito impedindo a leitura do equipamento, esta após a filtragem por imã deixa de apresentar uma quantidade grande de compósito nano estruturado. Nesta análise houve uma melhor adsorção, pois, a concentração de azul de metileno é maior.

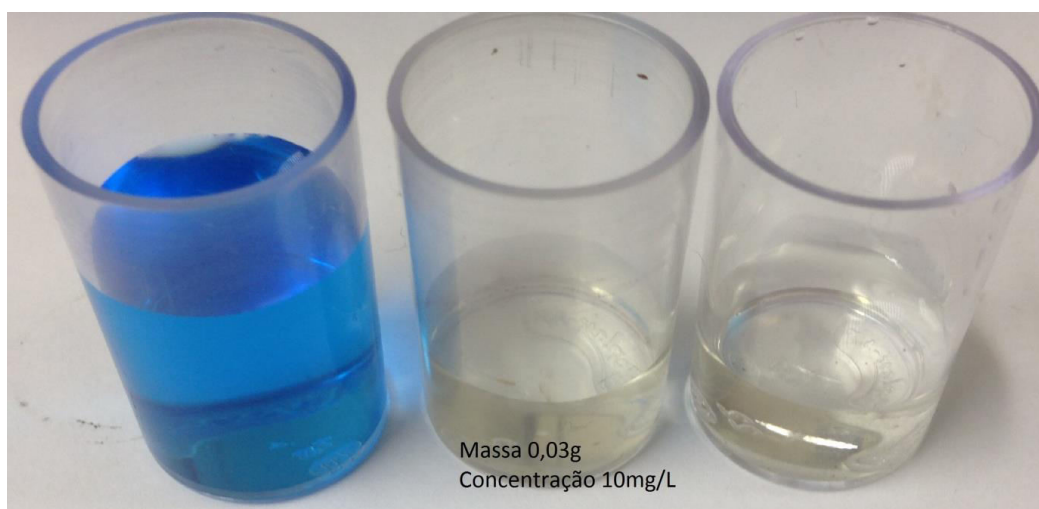


FIG.6.17 Influência de 0,03 na adsorção de azul de metileno a 10,0 mg/L

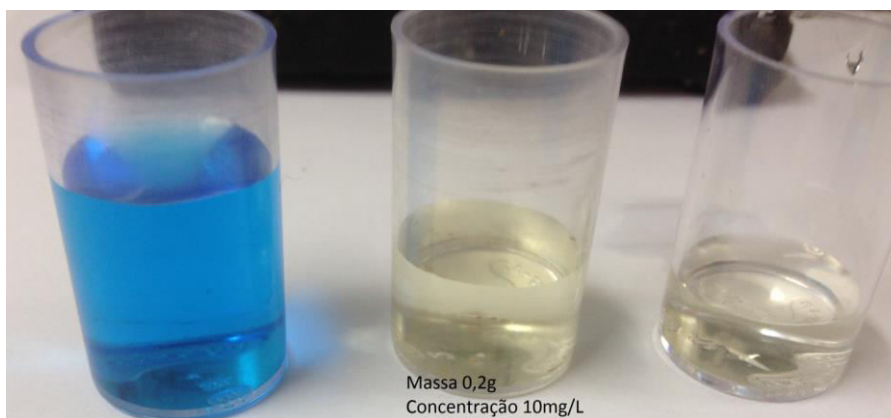


FIG.6.18 Influência de 0,2g na adsorção de azul de metileno a 10,0 mg/L

Para essa comparação, agora nota-se a intensidade do azul de metileno, este na concentração de 10mg/L, por duas massas discrepantes e distintas, a amostra que foi submetida a 0,03g (FIG.6.17) novamente aparenta maior limpidez aos olhos humanos, tal fato causado pela pequena quantidade de compósito como já mencionado. Tal amostra teve uma média de adsorção de 90%, ou seja, essa amostra teve um aproveitamento maior que a média indicando eficiência para aplicação. Através desse dado pode-se perceber um crescente na taxa de adsorção das amostras. Já a amostra que foi submetida a 0,2g (FIG.6.18) de compósito, apresenta uma característica visual límpida se aproximando ao transparente, aspecto natural da água, facilmente confundida com águas de rios que são potáveis, mas necessitam de uma filtração antes do consumo, para retirada de impurezas. A mesma teve uma adsorção média de 88%, esta apresentava ainda uma quantidade grande de compósito nano estruturado quando não submetido ao campo magnético, porém como é possível observar visualmente essa quantidade diminuiu significativamente.

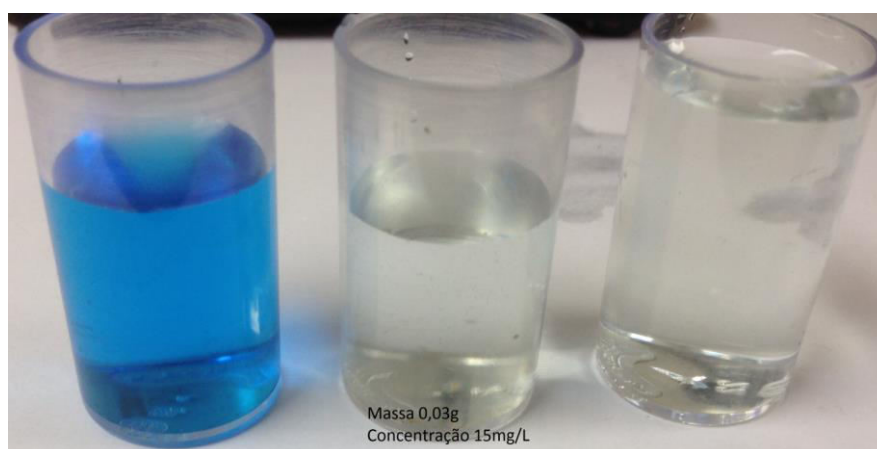


FIG. 6.19 Influência de 0,03g na adsorção de azul de metileno a 15,0 mg/L

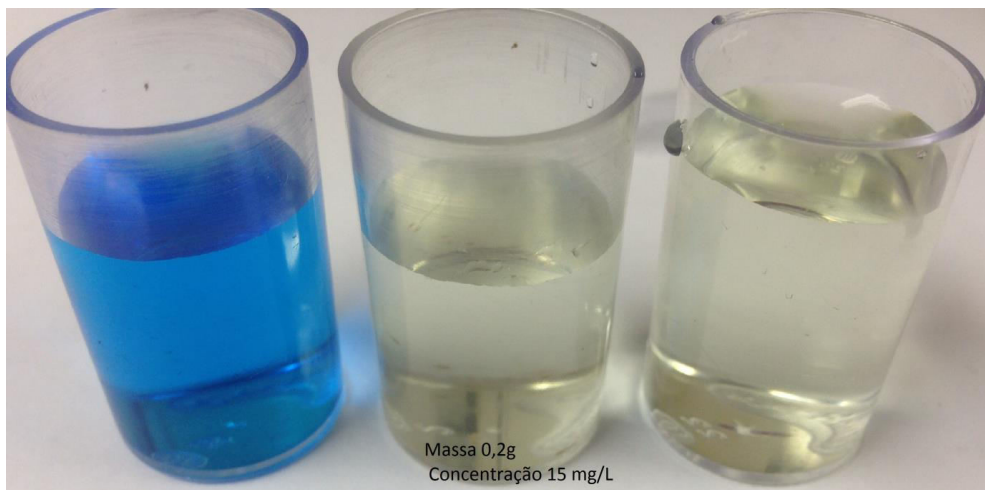


FIG. 6.20 Influência de 0,2g na adsorção de azul de metileno a 15,0 mg/L

Para essa comparação, agora nota-se a intensidade do azul de metileno, este na concentração de 15 mg/L, submetido a duas massas discrepantes e distintas, a amostra que foi submetida a 0,03 g (FIG.6.19) aparenta maior limpidez aos olhos humanos esta teve uma média de adsorção de 90%, já a amostra que foi submetida a 0,2 g (FIG.6.20) de compósito, apresenta uma característica visual límpida também, e teve uma adsorção média de 88%. Observando a FIG 6.19 e FIG.20 é possível notar a semelhança entre ambas, indicando que a taxa de adsorção foi quase a mesma nos dois casos

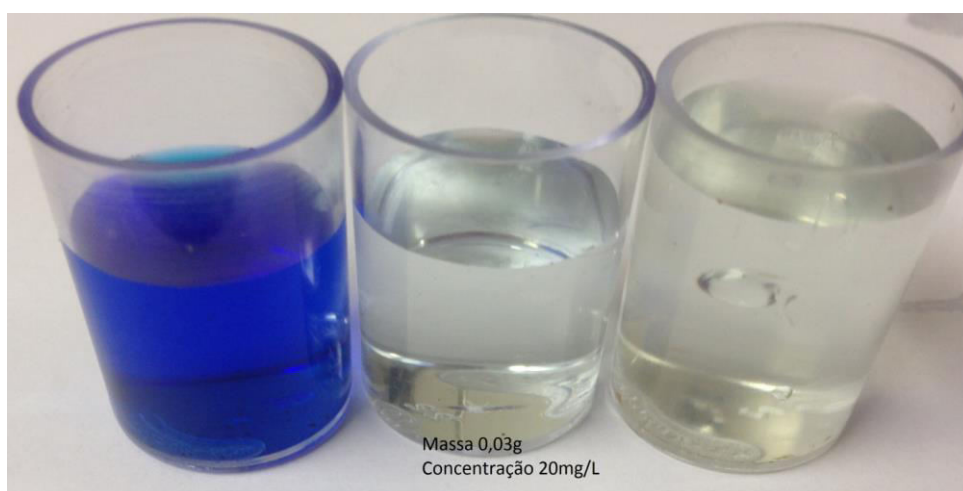


FIG.21 Influência de 0,03g na adsorção de azul de metileno a 20,0 mg/L

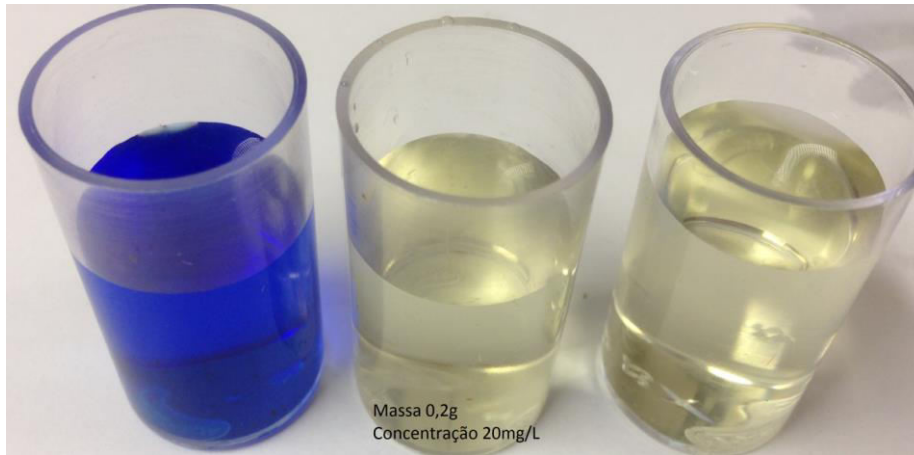


FIG. 6.22 Influência de 0,2g na adsorção de azul de metileno a 20,0 mg/L

As FIG 6.21 e FIG 6.22 representa a última comparação de adsorção em maior intensidade como é possível notar. As amostras foram submetidas ao azul de metileno concentração de 20mg/L, por duas massas discrepantes e distintas, as duas amostras tanto a 0,03g como 0,2g mantiveram uma média de adsorção em 92%. Indicando que houve um máximo de adsorção e que o aspecto amarelado na amostra que foi submetida a uma maior quantidade de compósito se deve a proporção adsorvente - adsorvato.

Uma comparação entre a influência de 0.03 g e 0.2 g de compósito magnético para diferentes concentrações permite concluir que a adsorção é maior para menores massas em contato com o azul de metileno. Pode-se concluir que para a maior quantidade de compósito em contato, atrapalha a leitura no equipamento e não necessariamente indica que não há maior adsorção, mas que o excesso de compósito contribui para que a água fique com o aspecto turvo de sujeira, visualmente indicando sua falha na limpeza. Dessa maneira quanto mais material for colocado em contato com a água, melhores devem ser as técnicas de filtração do material ou maior o campo magnético para garantir melhor leitura em qualquer material.

Através das imagens é possível verificar a diferença mesmo que pequena, na aparência da amostra quando em contato com o ímã. Dessa maneira, gera a necessidade de um campo magnético para a retirada de todo compósito do meio.

6.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Através da microscopia pode-se visualizar a superfície porosa do compósito

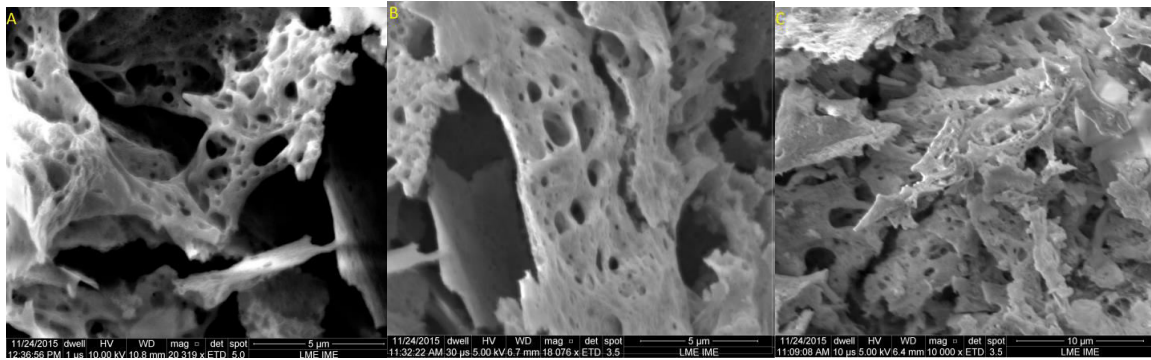


FIG. 6.23 Micrografias do compósito. (A) Ampliação de 20.300 vezes e tensão de 10 kV. (B) Ampliação de 18.100 vezes e tensão de 5 kV. (C) Ampliação de 10.000 vezes e tensão de 5 kV.

A micrografia mostra estruturas tubulares e de forma côncava, com tamanho dos poros variando entre 5,0 nm e 16,0 μm , que fornecem maior área para adsorção do material. Outra característica que as eletromicrografias apresentam são os poros de menor diâmetro, que indicam uma maior área superficial dentro de macroporos. Essas características mostram-se condizentes com as altas taxas de adsorção do corante. A diversidade dos tamanhos de poro, em microporos, mesoporos e macroporos, comprovam a ativação do carvão. Outro aspecto a ser mencionado são as regiões mais claras que são aglomerados de ferrita como constatado pelo EDS realizado no IME na FIG 6.24.

A partir da micrografia, foi feito um EDS, pontual nas regiões mais claras, na amostra que indica a presença da ferrita juntamente com a casca da banana (representada pela linha de intensidade do potássio).

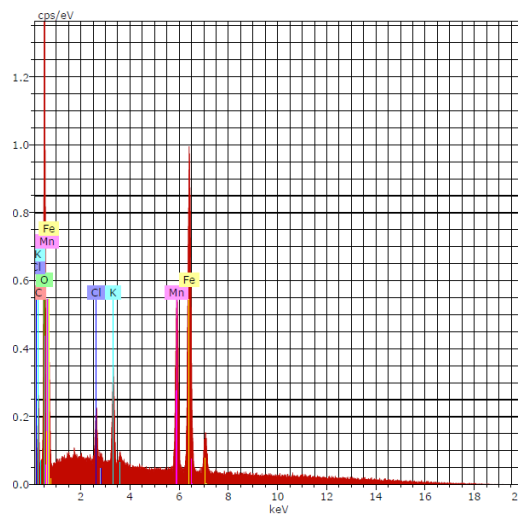


FIG. 6.24 Espectrograma de EDS do compósito magnético.

7 CONCLUSÕES

Com a técnica de difração de raios X, foi confirmado que as partículas magnéticas consistem em 100% de ferrita de manganês e o tamanho médio de cristalito foi estimado em 7 nm.

A filtragem com um compósito carvão-ferrita mostrou-se eficaz do ponto de vista da introdução do elemento filtrante no meio aquoso e posterior remoção. Entretanto, não proporcionou uma filtragem tão boa como a filtragem convencional. Isso fica evidente na coloração da solução após a filtragem com o compósito, que é mais intensa que a coloração da solução após a filtragem convencional. Dessa maneira, conclui-se que há necessidade um tratamento posterior para completa remoção do corante.

As análises de espectroscopia em ultravioleta-visível mostraram que o desempenho do carvão em pó foi melhor que o do carvão granular, como já tinha sido observado por outros pesquisadores.

A adsorção do carvão magnético, em relação ao marcador azul de metileno, chegou a 93%, alcançando a qualidade apresentada na literatura. Dessa maneira pode-se concluir que o método de combustão se mostrou satisfatório para a produção do carvão ativado impregnado de ferrita.

Os testes de adsorção realizados por UV-VIS mostraram que o melhor tempo para se adsorver o azul de metileno e purificar a água é da ordem de 10 min de exposição do carvão à solução de AM.

Através das isotermas de adsorção pode-se confirmar a porosidade do material e suas qualidades adsorptivas.

Por fim, foi verificado que a quantidade de material interfere na leitura em UV-VIS; de forma a realizar uma análise mais precisa do material, o mesmo, após todas as etapas de filtração, necessita que ao campo magnético seja aplicado sobre ele, possibilitando a retirada do material saturado. Dessa maneira, evitando interferências na leitura do equipamento.

8 SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Como prosseguimento da pesquisa realizada neste trabalho, podem ser exploradas com maior profundidade as interações corante/adsorvente, usando medidas do Potencial Zeta e estudando a influência do pH na adsorção do corante. Também seria interessante realizar um estudo de superfície no material usando BET e verificar a influência da degradação do AM em contato com o adsorvente, além de investigar novas aplicações para o material.

Uma potencial utilização para um compósito, com características magnéticas como o empregado nesse trabalho, é remoção de "Água Vermelha" resíduo proveniente na produção do 2,4,6-Trinitrotolueno (TNT), tal resíduo contém diversos isômeros de dinitrotolueno sulfonados altamente solúveis. Esse resíduo é de difícil reversibilidade e tóxico para os seres vivos.

Outra sugestão é verificar o desempenho de outros resíduos agrícolas, como bagaço-de-cana, casca de laranja e casca de maçã em processos de remoção de azul de metileno em solução.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABIQUIM, Associação Brasileira da Indústria Química (São Paulo) (Org.). **Classificação: Corantes e Pigmentos.** 2012. Disponível em: <http://abiquim.org.br/corantes/cor_classificacao.asp>. Acesso em: 27 fev. 2016.
- ALLEN, T.; Particle Size Measurement; Volume 2; 5th Edition; **Chapman & Hall**: 1997. Cap 2, p. 47
- ALVES, F. C. **ESTUDO DOS PROCESSOS DE ADSORÇÃO UTILIZANDO ARGILAS COMO ADSORVENTES PARA REMOÇÃO DO CORANTE VERDE MALAQUITA.** 2013. 104 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Agroquímica, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013.
- AMEL, K; HASSENA, M. A; KERROUM, D. Isotherm and Kinetics Study of Biosorption of Cationic Dye onto Banana Peel. **Energy Procedia**, Constantine, v. 19, n. 1, p.286-295, maio 2012. Disponível em: <http://ac.els-cdn.com/S1876610212009782/1-s2.0-S1876610212009782-main.pdf?_tid=4828867e-0719-11e6-bbd1-00000aab0f02&acdnat=1461171764_71fcf34582182f14aab79fedb97f311c>. Acesso em: 20 abr. 2016.
- AMGARTEN, D. R. **DETERMINAÇÃO DO VOLUME ESPECÍFICO DE POROS DE SÍLICAS CROMATOGRÁFICAS POR DESSORÇÃO DE LÍQUIDOS EM EXCESSO.** 2006. 80 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Química Analítica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006. Disponível em: <<http://biq.iqm.unicamp.br/arquivos/teses/vtls000389375.pdf>>. Acesso em: 20 abr. 2016.
- AQUINO, S F; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 18, n. 3, p.187-204. jul 2013. Trimestral.
- BEDIN, K. C. et al. KOH-activated carbon prepared from sucrose spherical carbon: Adsorption equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for Methylene Blue removal. **Chemical Engineering Journal**, Maringá, v. 286, p.476-484, 15 fev. 2016. Disponível em: <http://ac.els-cdn.com/S1385894715015120/1-s2.0-S1385894715015120-main.pdf?_tid=12c3d60a-113c-11e6-879b-00000aacb35d&acdnat=1462286219_a5ba5d10432c01524bff672c3a316602>. Acesso em: 03 maio 2016.

- BERGER, A. H.; BHOWN, A. S. Comparing Physisorption and Chemisorption Solid Sorbents for use Separating CO₂ from Flue Gas using Temperature Swing Adsorption. **Energy Procedia**, Palo Alto, v. 4, p.562-567, 01 abr. 2011. Disponível em: <http://ac.els-cdn.com/S1876610211000919/1-s2.0-S1876610211000919-main.pdf?_tid=2c426994-1140-11e6-89e9-00000aab0f27&acdnat=1462287980_100d2366d6a6b1d5dfd6d90d6d45270d>. Acesso em: 03 maio 2016.
- BRASIL. Constituição (2010). Lei nº 12.305, de 02 de agosto de 2010. **Institui A Política Nacional de Resíduos Sólidos; Altera A Lei no 9.605, de 12 de Fevereiro de 1998; e Dá Outras Providências**. Brasília, DF, 2 agosto. 2010. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm>. Acesso em: 11 jul. 2015.
- BRASIL. Constituição (2011). Portaria nº 2914, de 12 de janeiro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Portaria Nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011**. Disponível em: <http://bvsm.sau.gov.br/bvs/saudeflegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html> Acesso em: 10 jul. 2015.
- BUGIERECK, Alexandra Monego et al. AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DE CARVÃO ARTIGOS ATIVADO QUIMICAMENTE A PARTIR DE CASCA DE BANANA. **Acta Ambiental Catarinense**, Chapecó, v. 1/2, n. 10, p.45-60, 2013. Disponível em: <<http://bell.unochapeco.edu.br/revistas/index.php/acta/article/view/2570/1491>> Acesso em: 11 jul. 2015.
- CARVALHO, D. G; FIGUEIREDO, A. B. S. Síntese e caracterização de nanopartículas de NiFe₂O₄ utilizando o método de sol-gel/combustão e combustão homogênea. **Matéria**, Rio de Janeiro, v. 18, n. 2, p.1323-1328, 19 jun. 2013. Disponível em: <http://www.ime.eb.br/arquivos/teses/se4/cm/Dissertacao_Daniele.pdf>. Acesso em: 11 jul. 2015.
- CASTELLAN, G. Fundamentos de físico-química. Editora LTC – Livros Técnicos e Científicos, São Paulo, 1986.
- CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 16., 2011, Campos do Jordão. Estudo do mecanismo da reação de produção de hidrogênio a partir da reforma oxidativa do acetol utilizando catalisadores de Ni/γ-Al₂O₃. Campos do Jordão: Sbcacat, 2011. 6 p Disponível em: . Acesso em: 20 abr. 2016
- DABROWSKI, A. (2001). "Adsorption - from theory to practice." **Advances in Colloid and Interface Science** 93: 135-224.

- GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M.V.B. Corantes têxteis. Química Nova, São Paulo, v. 23, n. 1, p. 71-78, jan., 2000
- HEITMANN, A. P. et al. Síntese e caracterização de compósito magnético nanoestruturado contendo óxido de manganês para remoção de íons Cd(II) do meio aquoso. **Cerâmica**, Belo Horizonte MG, v. 60, n. 355, p.429-435, jul. 2014.
- HO Y. S.; MCKAY G. Sorption of Dye from Aqueous Solution by Peat. **Chemical Engineering Journal**, v. 70, p.115 - 124, jul 1998.
- HUNGER; K. Industrial Dyes Chemistry, Properties, Applications Weinheim, Germany, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KGAA, 2003. 685 p
- INSTRUTÉCNICA (Comp.). **Instrutécnica**: Potencial zeta- estabilidade coloidal. 2014. Disponível em:<<http://www.instrutec.com.br/represent/bic/teoriazeta.html>>. Acesso em: 24 abr. 2016.
- LIU T. et al. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene. **Colloids And Surfaces B: Biointerfaces**, Qingdao, v. 90, n. 1, p.197-203, fev. 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927776511006035>>. Acesso em: 21 mar. 2016.
- MAGDYA, Y. H.; DAIFULLAH, A. A. M. Adsorption of a basic dye from aqueous solutions onto sugar-industry-mud in two modes of operations. **Waste Management**, v.18, n. 4, p. 219-226, jul 1998.
- MEHTA, D; MAZUMDARB, S; SINGH, S.K. Magnetic adsorbents for the treatment of water/wastewater—A review. **Journal Of Water Process Engineering**, Nova Deli, p.244-265, jul. 2015.
- MELO, G. B. M. de. REMOÇÃO DE MANCHAS DE ÓLEO EM MEIO AQUOSO UTILIZANDO NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DISPERSAS EM MATRIZ DE PARAFINA. 2014. 90 f. Dissertação de Mestrado - Curso de Ciência dos Materiais, Departamento de Se/4, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2014.
- MERTEN, G. H.; MINELLA, J. P. Qualidade da água em bacias hidrográficas rurais: um desafio atual para a sobrevivência futura. **Revista Agroecologia e Desenvolvimento Rural Sustentável**, Porto Alegre, v. 3, n. 4, p.33-38,out 2002. Trimestral.
- MONTAGNE, L.; PALAVIT, G.; DRAOUI, M.. Mechanism of polyphosphate gel formation 63 in the Na₂O-Al₂O₃-P₂O₅ systems. **Journal of Non Crystalline Solids**, North-Holland v. 155, p. 115-121, fev. 1993

- MOUALLEM-BAHOUT, M.; BERTRAND, S. P. O. Synthesis and characterization of Zn_{1-x}Ni_xFe₂O₄ spinels prepared by a citrate precursor. **Journal of Solid State Chemistry**. Atlanta, p. 1080-1086. abr. 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459605000198>>. Acesso em: 1 fev. 2014.
- MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, v. 42, p. 83–94, jul 2004
- NETO, A. C. Agência Nacional de Águas. **Água na medida certa: a hidrometria no Brasil**. 2012 Brasília. Disponível em: <<http://arquivos.ana.gov.br/institucional/sge/CEDOC/Catalogo/2012/AguaNaMedidaCerta.pdf>>. Acesso em: 10 jul. 2015.
- NIEDERSBERG, C. **ENSAIOS DE ADSORÇÃO COM CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DA CASCA DO TUNGUE (Aleurites fordii), RESÍDUO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ÓLEO**. 2012. 65 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação Em tecnologia Ambiental, Área de Concentração em Gestão e Tecnologia Ambiental, Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul, 2012.
- PINTO, M. V. S.; SILVA, D. L.; SARAIVA, A. C. F. Obtenção e caracterização de carvão ativado de caroço de buriti (*Mauritia flexuosa* L. f.) para a avaliação do processo de adsorção de cobre (II). **Acta Amazônica**, Belém, v. 42, n. 4, p.541-548, 30 jan. 2012. Disponível em: <http://repositorio.ufpa.br/jspui/bitstream/2011/6322/1/Artigo_ObtencaoCaracterizacaoCarvao.pdf>. Acesso em: 24 abr. 2016.
- ROCHA, F. R. P.; TEIXEIRA, L. S. G.. ESTRATÉGIAS PARA AUMENTO DE SENSIBILIDADE EM ESPECTROFOTOMETRIA UV- VIS. **Química Nova**, [s.l], v. 27, n. 5, p.807-812, 17 jun. 2004. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v27n5/a21v27n5.pdf>>. Acesso em: 12 jul. 2015.
- SANTOS, R. L. P. et al. Difração de raios X e refinamento por Rietveld de ferritas Mn_{0.65}Zn_{0.35}Fe₂O₄ sintetizada por reação de combustão **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 3, p.145-150, 30 nov. 2011.
- SCHEER, A. P. Desenvolvimento de um sistema para simulação e otimização do processo de adsorção para avaliação da separação de misturas líquidas. Campinas, 2002, p 1 – 64. Tese (doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP.
- SCHNEIDER, E. L. Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado. Dissertação em Engenharia Química. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo. 93 p. 2008.

SEBASTIÃO P. S. N. (Brasília). Embrapa. **ADM65 Evolução da cultura da banana no Brasil e no mundo**. 2011. Disponível em: <<http://www.cpac.embrapa.br/noticias/artigosmidia/publicados/287/>>. Acesso em: 11 jul. 2015.

SHAHWAN, T. Lagergren equation: Can maximum loading of sorption replace equilibrium loading? **Chemical Engineering Research And Design**, West Bank, v. 6, n. 9, p.172-176, abr. 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263876215000611>>. Acesso em: 21 mar. 2016.

SILVA, M. S. **Estudo das propriedades magnéticas das ferritas $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ sintetizadas pelo método da reação de combustão**. 2010. 59 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2010.

SILVA, A. T. **Influência da temperatura na adsorção do corante azul de metileno utilizando serragem de *Pinus elliottii* como um adsorvente alternativo: um modelo para o tratamento de efluentes têxteis**. 2015. 45 f. TCC (Graduação) - Curso de Bacharel em Química, Química, Universidade Federal de Santa Catarina Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Florianópolis, 2005. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/xmlui/bitstream/handle/123456789/105181/Ariane_Torquato_da_Silva.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 03 maio 2016.

SILVA, R. P. **TRATAMENTO DE CORANTES REATIVOS EM SOLUÇÃO AQUOSA UTILIZANDO LODO DE ESGOTO SANITÁRIO COMO BIORSORVENTE EM REATORES CONTÍNUOS**. 2012. 100 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Química, Universidade Federal da Paraíba, Pernambuco, 2012. Disponível em: <http://www.quimica.ufpb.br/posgrad/dissertacoes/Dissertacao_Rene_Pinto_Silva.pdf>. Acesso em: 20 abr. 2016.

KULKARNI, S. V. et al. Textile Dyes and Dyeing Equipment : Classification, Properties, and Environmental Aspects. **Epa: Environmental protection agency**, Us, v. 10, p.1-5, mar. 1985. Disponível em: <<http://infohouse.p2ric.org/ref/15/14114.pdf>>. Acesso em: 20 abr. 2016.

SUZUKI, M. **Adsorption engineering**: Series chemical engineering monographs. Tokio: Kodansha Ltd, 1990. 25 v.

TAMBOSI, J. L. **Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento**. 2008. 139 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina. 2008.

TEXBRASIL (Brasil). Abit - Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção. **Perfil do setor têxtil e de confecção em 2014**. 2015. Disponível em: <<http://www.texbrasil.com.br/texbrasil/SobreSetor.aspx?tipo=15&pag=1&nav=0&tela=SobreSetor>>. Acesso em: 20 jul. 2015.

TSENG, R.; WU, F.; JUANG, R. Characteristics and applications of the Lagergren's first-order equation for adsorption kinetics. **Journal Of The Taiwan Institute Of Chemical Engineers**, Miao-li, v. 41, n. 6, p.661-669, set. 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876107010000155>>. Acesso em: 21 mar. 2016.

UFSJ. Dcnat (Comp.). **CARVÃO ATIVO**. 2008. Disponível em: <http://www.ufsj.edu.br/dcnat/carvao_ativo.php>. Acesso em: 11 jul. 2015.

UNRUH, C. **Adsorção do hormônio 17 α -etinilestradiol com uso de Carvão Ativado Granular**. 2011. 56 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Meio Ambiente Urbano e Industrial, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

REUSCH, W. **Visible and Ultraviolet Spectroscopy**. 2013. Disponível em: <<https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/Spectrpy/UV-Vis/spectrum.htm>>. Acesso em: 23 mar. 2016.

RUTHVEN, D. M. Principles of adsorption and adsorption process. United States of America: Wiley – Interscience Publication, 1984 p. 1 – 13, 221 – 270.

SCHONS, E. **Fenômenos interfaciais**: Catalão: Elenice Schons, 2016. 39 slides, color. Disponível em: <https://cetm_engminas.catalao.ufg.br/up/596/o/fen_int_5.pdf>. Acesso em: 31 mar. 2016.

ZHANG, B.B. et al. Magnetic properties and adsorptive performance of manganese–zinc ferrites/activated carbon nanocomposites. **Journal Of Solid State Chemistry**, China, v. 221, p.302-305, jan. 2015. Disponível em: <http://ac.els-cdn.com/S0022459614004629/1-s2.0-S0022459614004629-main.pdf?_tid=88cd5cac-072f-11e6-a679-00000aacb35d&acdnat=1461181322_769600ec3ada11ecb0a321e27362c6e7>. Acesso em: 20 abr. 2016.