



PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS MAGNÉTICOS NA REMOÇÃO DO CORANTE AZUL BRILANTE EM SOLUÇÃO AQUOSA

SABRINA F. LÜTKE^{1*}, VICTORIA X. NASCIMENTO¹, MARIA C. F. DA SILVA¹,
FERNANDO M. MACHADO², ÉDER C. LIMA³, GUILHERME L. DOTTO¹

¹Universidade Federal de Santa Maria, Grupo de Pesquisa em Engenharia de Processos Adsorptivos e Catalíticos

²Universidade Federal de Pelotas, Centro de Desenvolvimento Tecnológico

³Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química

*e-mail: sabrina_lutke@yahoo.com.br

RESUMO - Neste trabalho, carvões ativados magnéticos foram preparados a partir de serragem de madeira de Sapelli, caracterizados e aplicados como adsorventes para remoção do corante azul brilhante. Dois carvões ativados magnéticos, denominados CAM1105 e CAM111, foram preparados utilizando proporção de material precursor:KOH de 1:1 e proporções de NiCl₂ de 0,5 e 1, respectivamente. Um aumento na área superficial de 260 para 331 m² g⁻¹ e no volume total de poros de 0,075 para 0,095 cm³ g⁻¹ foi observado com o aumento da proporção de NiCl₂. Ambos os adsorventes apresentaram propriedades ferromagnéticas e a presença de partículas nanoestruturadas de Ni. As diferentes propriedades texturais apresentadas pelos materiais influenciaram na adsorção do corante azul brilhante. Para ambos os materiais, os dados de equilíbrio de adsorção foram melhor representados pelo modelo de Sips e as capacidades máximas de adsorção previstas por esse modelo foram de 60,73 mg g⁻¹ para o CAM1105 e 98,12 mg g⁻¹ para o CAM111. O CAM111 apresentou cinética mais rápida, atingindo o equilíbrio em cerca de 10 min. Já o CAM1105 atingiu o equilíbrio em cerca de 60 min. Para ambos os adsorventes, os dados de cinética foram melhor representados pelo modelo de pseudossegunda ordem.

INTRODUÇÃO

A crise hídrica devido à poluição e escassez da água tem gerado preocupação generalizada em todo o mundo. Vários contaminantes complexos originados de atividades domésticas e industriais são lançados direta ou indiretamente em corpos d'água (Patra *et al.*, 2021). Os corantes, os quais tem uma ampla gama de aplicações em produtos têxteis, couro, cosméticos, plásticos, fármacos, processamento de alimentos e vários outros setores industriais, são considerados importantes contaminantes da água (Alias *et al.*, 2020). O descarte inadequado de efluentes contendo corantes pode afetar a atividade

fotossintética da vida aquática e afetar algumas formas de vida aquática. Em humanos, pode causar disfunção renal e afetar o sistema reprodutivo, fígado, cérebro e o sistema nervoso central (Bhatti *et al.*, 2020; Omer *et al.*, 2018).

Várias tecnologias têm sido usadas para a remoção de corantes de efluentes, como processos avançados de oxidação (Ortiz-Martínez *et al.*, 2021), floculação/coagulação (Dotto *et al.*, 2019), tratamentos biológicos (Arunprasath *et al.*, 2019), troca iônica (Hassan e Carr, 2018) e adsorção (de Salomón *et al.*, 2021). Dentre esses métodos, a adsorção é promissora para remoção de contaminantes coloridos de efluentes (Tahir *et al.*, 2016). A adsorção apresenta vantagens como

aplicabilidade em diferentes cenários, facilidade de implementação, baixa necessidade de espaço, simplicidade de projeto, viabilidade econômica e alta eficiência (Ghaedi *et al.*, 2016; Jawad *et al.*, 2020).

Em operações de adsorção, o carvão ativado (CA) é amplamente utilizado, pois apresenta alta área superficial, alto volume de poros e abundantes grupos funcionais de superfície (Rashid *et al.*, 2019). Em relação à produção de CA, a utilização de resíduos lignocelulósicos como materiais precursores é uma alternativa potencialmente viável devido às suas características como baixo custo, disponibilidade e adequação ecológica (Sarker *et al.*, 2021). Na literatura, vários estudos foram realizados sobre a produção de CA a partir de diferentes resíduos lignocelulósicos, como cascas de noz-pecã (Zazycki *et al.*, 2018), semente de tangerina (Wang *et al.*, 2020), casca de maçã (Enniya *et al.*, 2018), resíduos de madeira de pistache (Sajjadi *et al.*, 2019) e serragem de madeira teca (Kumar e Gupta, 2020).

Além disso, a produção de adsorventes magnéticos também tem se destacado, pois facilita a separação da fase sólida da fase líquida sem a necessidade de centrifugação (Thue *et al.*, 2020). Recentemente, diferentes carvões ativados magnéticos (CAMs) foram propostos para aplicação na remoção de contaminantes (Du *et al.*, 2020; Feng *et al.*, 2020; Pereira *et al.*, 2021). Em geral, esses materiais podem ser preparados por coprecipitação, impregnação do CA ou impregnação do material precursor seguido de pirólise (Thue *et al.*, 2020). Nesse último procedimento, carbonização, ativação e magnetização ocorrem em uma única etapa, o que é uma vantagem do ponto de vista de economia e conveniência (Bai *et al.*, 2015).

Dentro desse contexto, o objetivo do presente trabalho foi produzir CAMs a partir de serragem de madeira de Sapelli, caracterizá-los e aplicá-los na adsorção do corante azul brilhante em solução aquosa.

MATERIAL E MÉTODOS

Material

A serragem de madeira de Sapelli (*Entandrophragma cylindricum*), utilizada

como material precursor para a produção dos CAMs, foi obtida em serrarias localizadas em Ngaoundere (Camarões). O corante aniônico azul brilhante (AB, C.I. 42090, massa molar 792,8 g mol⁻¹, λ_{max} 630,0 nm) foi fornecido pela empresa Duas Rodas (Brasil).

Preparação dos carvões ativados magnéticos

Na preparação dos CAMs, NiCl₂ foi usado para produzir as características magnéticas e KOH foi usado como agente ativante. Primeiramente, 100,0 g de serragem de madeira de Sapelli foram misturados com 100,0 g de KOH e 50,0 ou 100,0 g de NiCl₂ (proporções de 1:1:0,5 e 1:1:1, respectivamente). Em seguida, cerca de 50 mL de água destilada foram adicionados à mistura. As misturas foram agitadas com um agitador magnético a 90 °C por 2 h. As pastas obtidas foram secas em estufa a 105 °C por 8 h. Após a secagem, cada pasta foi introduzida em um reator de quartzo em forno convencional (Sanchis, Brasil). O aquecimento foi realizado de temperatura ambiente até 600 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e uma vazão de gás inerte (N₂) de 150 mL min⁻¹. Após a temperatura final ser atingida, esta foi mantida por 30 min. O forno foi então desligado e mantido sob fluxo de gás inerte até atingir uma temperatura abaixo de 200 °C. Após o resfriamento, os materiais obtidos foram lavados com uma solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ sob sistema de refluxo em torno de 80 °C por 2 h. Posteriormente, os materiais foram exaustivamente lavados com água destilada até atingir pH 6–7. Por fim, os materiais foram secos em estufa a 105 °C por 8 h. Os materiais obtidos foram denominados CAM1105 e CAM111, de acordo com as proporções de material precursor:KOH:NiCl₂ de 1:1:0,5 e 1:1:1, respectivamente.

Caracterização

As propriedades texturais (área superficial BET, volume total de poros e tamanho médio de poros) foram obtidas a partir de isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K em um analisador de adsorção volumétrica (Micromeritics, ASAP 2020, EUA), usando os métodos de BET e BJH.

A morfologia de superfície foi verificada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Tescan, MIRA 3, República Tcheca). A tensão de trabalho foi de 12 kV.

A natureza cristalina/amorfa foi investigada por difração de raios-X (DRX) (Rigaku, Miniflex 300, Japão). As condições operacionais foram: radiação Cu-K α a 30 kV e 10 mA, faixa de $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ e passo de $0,06^\circ \text{ s}^{-1}$. O tamanho médio de cristalito das partículas de Ni nos CAMs foi obtido pela equação de Scherrer.

As propriedades magnéticas foram investigadas à temperatura ambiente utilizando um magnetômetro (MicroSense, EZ9, EUA) operando de -20 kOe a $+20 \text{ kOe}$.

Experimentos de equilíbrio e cinética de adsorção

Para avaliar o desempenho de adsorção dos CAMs, foram realizados estudos de adsorção do corante AB em solução aquosa. O corante AB é amplamente utilizado na indústria alimentícia e pode ser encontrado em uma variedade de alimentos, como misturas para bebidas, sorvetes, doces e gelatinas.

Para os ensaios de adsorção, 20 mL de solução do corante AB em pH 4,0 (ajustado com uma solução de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) foram adicionados em frascos Erlenmeyer com 0,02 g do CAM (dosagem de adsorvente de 1 g L^{-1}). Os frascos foram agitados em agitador termostático (Solab, SL222, Brasil) a 25°C e taxa de agitação de 150 rpm. O estudo de equilíbrio foi realizado com concentrações iniciais de corante de 0 a 200 mg L^{-1} até atingir o equilíbrio. O estudo cinético foi realizado com concentração inicial de corante de 50 mg L^{-1} em intervalos de tempo definidos (0–240 min). Após o tempo dos experimentos, os adsorventes foram separados da fase líquida usando um ímã. A concentração remanescente do corante AB na fase líquida foi determinada por espectrofotometria (Biospectro SP-22, Brasil). Todos os ensaios foram realizados em triplicata ($n = 3$) e também foram realizados testes em branco. A capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) e a capacidade de adsorção no tempo t (q_t) foram determinadas pelas Equações 1 e 2, respectivamente:

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (1)$$

$$q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{m} \quad (2)$$

onde, C_0 é a concentração inicial do corante AB (mg L^{-1}), C_e é a concentração do corante AB na fase líquida no equilíbrio (mg L^{-1}), C_t é a concentração do corante AB na fase líquida no tempo t (mg L^{-1}), m é a massa de adsorvente (g) e V é o volume da solução (L).

Modelos de isoterma e de cinética de adsorção

Os dados de equilíbrio de adsorção foram avaliados pelos modelos de Langmuir (Langmuir, 1918), Freundlich (Freundlich, 1907) e Sips (Sips, 1948), que são apresentados pelas Equações 3, 4 e 5, respectivamente:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/nF} \quad (4)$$

$$q_e = q_s \frac{K_S C_e^{m_S}}{1 + K_S C_e^{m_S}} \quad (5)$$

onde, q_m é a capacidade máxima do modelo de Langmuir (mg g^{-1}), K_L é a constante de equilíbrio do modelo de Langmuir (L mg^{-1}), K_F é a constante de equilíbrio do modelo de Freundlich ($(\text{mg g}^{-1}) (\text{mg L}^{-1})^{-1/nF}$), $1/nF$ é o fator de heterogeneidade, q_s é a capacidade máxima do modelo de Sips (mg g^{-1}), K_S é a constante de equilíbrio do modelo de Sips (L mg^{-1}) e m_S é o expoente do modelo de Sips.

O comportamento cinético de adsorção foi avaliado pelos modelos de pseudoprimeira ordem (PPO) e pseudossegunda ordem (PSO). Esses modelos são mostrados nas Equações 6 e 7, respectivamente (Ho e McKay, 1998):

$$q_t = q_1(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (6)$$

$$q_t = \frac{t}{(1/k_2 q_2^2) + (t/q_2)} \quad (7)$$

onde, k_1 e k_2 são as constantes de taxa dos modelos de PPO (min^{-1}) e PSO ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) respectivamente, e q_1 e q_2 são as capacidade de adsorção preditas pelos modelos de PPO e PSO, respectivamente (mg g^{-1}),

Além disso, o modelo de força motriz linear (LDF, do inglês *linear driving force*) foi empregado. O modelo LDF, correlacionado com o modelo de isoterma que apresentou o melhor ajuste, é mostrado pela Equação 8 (Glueckauf, 1995):

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = k_{LDF} \left(q_s \frac{K_s (C_0 - D_0 \bar{q})^{m_s}}{1 + K_s (C_0 - D_0 \bar{q})^{m_s}} - \bar{q} \right) \quad (8)$$

$$\bar{q}(t=0) = 0 \quad (8.a)$$

onde, \bar{q} é a capacidade média de adsorção (mg g^{-1}), k_{LDF} é o coeficiente de transferência de massa do modelo LDF (min^{-1}), e D_0 é a dosagem do adsorvente (g L^{-1}).

Por fim, a difusividade para uma partícula homogênea foi estimada através da Equação 9:

$$D_s = \frac{R_p^2 k_{LDF}}{15} \quad (9)$$

onde, R_p é o raio do adsorvente (cm) e D_s é a difusividade ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Características dos carvões ativados magnéticos

As imagens de MEV dos CAMs, com ampliação de 10000 \times , são mostradas na Figura 1. Ambos os materiais apresentaram superfície irregular e rugosa e a presença de cavidades. A presença de tais orifícios na superfície do adsorvente é favorável para os processos de adsorção, pois possibilita a penetração das moléculas de adsorbato no interior do adsorvente (Lütke *et al.*, 2019). Além disso, o CAM111 pareceu apresentar uma maior quantidade de cavidades do que o CAM1105. Isso pode ser devido à maior proporção de NiCl_2 usado na produção do CAM111.

A Figura 2 mostra as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 e a distribuição de tamanho de poros dos CAMs produzidos. De

acordo com a classificação da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), as isotermas de adsorção de ambos os materiais foram do Tipo IV, acompanhadas de histerese (Thommes *et al.*, 2015). A isoterma do tipo IV é característica de materiais mesoporosos. A histerese de adsorção exibida por ambos os CAMs foi do Tipo H4. Este tipo de histerese é característico de materiais carbonáceos micro/mesoporosos (Thommes *et al.*, 2015). A partir da distribuição do tamanho de poros, foi observada a ocorrência de mesoporos em ambos os materiais.

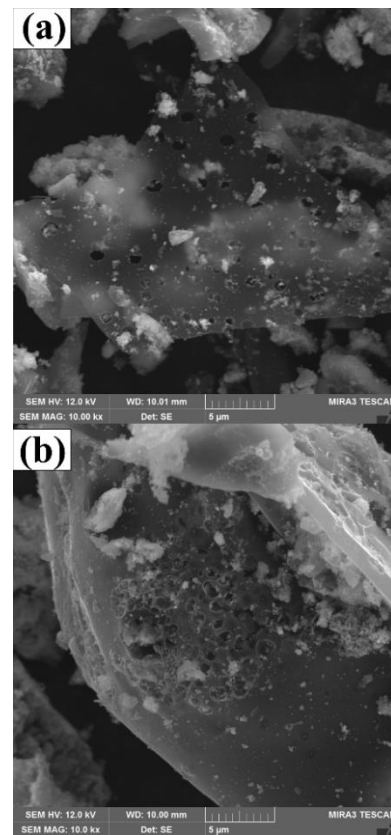


Figura 1: Imagens de MEV do CAM1105 (a) e do CAM111 (b)

A Tabela 1 apresenta as propriedades texturais de ambos os materiais. Pode-se observar que o CAM111 apresentou maior área superficial e maior volume total de poros do que o CAM1105. As características superiores apresentadas pelo CAM111 podem ser devido à maior proporção de NiCl_2 utilizada para prepará-lo. Portanto, além de gerar magnetização, o NiCl_2 pode afetar as características texturais dos materiais. Comportamento semelhante foi observado por Thue *et al.* (2020). Os autores prepararam

carvões ativados magnéticos a partir de semente de tucumã usando ZnCl_2 e NiCl_2 e verificaram que o aumento da proporção de NiCl_2 levou ao aumento da área superficial e do volume total de poros do material obtido (Thue *et al.*, 2020). O uso de NiCl_2 na produção de CAMs é pouco explorado na literatura, mas seu efeito pode ser comparado ao uso de ZnCl_2 como agente ativante. O Zn impregnado no material precursor promove a criação da estrutura porosa por desidratação química e condensação do material celulósico. Após as lavagens ácidas, o Zn é removido e os espaços anteriormente ocupados ficam livres, formando os poros (Li *et al.*, 2016; Yu *et al.*, 2020). Um efeito semelhante pode ter ocorrido com o NiCl_2 . Portanto, com uma maior proporção de NiCl_2 , mais poros podem ter sido criados.

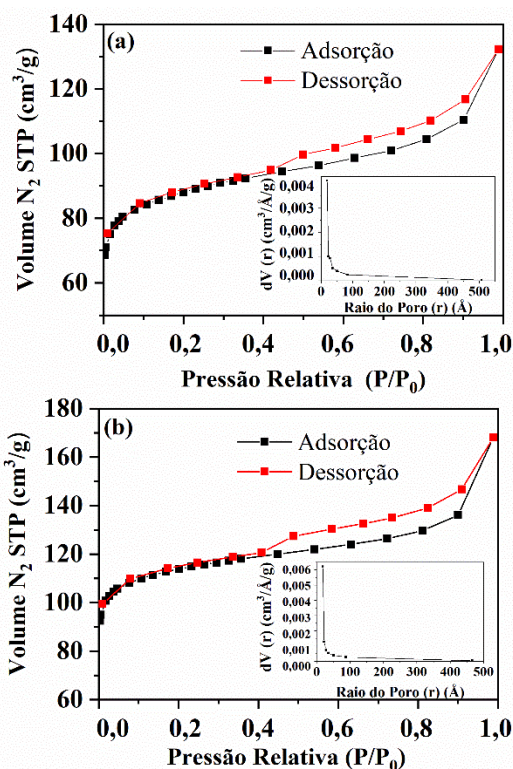


Figura 2: Isothermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e distribuição de tamanho de poros do CAM1105 (a) e do CAM1111 (b)

Em relação ao tamanho médio de poros, os valores de 3,693 e 3,603 nm foram encontrados para o CAM1105 e para o CAM1111, respectivamente (Tabela 1). De acordo com a IUPAC (Thommes *et al.*, 2015), ambos os CAMs podem ser classificados como materiais mesoporosos.

Tabela 1: Características texturais dos carvões ativados magnéticos.

| CAM | Área superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) | Volume total de poros ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) | Tamanho médio de poros (nm) |
|------|---|---|-----------------------------|
| 1105 | 260,023 | 0,075 | 3,693 |
| 111 | 331,543 | 0,095 | 3,603 |

A Figura 3 mostra os difratogramas obtidos. Ambas as amostras apresentaram padrões de Ni metálico (sistema cristalino: cúbico; JCPDS Card 00-004-0850).

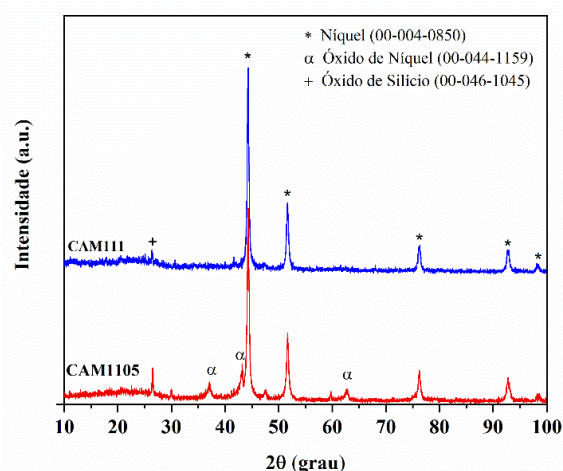


Figura 3: Padrões de DRX do CAM1105 e do CAM111

De acordo com Thue *et al.*, (2020), a formação de Ni metálico ocorre devido à redução do Ni^{2+} previamente impregnado à Ni^0 . Essa redução ocorre em altas temperaturas e na presença de gases redutores, como H_2 e CH_4 , durante a pirólise (Thue *et al.*, 2020). O CAM1105 também mostrou padrões de óxido de níquel (NiO ; sistema cristalino: romboédrico; JCPDS Card 00-044-4459). Além disso, ambos os CAMs apresentam padrões de óxido de silício (SiO_2 ; sistema cristalino: hexagonal; JCPDS Card 00-046-1045). A presença de SiO_2 nas amostras é proveniente da serragem de madeira de Sapelli.

Partículas nanoestruturadas de Ni com tamanhos médios de cristalito de 18,96 e 25,34 nm para o CAM1105 e para o CAM111, respectivamente, foram verificadas (calculadas usando a equação de Scherrer).

As curvas de magnetização dos CAMs e os valores dos parâmetros de histerese são apresentados pela Figura 4 e pela Tabela 2, respectivamente.

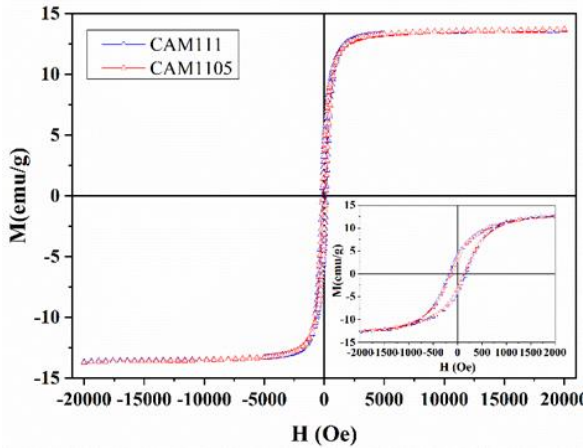


Figura 4: Loops de histerese M-H do CAM1105 e do CAM111 em temperatura ambiente. A inserção é uma visão ampliada das curvas M-H

Tabela 2: Propriedades magnéticas dos carvões ativados magnéticos.

| CAM | H _c (Oe) | M _s (emu g ⁻¹) | M _r (emu g ⁻¹) |
|------|------------------------|--|--|
| 1105 | 150,2 | 13,6 | 3,2 |
| 111 | 200,2 | 13,6 | 4,1 |

H_c: coercividade; M_s: magnetização de saturação; M_r: remanência

Como pode ser visto, ambos os CAMs produzidos apresentaram propriedades ferromagnéticas, com valores de coercividade (H_c) de 150,2 Oe (CAM1105) e 200,2 Oe (CAM111) e valores de remanência (M_r) de 3,2 emu g⁻¹ (CAM1105) e 4,1 emu g⁻¹ (CAM111). Esses são valores interessantes para esse tipo de material (Cazetta *et al.*, 2016; Thue *et al.*, 2020). Por outro lado, o valor de magnetização de saturação (M_s), 13,6 emu g⁻¹ para ambos os CAMs, é ligeiramente inferior aos valores encontrados na literatura (Cazetta *et al.*, 2016; Thue *et al.*, 2020). No entanto, apesar de apresentarem valores de M_s relativamente baixos, os CAMs produzidos podem ser facilmente movidos e controlados em meio aquoso por campos magnéticos externos.

Resultados de adsorção

O estudo de equilíbrio de adsorção do corante AB foi realizado na temperatura de 25 °C com concentrações iniciais de adsorbato de 25 a 200 mg L⁻¹. A Figura 5 mostra as curvas de equilíbrio obtidas. De acordo com a classificação de Giles (Giles *et al.*, 1974), a curva obtida para o CAM1105 e a curva obtida para o CAM111 são isotermas típicas dos tipos L₁ e L₂, respectivamente. As isotermas do tipo L indicam alta afinidade entre os sítios de adsorção do adsorvente e as moléculas de adsorbato (Giles *et al.*, 1974).

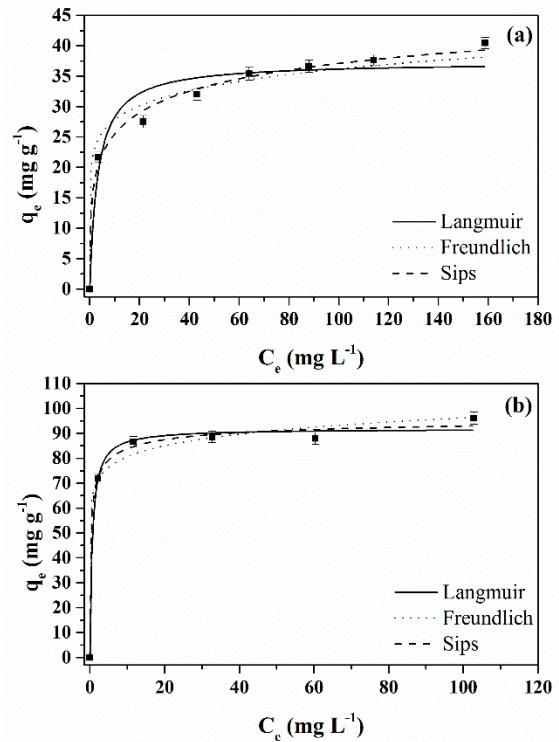


Figura 5: Isotermas de equilíbrio de adsorção do corante AB usando o CAM1105 (a) e o CAM111 (b)

Para obter mais informações sobre o estudo de equilíbrio de adsorção, os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips foram usados. A Tabela 3 mostra os parâmetros de equilíbrio obtidos e os critérios para avaliação da qualidade do ajuste. Levando-se em consideração os maiores valores de R^2 e R^2_{adj} e os menores valores de EMR , é possível observar que o modelo de Sips foi o mais adequado para descrever os dados de equilíbrio de ambos os adsorventes. Schio *et al.* (2019) também demonstraram que o modelo Sips foi o mais adequado para

representar os dados de equilíbrio de adsorção do corante aniônico vermelho n° 40.

Tabela 3: Parâmetros de equilíbrio de adsorção do corante AB.

| Modelo | CAM | |
|---|--------|---------|
| | 1105 | 111 |
| Langmuir | | |
| q_m (mg g ⁻¹) | 37,32 | 91,80 |
| K_L (L mg ⁻¹) | 0,3138 | 1,655 |
| R^2 | 0,9542 | 0,9946 |
| R^2_{adj} | 0,9359 | 0,9910 |
| EMR (%) | 7,584 | 2,280 |
| Freundlich | | |
| K_F ((mg g ⁻¹) (L mg ⁻¹) ^{-1/n_F}) | 21,46 | 67,52 |
| $1/n_F$ | 0,1136 | 0,07692 |
| R^2 | 0,9785 | 0,9927 |
| R^2_{adj} | 0,9699 | 0,9878 |
| EMR (%) | 5,789 | 2,443 |
| Sips | | |
| q_S (mg g ⁻¹) | 60,73 | 98,12 |
| K_S (L mg ⁻¹) | 0,3455 | 1,938 |
| m_S | 0,3353 | 0,4826 |
| R^2 | 0,9937 | 0,9957 |
| R^2_{adj} | 0,9890 | 0,9894 |
| EMR (%) | 2,945 | 2,236 |
| q_{exp} (mg g ⁻¹) | 40,48 | 96,10 |

Além disso, como mostra a Tabela 3, também foi possível observar que o CAM111 apresentou um maior valor de capacidade máxima de adsorção ($q_S = 98,12$ mg g⁻¹) do que o CAM1105 ($q_S = 60,73$ mg g⁻¹). Isso

pode ser explicado devido às características texturais superiores exibidas pelo CAM111 (Tabela 1). A maior área superficial apresentada pelo CAM111 torna disponível uma maior quantidade de sítios ativos para capturar as moléculas do adsorbato.

Em relação à cinética de adsorção do corante AB, esta foi estudada com uma concentração inicial de adsorbato de 50 mg L⁻¹ em tempos de contato de 0 a 240 min. As curvas de capacidade de adsorção em função do tempo são mostradas na Figura 6. É possível observar que a curva obtida para o CAM111 foi caracterizada por uma taxa de adsorção mais rápida e o equilíbrio foi atingido em cerca de 10 minutos. Para o CAM1105, o equilíbrio foi alcançado em cerca de 60 minutos.

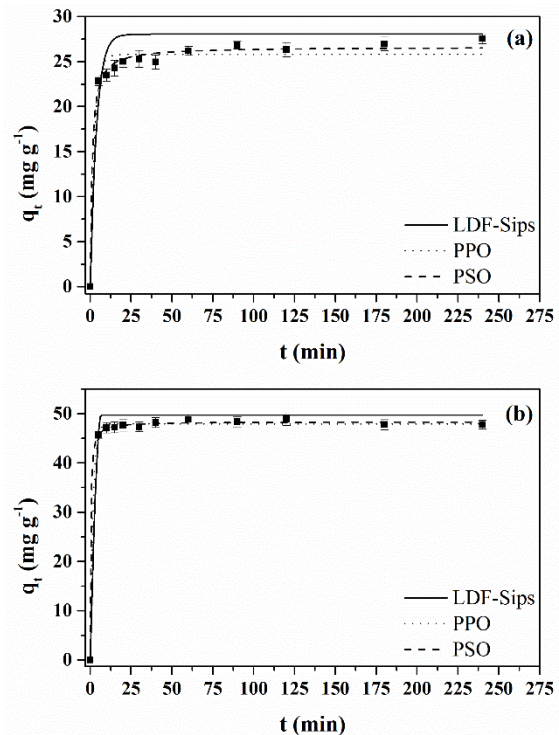


Figura 6: Curvas de cinética de adsorção do corante AB usando o CAM1105 (a) e o CAM111 (b)

Para interpretar os dados cinéticos de adsorção do corante AB, os modelos de PPO, PSO e LDF foram utilizados. Os parâmetros dos modelos e os critérios para avaliação da qualidade do ajuste são apresentados na Tabela 5.

Com base nos maiores valores de R^2 e R^2_{adj} e nos menores valores de EMR, pode-se concluir que o modelo PSO ordem foi o mais

adequado para representar a cinética de adsorção do corante AB para ambos os CAMs. Zazycki *et al.* (2018) também demonstraram que o modelo de PSO foi o mais adequado para representar os dados cinéticos de adsorção de corante aniônico.

Tabela 5: Parâmetros cinéticos de adsorção do corante AB.

| Modelo | CAM | |
|--|---------|---------|
| | 1105 | 111 |
| PPO | | |
| q_1 (mg g ⁻¹) | 25,79 | 47,93 |
| k_1 (min ⁻¹) | 0,3962 | 0,6123 |
| R^2 | 0,9785 | 0,9983 |
| R^2_{adj} | 0,9480 | 0,9959 |
| EMR (%) | 3,829 | 0,9982 |
| PSO | | |
| q_2 (mg g ⁻¹) | 26,62 | 48,36 |
| k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹) | 0,03541 | 0,07193 |
| R^2 | 0,9931 | 0,9991 |
| R^2_{adj} | 0,9832 | 0,9977 |
| EMR (%) | 2,119 | 0,6984 |
| LDF-Sips | | |
| q_{pred} (mg g ⁻¹) | 28,04 | 49,73 |
| $k_{LDF} \times 10^3$ (s ⁻¹) | 3,472 | 2,527 |
| $D_S \times 10^8$ (cm ² s ⁻¹) | 3,617 | 2,632 |
| R^2 | 0,9050 | 0,9825 |
| R^2_{adj} | 0,8009 | 0,9617 |
| EMR (%) | 7,977 | 3,322 |
| q_{exp} (mg g ⁻¹) | 27,53 | 48,90 |

Embora o modelo LDF não tenha obtido a mesma qualidade de ajuste quando comparados aos modelos tradicionais (PPO e PSO), ele nos permite obter informações sobre a difusividade de cada sistema. Foi encontrado que a difusividade do corante AB no CA1105 é maior que a do CAM111 (Tabela 3). Consequentemente era esperado que o CAM1105 atingisse o equilíbrio em um menor tempo. No entanto, isso não foi verificado experimentalmente. Dessa forma, é possível concluir que a cinética do corante AB não é controlada somente por mecanismos difusivos.

Por fim, a Tabela 4 mostra uma comparação dos valores de máxima capacidade de adsorção obtidos no presente trabalho com valores obtidos por diferentes adsorventes relatados na literatura para adsorção do corante AB. Pode-se observar que os valores encontrados no presente estudo são bastante promissores, sendo necessários mais estudos sobre as condições de adsorção para aumentar a capacidade de adsorção.

Tabela 4: Comparação de diferentes adsorventes para adsorção do corante AB.

| Adsorvente | Capacidade de adsorção (mg g ⁻¹) | Referência |
|--|--|--|
| CAM1105 | 60,73 | Este estudo |
| CA111 | 98,12 | Este estudo |
| Nanocompósito de dissulfeto de tungstênio magnético/nanotubos de carbono | 166,7 | Arabkhani <i>et al.</i> 2021 |
| Esferas de quitosana-vermiculita | 181,6 | Şenol <i>et al.</i> 2020 |
| Argila não modificada | 6,16 | Hernández-Hernández <i>et al.</i> 2013 |
| Argila modificada com ferro | 14,22 | Hernández-Hernández <i>et al.</i> 2013 |
| Cinzas sedimentadas | 6,02 | Gupta <i>et al.</i> 2006 |
| Soja sem óleo | 11,42 | Gupta <i>et al.</i> 2006 |

CONCLUSÃO

No presente trabalho, carvões ativados magnéticos com diferentes proporções de NiCl₂ foram preparados com sucesso a partir de serragem de madeira de Sapelli, caracterizados e aplicados na adsorção do corante AB em solução aquosa. Em relação às características dos materiais, as diferentes proporções de NiCl₂ influenciaram principalmente nas propriedades texturais. A maior proporção de NiCl₂ levou a um aumento na área de superfície de 260 m² g⁻¹ (CAM1105) para 331 m² g⁻¹ (CAM111) e no volume total de poros de 0,075 cm³ g⁻¹ (CAM1105) para 0,095 cm³ g⁻¹ (CAM111). O tamanho médio de poros permaneceu praticamente o mesmo, em torno de 3,6 nm, independente da proporção de NiCl₂ utilizada. Ambos os CAMs exibiram propriedades ferromagnéticas em temperatura ambiente. Além disso, ambos os CAMs mostraram a presença de partículas nanoestruturadas de Ni com tamanhos médios de cristalito de 18,96 nm (CAM1105) e 25,34 nm (CAM111).

Em relação ao equilíbrio de adsorção, os dados de ambos os adsorventes foram satisfatoriamente representados pelo modelo de Sips e as capacidades máximas previstas por esse modelo foram de 60,73 mg g⁻¹ para o CAM1105 e 98,12 mg g⁻¹ para o CAM111. A partir do estudo de cinética de adsorção, foi possível observar que o CAM111 atingiu o equilíbrio mais rapidamente do que o CAM1105 e que os dados de ambos os adsorventes foram bem representadas pelo modelo de pseudosegunda ordem. Em geral, esses resultados demonstraram que os CAMs foram adsorventes promissores para a remoção do corante AB em solução aquosa, apresentando boa eficiência e fácil separação magnética. Além disso, vale ressaltar que o CAM111 apresentou os melhores resultados, o que se deve às suas melhores características decorrentes da maior proporção de NiCl₂ utilizada na produção.

NOMENCLATURA

| | | | |
|-----------|------------------------------------|--|---|
| | | Concentração do corante AB na fase líquida no equilíbrio | [mg L ⁻¹] |
| C_e | | | |
| | | Concentração do corante AB na fase líquida no tempo t | [mg L ⁻¹] |
| C_t | | | |
| D_0 | | Dosagem do adsorvente | [g L ⁻¹] |
| D_s | | Difusividade | [cm ² s ⁻¹] |
| EMR | | Erro médio relativo | [%] |
| H_C | | Coercividade | [Oe] |
| k_1 | | Constante de taxa do modelo de PPO | [min ⁻¹] |
| k_2 | | Constante de taxa do modelo de PSO | [g mg ⁻¹ min ⁻¹] |
| k_F | | Constante de equilíbrio do modelo de Freundlich | [L mg ⁻¹] ^{-1/n_F} |
| k_L | | Constante de equilíbrio do modelo de Langmuir | [L mg ⁻¹] |
| k_{LDF} | | Coefficiente de transferência de massa do modelo LDF | [min ⁻¹] |
| k_S | | Constante de equilíbrio do modelo de Sips | [L mg ⁻¹] |
| m | | Massa de adsorvente | [g] |
| M_R | | Remanência | [emu g ⁻¹] |
| M_S | | Magnetização de saturação | [emu g ⁻¹] |
| m_S | | Expoente do modelo de Sips | [-] |
| n | | Número de observações experimentais | [-] |
| \bar{q} | | Capacidade média de adsorção | [mg g ⁻¹] |
| q_1 | | Capacidade de adsorção predita pelo modelo de PPO | [mg g ⁻¹] |
| q_2 | | Capacidade de adsorção predita pelo modelo de PSO | [mg g ⁻¹] |
| q_e | | Capacidade de adsorção no equilíbrio | [mg g ⁻¹] |
| q_{exp} | | Capacidade de adsorção experimental | [mg g ⁻¹] |
| q_m | | Capacidade máxima do modelo de Langmuir | [mg g ⁻¹] |
| q_{exp} | | Capacidade de adsorção predita | [mg g ⁻¹] |
| q_S | | Capacidade máxima do modelo de Sips | [mg g ⁻¹] |
| q_t | | Capacidade de adsorção no tempo t | [mg g ⁻¹] |
| R^2 | | Coefficiente de | [-] |
| $1/n_F$ | Fator de heterogeneidade | | [-] |
| C_0 | Concentração inicial do corante AB | | [mg L ⁻¹] |

| | | |
|-----------------|--|-------|
| | determinação | |
| R^2_{adj} | Coefficiente de determinação ajustado | [-] |
| R_p | Raio do adsorvente | [cm] |
| t | Tempo | [min] |
| V | Volume da solução | [L] |
| λ_{max} | Comprimento de onda de máxima absorção | [nm] |

REFERÊNCIAS

- ALIAS, S. S.; HARUN, Z.; AZHAR, F. H.; IBRAHIM, S. A.; JOHAR, B. (2020), Comparison between commercial and synthesised nano flower-like rutile TiO₂ immobilised on green super adsorbent towards dye wastewater treatment, *Journal of Cleaner Production*, Vol 251, p.119448.
- ARABKHANI, P.; JAVADIAN, H.; ASFARAM, A.; SADEGHFAR, F.; SADEGH, F. (2021), Synthesis of magnetic tungsten disulfide/carbon nanotubes nanocomposite (WS₂/Fe₃O₄/CNTs-NC) for highly efficient ultrasound-assisted rapid removal of amaranth and brilliant blue FCF hazardous dyes, *Journal of Hazardous Materials*, Vol 420, p.126644.
- ARUNPRASATH, T.; SUDALAI, S.; MEENATCHI, R. S.; JEYAVISHNU, K.; ARUMUGAM, A. (2019), Biodegradation of triphenylmethane dye malachite green by a newly isolated fungus strain, *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, Vol 17, p.672-679.
- BAI, X.; YU, L.; HUA, Z.; TANG, Z.; ZHANG, J. (2015), Synthesis and characterization of superparamagnetic activated carbon adsorbents based on cyanobacteria, *Materials Chemistry and Physics*, Vol 163, p.407-415.
- BHATTI, H. N.; SAFA, Y.; YAKOUT, S. M.; SHAIR, O. H.; IQBAL, M.; NAZIR, A. (2020), Efficient removal of dyes using carboxymethyl cellulose/alginate/polyvinyl alcohol/rice husk composite: Adsorption/desorption, kinetics and recycling studies, *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol 150, p.861-870.
- CAZETTA, A. L.; PEZOTI, O.; BEDIN, K. C.; SILVA, T. L.; JUNIOR, A. P.; ASEFA, T., ALMEIDA, V. C. (2016), Magnetic Activated Carbon Derived from Biomass Waste by Concurrent Synthesis: Efficient Adsorbent for Toxic Dyes, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, Vol 4, p.1058-1068.
- DE SALOMÓN, Y. L. O.; GEORGIN, J.; FRANCO, D. S. P.; NETTO, M. S.; FOLETTO, E. L.; ALLASIA, D.; DOTTO, G. L. (2021), Application of seed residues from *Anadenanthera macrocarpa* and *Cedrela fissilis* as alternative adsorbents for remarkable removal of methylene blue dye in aqueous solutions, *Environmental Science and Pollution Research*, Vol 28, p.2342-2354.
- DOTTO, J.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; VEIT, M. T.; PALÁCIO, S. M.; BERGAMASCO, R. (2019), Performance of different coagulants in the coagulation/flocculation process of textile wastewater, *Journal of Cleaner Production*, Vol 208, p.656-665.
- DU, Q.; ZHANG, S.; SONG, J.; ZHAO, Y.; YANG, F. (2020), Activation of porous magnetized biochar by artificial humic acid for effective removal of lead ions, *Journal of Hazardous Materials*, Vol 389, p.122115.
- ENNIYA, I.; RGHIOUI, L.; JOURANI, A. (2018), Adsorption of hexavalent chromium in aqueous solution on activated carbon prepared from apple peels, *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, Vol 7, p.9-16.
- FENG, Z.; CHEN, H.; LI, H.; YUAN, R.; WANG, F.; CHEN, Z.; ZHOU, B. (2020), Preparation, characterization, and application of magnetic activated carbon for treatment of biologically treated papermaking wastewater, *Science of The Total Environment*, Vol 713, p.136423.
- FREUNDLICH, H. (1907), Über die adsorption in lösungen, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, Vol 57U, p.385-470.
- GHAEDI, M.; AZAD, F. N.; DASHTIAN, K.; HAJATI, S.; GOUDARZI, A.; SOYLAK, M. (2016), Central composite design and

- genetic algorithm applied for the optimization of ultrasonic-assisted removal of malachite green by ZnO Nanorod-loaded activated carbon, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol 167, p.157-164.
- GILES, C. H.; SMITH, D.; HUITSON, A. (1974), A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol 47, p.755-765.
- GLUECKAUF, E. (1955), Theory of chromatography. Part 10.—Formulæ for diffusion into spheres and their application to chromatography, *Transactions of the Faraday Society*, Vol 51, p.1540-1551.
- GUPTA, V. K.; MITTAL, A.; KRISHNAN, L.; MITTAL, J. (2006), Adsorption treatment and recovery of the hazardous dye, Brilliant Blue FCF, over bottom ash and de-oiled soya, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol 293, p.16-26.
- HASSAN, M. M.; CARR, C. M. (2018), A critical review on recent advancements of the removal of reactive dyes from dyehouse effluent by ion-exchange adsorbents, *Chemosphere*, Vol 209, p.201-219.
- HERNÁNDEZ-HERNÁNDEZ, K. A.; SOLACHE-RÍOS, M.; DÍAZ-NAVA, M, C. (2013), Removal of Brilliant Blue FCF from Aqueous Solutions Using an Unmodified and Iron-Modified Bentonite and the Thermodynamic Parameters of the Process, *Water, Air, & Soil Pollution*, Vol 224, p.1562.
- HO, Y. S.; MCKAY, G. (1998), A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents, *Process Safety and Environmental Protection*, Vol 76, p.332-340.
- JAWAD, A. H.; ABDULHAMEED, A. S.; REGHIOUA, A.; YASEEN, Z. M. (2020), Zwitterion composite chitosan-epichlorohydrin/zeolite for adsorption of methylene blue and reactive red 120 dyes, *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol 163, p.756-765.
- KUMAR, A.; GUPTA, H. (2020), Activated carbon from sawdust for naphthalene removal from contaminated water, *Environmental Technology & Innovation*, Vol 20, p.101080
- LANGMUIR, I. (1918), The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the American Chemical Society*, Vol 40, p.361-1403.
- LI, Y.; LI, Y.; LI, L.; SHI, X.; WANG, Z. (2016), Preparation and analysis of activated carbon from sewage sludge and corn stalk, *Advanced Powder Technology* Vol 27, p.684-691.
- LÜTKE, S. F.; IGANSI, A. V.; PEGORARO, L.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A.; CADAVAL, T. R. S. (2019), Preparation of activated carbon from black wattle bark waste and its application for phenol adsorption, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol 7, p.103396.
- OMER, O. S.; HUSSEIN, M. A.; HUSSEIN, B. H. M.; MGAIDI, A. (2018), Adsorption thermodynamics of cationic dyes (methylene blue and crystal violet) to a natural clay mineral from aqueous solution between 293.15 and 323.15, *Arabian Journal of Chemistry*, Vol 11, p.615-623.
- ORTIZ-MARTÍNEZ, A. K.; GODÍNEZ, L. A.; MARTÍNEZ-SÁNCHEZ, C.; GARCÍA-ESPINOZA, J. D.; ROBLES, I. (2021), Preparation of modified carbon paste electrodes from orange peel and used coffee ground. New materials for the treatment of dye-contaminated solutions using electro-Fenton processes, *Electrochimica Acta*, Vol 390, p.138861.
- PATRA, B. R.; NANDA, S.; DALAI, A. K.; MEDA, V. (2021), Taguchi-based process optimization for activation of agro-food waste biochar and performance test for dye adsorption, *Chemosphere*, Vol 285, p.131531.
- PEREIRA, D.; ROCHA, L. S.; GIL, M. V.; OTERO, M.; SILVA, N. J.; ESTEVES, V. I.; CALISTO, V. (2021), In situ functionalization of a cellulosic-based activated carbon with magnetic iron oxides for the removal of carbamazepine from wastewater, *Environmental Science and Pollution Research*, Vol 28, p.18314-18327.
- RASHID, J.; TEHREEM, F.; REHMAN, A.;

- KUMAR, R. (2019), Synthesis using natural functionalization of activated carbon from pumpkin peels for decolourization of aqueous methylene blue, *Science of the Total Environment*, Vol 671, p.369-376.
- SAJJADI, S. A.; MEKNATI, A.; LIMA, E. C.; DOTTO, G. L.; MENDOZA-CASTILLO, D. I.; ANASTOPOULOS, I.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A. (2019), A novel route for preparation of chemically activated carbon from pistachio wood for highly efficient Pb (II) sorption, *Journal of Environmental Management*, Vol 236, p.34-44.
- SARKER, T. R.; PATTNAIK, F.; NANDA, S.; DALAI, A. K.; MEDA, V.; NAIK, S. (2021), Hydrothermal pretreatment technologies for lignocellulosic biomass: A review of steam explosion and subcritical water hydrolysis, *Chemosphere*, Vol 284, p.131372.
- SCHIO, R. R.; DA ROSA, B. C.; GONÇALVES, J. O.; PINTO, L. A. A.; MALLMANN, E. S.; DOTTO, G. L. (2019). Synthesis of a bio-based polyurethane/chitosan composite foam using ricinoleic acid for the adsorption of Food Red 17 dye, *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol 121, p.373-380.
- ŞENOL, Z. M.; GÜRSOY, N.; ŞİMŞEK, S.; ÖZER, A.; KARAKUŞ, N. (2020), Removal of food dyes from aqueous solution by chitosan-vermiculite beads, *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol 148, p.635-646.
- SIPS, R. (1948), On the structure of a catalyst surface, *The Journal of Chemical Physics*, Vol 16, p.490-495.
- TAHIR, M. A.; BHATTI, H. N.; IQBAL, M. (2016), Solar Red and Brittle Blue direct dyes adsorption onto *Eucalyptus angophoroides* bark: Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol 4, p.2431-2439.
- THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. (2015), Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*, Vol 87, p.1051-1069.
- THUE, P. S.; UMPIERRES, C. S.; LIMA, E. C.; LIMA, D. R.; MACHADO, F. M.; DOS REIS, G. S.; TRAN, H. N. (2020), Single-step pyrolysis for producing magnetic activated carbon from tucumã (*Astrocaryum aculeatum*) seed and nickel (II) chloride and zinc (II) chloride. Application for removal of nicotinamide and propranolol, *Journal of Hazardous Materials*, Vol 398, p.122903.
- WANG, Y.; WANG, S. L.; XIE, T.; CAO, J. (2020), Activated carbon derived from waste tangerine seed for the high-performance adsorption of carbamate pesticides from water and plant, *Bioresource Technology*, Vol 316, p.123929.
- YU, F.; ZHU, X.; JIN, W.; FAN, J.; CLARK, J. H.; ZHANG, S. (2020), Optimized synthesis of granular fuel and granular activated carbon from sawdust hydrochar without binder, *Journal of Cleaner Production*, Vol 276, p.122711.
- ZAZYCKI, M. A.; GODINHO, M.; PERONDI, D.; FOLETTO, E. L.; COLLAZZO, G. C.; DOTTO, G. L. (2018), New biochar from pecan nutshells as an alternative adsorbent for removing reactive red 141 from aqueous solutions, *Journal of Cleaner Production*, Vol 171, p.57-65.