

ADSORÇÃO DE CORANTES EM MATERIAIS HÍBRIDOS OBTIDOS DE BIOMASSA PIROLISADA COM NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS

DYE ADSORPTION IN HYBRID MATERIALS OBTAINED FROM PYROLYZED BIOMASS WITH MAGNETIC NANOPARTICLES

Rízia Keila do Nascimento¹
Ana Cláudia Vaz de Araújo²

RESUMO

A adsorção de resíduos em meio aquoso tem se mostrado como um processo eficaz no tratamento efluentes industriais do setor têxtil. Diversos materiais vêm sendo desenvolvidos para este fim, e a sua capacidade adsorptiva vem sendo estudada extensivamente. Neste trabalho, um novo material adsorvente foi sintetizado por via hidrotermal. Este material híbrido (HB) obtido, é formado por resíduos de biomassa (palha da cana-de-açúcar) e nanopartículas (NPs) de magnetita, um óxido misto de ferro. A fase cúbica da magnetita no HB foi identificada por difração de raios X. Por espectroscopia no infravermelho observou-se a banda vibracional Fe-O, característica de óxidos de ferro. O HB apresentou morfologia globular, com ampla variação de tamanho (entre 500 nm e 2 µm). O desempenho do material HB como adsorvente foi analisado através da adsorção dos corantes Vermelho Congo (VC) e Índigo Carmim (IC). As concentrações analisadas variaram entre 6,97 e 69,67 mg.L⁻¹ para o VC, e entre 4,66 e 46,64 mg.L⁻¹ para o IC. Pelas curvas de cinética de adsorção verificou-se que o tempo de saturação do HB frente aos corantes ficou em torno de 120 h. A maior parte da adsorção de resíduo (em torno de 71 % para o VC e 28 % para o IC) aconteceu nas primeiras 24 h de contato adsorvente-corantes. Isto indica a viabilidade de uso em escala industrial do HB, principalmente no tratamento de águas contaminadas por resíduos de VC. A cinética de adsorção para ambos os sistemas obedeceu a modelagem de Pseudo Segunda Ordem, com 99 % de correlação para o VC, e 82 % para o IC. Os modelos Langmuir, Freundlich e Temkin se adequaram satisfatoriamente ao sistema HB/VC (acima de 95 % de correlação) e os modelos de Freundlich e Temkin ao HB/IC (acima de 92 % de correlação). Os resultados apresentados mostram que HB apresenta potencial para adsorção de corantes em meio aquoso.

Palavras-chave: Adsorção, biomassa, cana-de-açúcar, nanopartículas magnéticas, corantes industriais.

ABSTRACT

The adsorption of residues in aqueous medium is an effective process for treating effluents from the textile industry. Several materials have been developed for this purpose, and their adsorptive capacity has been thoroughly studied. In this work, a new adsorbent material was synthesized by a hydrothermal route. This hybrid material (named HB) is formed by biomass residue (sugarcane straw) and magnetite nanoparticles (NPs), an iron oxide. The magnetite cubic phase in HB was identified by X-ray diffraction. The Fe-O vibrational band, characteristic of iron oxide, was observed by infrared spectroscopy. HB presented a globular morphology, with a wide range of size (between 500 nm and 2 µm). The performance of HB as an adsorbent was evaluated through the adsorption of the dyes Congo Red (VC) and Indigo Carmine (IC). The

¹ Bacharelanda em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal Rural de Pernambuco - Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho, 2021.

² Doutora em Química pela Universidade Federal de Pernambuco, 2011.

concentrations studied varied between 6.97 and 69.67 mg.L⁻¹ for VC and between 4.66 and 46.64 mg.L⁻¹ for IC. The adsorption kinetics curves showed that the saturation time of HB for both dyes was around 120 h. Most of the adsorption (around 71 % for the VC and 28 % for the IC) occurred in the first 24 h of contact between the adsorbent and the dyes. This indicates the feasibility of using HB on an industrial scale, mainly in the treatment of water contaminated by VC residues. The adsorption kinetics for both systems followed the Pseudo Second Order model, with 99% correlation for VC, and 82% for IC. For the adsorption isotherms, the Langmuir, Freundlich and Temkin models satisfactorily described the HB/VC system (above 95 % correlation) and the Freundlich and Temkin models described HB/IC (above 92 % correlation). The results presented show that HB has potential for adsorption of dyes in aqueous medium.

Keywords: Adsorption, biomass, sugar cane, magnetic nanoparticles, industrial dyes

INTRODUÇÃO

Os efluentes industriais quando descartados de maneira inadequada geram graves contaminações ao meio ambiente. Esses resíduos podem conter reagentes alcalinos, corantes, sabões, detergentes, óleos, graxas, sólidos suspensos, dentre outros¹. Nas indústrias do ramo têxtil existem inúmeras etapas de lavagem e tingimento dos tecidos, nessas etapas perde-se parte dos corantes utilizados devido a não fixação destes à fibra celulósica. Após esses processos, os efluentes têxteis apresentam altas concentrações de corantes e necessitam de tratamento, para uma disposição adequada².

Diferentes métodos para o tratamento de resíduos em meio aquoso estão dispostos na literatura, como os físicos, químicos e biológicos^{3,4}. Dentre esses, destaca-se a adsorção de resíduos por adsorventes inorgânicos, advindos de resíduos de biomassa etc.^{5,6}. O processo de adsorção pode ser entendido como um método físico-químico que envolve um adsorvato (fases líquidas ou gasosas) e um adsorbente (fase sólida). De forma geral o adsorvato interage com a superfície do adsorbente, e ambos podem ser removidos do meio⁷.

Alguns materiais advindos de resíduos de biomassa como: palha ou bagaço de cana-de-açúcar, palha de arroz, casca de ovo e coco, esterco de gado, dentre outros, podem ser utilizados como

adsorventes^{8,9}. Esses materiais podem ser pirolisados por via hidrotermal, para que sejam obtidas estruturas propícias à adsorção^{10,11}. Estas estruturas, após um tratamento adequado, podem apresentar áreas e cargas superficiais compatíveis com os adsorvatos a serem removidos. A adição de nanopartículas (NPs) magnéticas de óxido de ferro aos materiais orgânicos possibilita incorporar funcionalidade ao material. Funcionalidade esta derivada das propriedades magnéticas das NPs^{12,13}. Podendo facilitar o processo de remoção do adsorbente, quando aderido ao adsorvato, pela aplicação de um campo magnético externo^{14,15}.

O presente trabalho teve como objetivo analisar a viabilidade da utilização de um material híbrido (HB), sintetizado a partir da palha da cana-de-açúcar (CN) com NPs magnéticas de óxido de ferro, na adsorção de resíduos dos corantes industriais Vermelho Congo e Índigo Carmim.

METODOLOGIA

Síntese das nanopartículas magnéticas de óxido de ferro (NPs)

Para síntese das NPs utilizou-se 90 mL de sulfato ferroso heptahidratado (FeSO₄.7H₂O; 0,01 mol.L⁻¹) aos quais foram adicionados 5 gotas de ácido sulfúrico (H₂SO₄; 0,1 mol.L⁻¹). Esta mistura foi submetida à sonicação a 60 °C, com gotejamento contínuo de 60 mL de

hidróxido de sódio (NaOH; 1,0 mol.L⁻¹) por 1 h. Em seguida a solução foi aquecida em banho-maria à 100 °C por 20 min. As NPs foram lavadas três vezes com solução de ácido clorídrico (HCl; 0,01 mol.L⁻¹), centrifugadas à 2500 rpm por 10 min e secas em estufa à 80°C por 24 h¹⁶.

Tratamento da palha da cana-de-açúcar (CN)

A palha da cana-de-açúcar foi coletada na região de cultivo no município do Cabo de Santo Agostinho-PE. Essa palha foi lavada com água destilada, seca em temperatura ambiente e cortada em pedaços pequenos

Pesou-se 0,5 g da palha em um béquer e adicionou-se 300 mL de água destilada, os quais foram aquecidos à 80 °C por 20 min. Após o tratamento, transferiu-se a mistura para um liquidificador, onde a palha com água foi triturada por 10 s. A palha foi filtrada, seca em estufa à 80 °C por 5 h, pesada e armazenada em tubos do tipo falcon.

Síntese do material híbrido (HB)

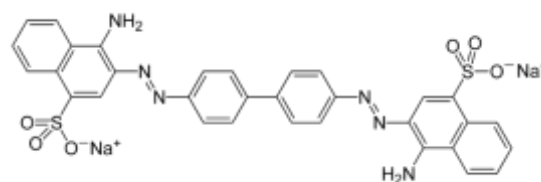
Pesou-se 0,04 g de CN e adicionou-se 0,01 g de NPs previamente sintetizadas. Os materiais foram misturados em almofariz e colocados em reator hidrotermal com 10 mL de água destilada. O sistema foi submetido à síntese hidrotermal a 150 °C por 48 h.

Corantes industriais utilizados

Os corantes estudados para este trabalho foram o Vermelho Congo (VC) e o Índigo Carmim (IC) com massas molares de 696,67 e 466,36 g.mol⁻¹, respectivamente. As estruturas químicas dos corantes VC e IC estão apresentadas nas figuras 1 e 2, respectivamente.

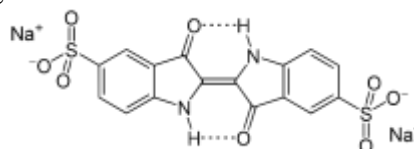
Para os testes de adsorção foram utilizadas diferentes concentrações dos corantes. Dois sistemas foram estudados: material híbrido com o corante vermelho congo (HB/VC), e material híbrido com o corante índigo carmim (HB/IC).

Figura 1 – Estrutura química do corante vermelho congo.



Fonte: Edward Gurr, 1971.

Figura 2 – Estrutura química do corante índigo carmim.



Fonte: Yikrazuul, 2009.

Caracterização

Os materiais sintetizados foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (IV), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análises termogravimétricas (TGA). A determinação do ponto de carga zero (PCZ) foi realizada para o adsorvente, o HB.

As difratometrias de raios X, foram obtidas utilizando-se o difratômetro da *Bruker* da UACSA-UFRPE, modelo D8 *Advanced*, com monocromador usando a linha K α do Cu (0,1542 nm). Os difratogramas foram obtidos na faixa de 2 θ de 10 a 80° em passos de 0,02° e tempo de aquisição 1,0 s por passo, em temperatura ambiente. As análises de fases cristalinas obtidas nos difratogramas foram feitas usando o banco de dados JCPDS contido no *software HighScore Plus*. As amostras na forma de pó foram colocadas no porta-amostra, prensadas e os difratogramas adquiridos. O tamanho médio de cristalito (Tc) das NPs foi calculado utilizando-se a equação de Debye-Scherrer (equação 1).

$$T_c = \frac{0,9\lambda}{\beta(\cos\theta)} \quad (1)$$

em que, λ corresponde ao comprimento de onda da radiação eletromagnética utilizada

(em nm); β é a largura à meia altura do pico mais intenso; e Θ é o ângulo de difração de Bragg.

Os espectros na região do IV foram obtidos em um espectrômetro *Bruker* modelo IFS-66 com transformada de Fourier da Central Analítica do DQF-UFPE. Os resultados foram analisados com o programa *Spectroscopic Software OPUS* da *Bruker*. As amostras foram preparadas através da técnica de pastilhas de KBr.

As imagens por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram adquiridas usando-se o Microscópio VEGA3 da *TESCAN* da UACSA-UFRPE, de fonte termoiônica (filamento de tungstênio), integrado à técnica de Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS). Uma pequena quantidade das amostras (cerca de 5 mg) foi colocada em um béquer com 5 mL de álcool isopropílico, e submetidas a ultrassom por 3 min. Sobre o porta amostra, um suporte de alumínio (*stub*), do microscópio foi colada uma fita dupla face de carbono, e sobre a fita foi colada uma placa de silício. Uma vez que os sólidos se apresentavam bem dispersos no álcool, uma gota da dispersão coletada com uma pipeta de Pasteur, foi colocada sobre o silício e deixada secar em dessecador. O processo foi repetido mais uma vez e as amostras foram analisadas no microscópio.

Análises por termogravimetria (TGA) foram obtidas através do equipamento da *Shimadzu*, modelo 50WS, do DQF-UFPE, sob atmosfera de nitrogênio de temperatura ambiente até 1100 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

O ponto de carga zero (PCZ) do material híbrido foi determinado utilizando 10 mg do HB, pesados em tubos de ensaio e adicionados 10 mL de solução aquosa de NaCl (0,1 mol.L⁻¹). Preparou-se 10 amostras em diferentes condições de pH inicial (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11). Os sistemas tiveram pHs ajustados com soluções de HCl ou NaOH (0,1 mol.L⁻¹). Os tubos de ensaio foram colocados em agitação a 700 rpm por 1 h a 24 °C. As soluções foram separadas do material HB,

com auxílio de um ímã, e os pHs finais foram medidos.

Testes de estabilidade dos corantes e adsorção frente ao HB

O estudo da estabilidade dos corantes de acordo com os pHs dos meios, assim como, os testes de adsorção, foram acompanhados por espectroscopia na região do UV-Vis. Utilizou-se um espectrofotômetro de duplo feixe com lâmpada de tungstênio, (N6000/N6000PLUS YK *ScientificInstrument*) da UACSA-UFRPE. As análises foram feitas usando cubetas de vidro de 1 cm de caminho óptico.

Para os estudos de cinética de adsorção pesou-se amostras de 0,1 g do material HB em diferentes erlenmeyres. A cada sistema adicionou-se 50 mL de solução dos corantes VC e IC em concentrações de 51,21 mg.L⁻¹ e 10,54 mg.L⁻¹, respectivamente. Os sistemas foram submetidos a agitação em 700 rpm por 168 h a 24 °C. A análise do estudo cinético foi realizada através da modelagem matemática de Pseudo-Primeira-Ordem (PPO) e Pseudo-Segunda-Ordem (PSO). As equações não lineares para esses modelos estão apresentadas na tabela 1, pelas equações 2 (PPO) e 3 (PSO). As variáveis presentes nas equações dos modelos cinéticos correlacionam o tempo (t), a quantidade máxima de corante adsorvida (q_1 e q_2), a quantidade de corante adsorvida no tempo t (q_t) e as constantes k_1 e k_2 que representam as taxas de adsorção para os modelos PPO e PSO, respectivamente.

Tabela 1 – Equações utilizadas para as modelagens dos estudos cinéticos.

Pseudo-Primeira-Ordem (PPO)	
$q_t = q_1(1 - e^{-k_1 t})$	Ocupação de sítios ativos ¹⁷ (2)
Pseudo-Segunda-Ordem (PSO)	
$q_t = \frac{k_2 q_2^2 t}{(1 + k_2 q_2 t)}$	Ligações covalentes ou iônicas ¹⁸ (3)

Fonte: Adaptado pela autora.

Para a construção das isotermas de adsorção, utilizou-se as concentrações dos corantes variando entre 6,97 e 69,67 mg.L⁻¹ em pH = 7 para o VC, e entre 4,66 e 46,64 mg.L⁻¹ em pH = 10 para o IC. As isotermas foram obtidas a 24 °C após 24 h de contato dos corantes com o HB sob agitação a 700 rpm. Calculou-se a capacidade adsortiva (Q_e) do adsorvente através da concentração de corante remanescente após 24 h para os sistemas HB/VC e HB/IC. Os cálculos das quantidades de corantes adsorvidos (Q_e) foram feitos utilizando a equação 4.

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (4)$$

em que, Q_e é a capacidade máxima de adsorção (mg.g⁻¹); C₀, concentração inicial de corante (mg.L⁻¹); C_e, concentração final de corante (mg.L⁻¹); V, volume de solução (L) e m é a massa de material adsorvente (g).

Modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin foram aplicados aos dados experimentais dos sistemas estudados, equações 5, 6 e 7, tabela 2.

Tabela 2 – Equações para modelagem dos modelos isotérmicos de Langmuir, Freundlich e Temkin.

LANGMUIR	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	(5)
-----------------	---	-----

FREUNDLICH	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	(6)
-------------------	-----------------------	-----

TEMKIN	$= B \ln(K_T C_e) q_e$	(7)
---------------	------------------------	-----

Fonte: Adaptado pela autora.

Em que, q_e é a quantidade de corante adsorvida por grama do adsorvente no equilíbrio (mg.g⁻¹); q_m é a capacidade máxima de cobertura da monocamada (mg.g⁻¹); C_e é a concentração de equilíbrio do adsorvato (mg.L⁻¹); K_L é a constante da isoterma de Langmuir (L.mg⁻¹); K_F é a constante de isoterma de Freundlich (mg.g⁻¹); n relaciona-se a intensidade de adsorção; K_T é a constante de isoterma de Temkin; B é a constante relacionada ao calor de sorção (J.mol⁻¹).

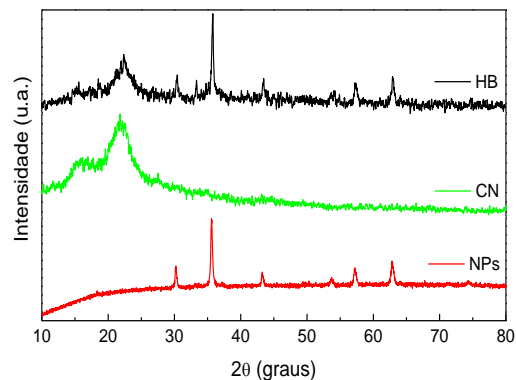
Para determinar a eficiência de adsorção pelo adsorvente para os corantes VC e IC, os valores dos coeficientes de determinação, R², obtidos através das modelagens, foram comparados. Quanto mais próximos os valores de R² de 1, maior será a concordância dos dados experimentais e teóricos¹⁹.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras sintetizadas apresentaram-se na forma de pós escuros finamente divididos que responderam à aplicação de um campo magnético externo.

Na figura 3 estão apresentados os difratogramas de raios X obtidos para as nanopartículas (NPs) puras, para a cana-de-açúcar tratada (CN) tratada e para o material híbrido (HB).

Figura 3 – Difratogramas de raios X para os materiais sintetizados.



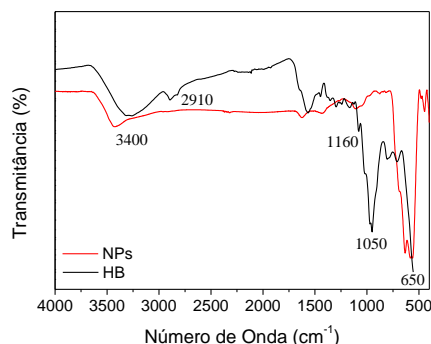
Fonte: A autora.

Para as nanopartículas puras pode-se observar o padrão de difração característico da magnetita Fe₃O₄, carta COD n° 96-900-5839. Fase cúbica, grupo espacial F d-3m e tamanho médio de cristalito (Tc) estimado utilizando a equação de Scherrer (equação 1), em torno de 31 nm. Para a cana tratada (CN) observam-se dois picos principais na região de baixo ângulo, em torno de 16 e 22°, característicos da presença de celulose no material. A carta JCPDS n° 03-0289²⁰ foi indexada para a identificação da celulose

presente em CN. Para o material HB fica evidente tanto a presença dos picos na região de baixo ângulo característicos do CN, quanto a dos picos referentes às NPs, comprovando a presença de ambos os materiais. Tanto a carta JCPDS nº 96-900-5839, referente à magnetita, quanto a nº 03-0289, referente ao CN, foram adequadas para a identificação do material híbrido. Por ser um material inédito, acredita-se que os bancos de dados atuais consultados para a identificação de fases cristalinas, ainda não dispõem de uma carta adequada para identificá-lo.

Na figura 4 são apresentados os espectros na região do infravermelho para as NPs e para o HB. Para as NPs de óxido de ferro observa-se a banda característica do estiramento O-H em 3400 cm^{-1} indicando a presença de água adsorvida no material. Observam-se também picos em torno de 400 e 650 cm^{-1} que estão correlacionados com o estiramento do modo vibracional do Fe-O na estrutura do óxido de ferro²¹.

Figura 4 – Espectroscopia na região do infravermelho da HB e NPs.



Fonte: A autora.

Para o material híbrido observam-se bandas características de água no material em torno de 3400 cm^{-1} , estiramento O-H. Em torno de 2910 cm^{-1} observa-se uma banda que pode corresponder a deformação axial dos grupos C-H, referentes a grupos celulósicos, corroborando as análises por DRX. Bandas em 1160 e 1050 cm^{-1} foram indexadas aos múltiplos grupos funcionais do (C-O-C) complexo ligninocelulósico²². A banda em torno 650 cm^{-1} foi indexada

como o estiramento do modo vibracional do Fe-O das nanopartículas de óxido de ferro.

As micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura, estão apresentadas na figura 5. Para as NPs de Fe_3O_4 , imagens obtidas numa magnificação de 15.000 vezes (figura 5(a)) são observados aglomerados de partículas polidispersas. Na imagem obtida em magnificação de 100.000 vezes, figura 5(b), é possível observar aglomerados de partículas de vários tamanhos, algumas menores que 50 nm e vários aglomerados de até 150 nm . Estas NPs por serem magnéticas comumente se aglomeram quando dispersas em meio líquido, dificultando o dimensionamento dos tamanhos das mesmas¹⁶.

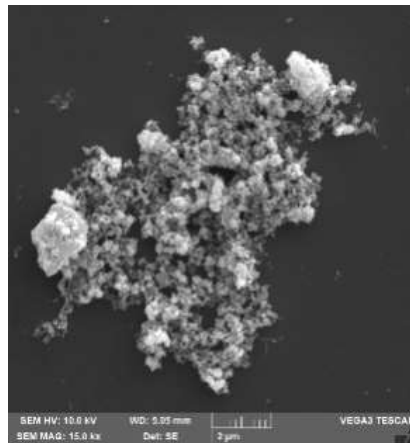
Para a palha da cana-de-açúcar tratada (CN), figura 5(c) e (d), observa-se uma morfologia fibrosa característica de matéria orgânica²³. Nas imagens para o material híbrido (figura 5(e) e (f)) observa-se uma modificação relevante na morfologia do material quando comparado com as NPs e com a cana-de-açúcar, puras. As micrografias mostram que o material HB se apresenta com morfologia globular, com ampla variação de tamanho. Os diâmetros variam de menos de 500 nm até cerca de $2\text{ }\mu\text{m}$. Muitas das partículas se fundiram, e em alguns casos essa fusão parece ter produzido aglomerados irregulares. Por análise por EDS não foi possível observar o sinal do ferro. Este fato pode estar associado a uma baixa quantidade de ferro presente no material híbrido. A evidência da presença de ferro no HB é a significativa atração por um campo magnético externo, apresentada pelo mesmo. Análises químicas serão necessárias para a identificação da presença de ferro no híbrido.

Na figura 6 são mostrados os termogramas obtidos para as NPs, CN e HB. No termograma das NPs puras nota-se uma fase inicial de perda de massa, entre 30 e $100\text{ }^\circ\text{C}$ que corresponde a perda de água adsorvida ao material por evaporação²⁴. Um segundo evento térmico, entre 100 e $350\text{ }^\circ\text{C}$ é visto, associado a perda de moléculas de

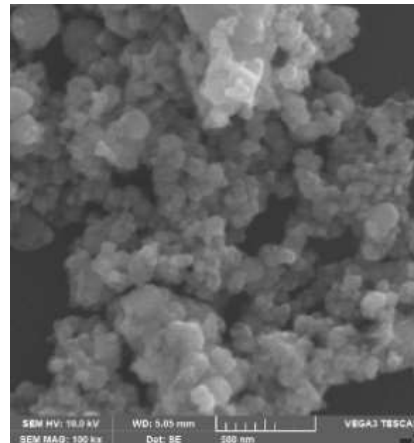
água mais fortemente ligadas às nanopartículas²³. O percentual total de

perda de massa para as NPs ficou em torno de 4 %.

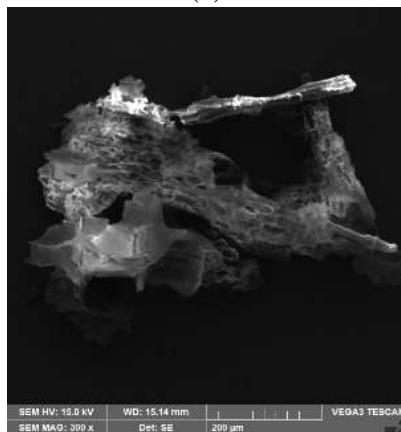
Figura 5 – Micrografias obtidas por MEV para as NPs puras, (a) e (b), cana-de-açúcar tratada - CN, (c) e (d), e material híbrido – HB, (e) e (f).



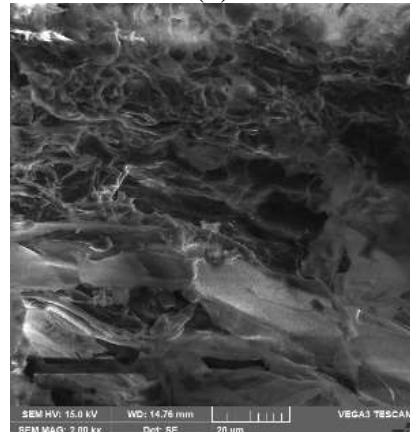
(a)



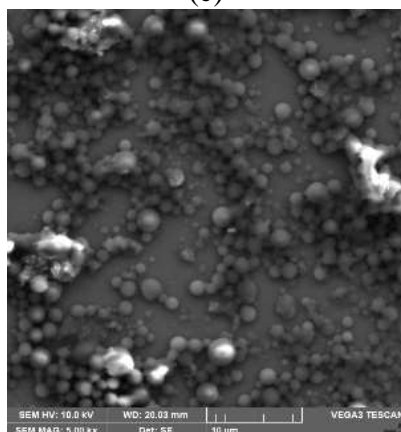
(b)



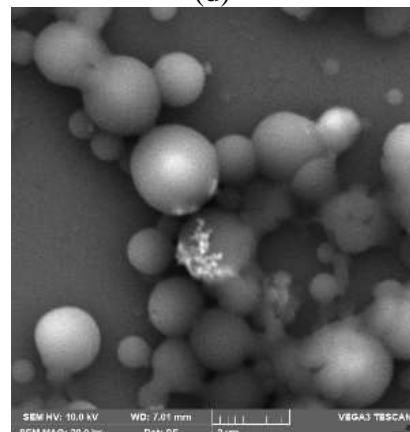
(c)



(d)



(e)



(f)

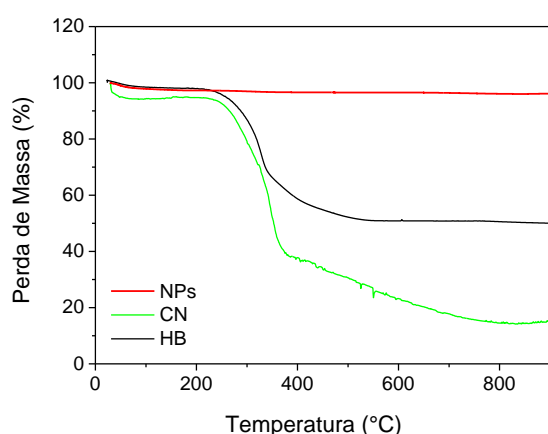
Fonte: A autora.

O termograma obtido para o CN foi condizente ao encontrado na literatura²⁵. Nas análises térmicas desenvolvidas nos estudos de Abreu, M. B. *et al.* (2013),

utilizando o bagaço da cana-de-açúcar encontrou-se três eventos de perda de massa: o primeiro em torno de 100 °C, representando a perda água superficial. O

segundo entre 250 e 350 °C que foi relacionado à decomposição da matéria orgânica. E o terceiro evento entre 350 e 480 °C referente a carbonização do material. No CN estudado neste trabalho, foram observados os três eventos de perda de massa. O primeiro evento entre 30 e 100 °C devido à perda de água (6 %), o segundo entre 200 e 360 °C devido à decomposição de matéria orgânica (58 %) e o último entre 360 e 800 °C atribuído à carbonização do material, com cerca de 85 % de perda.

Figura 6 – Termogramas obtidos para as NPs puras, CN e HB.



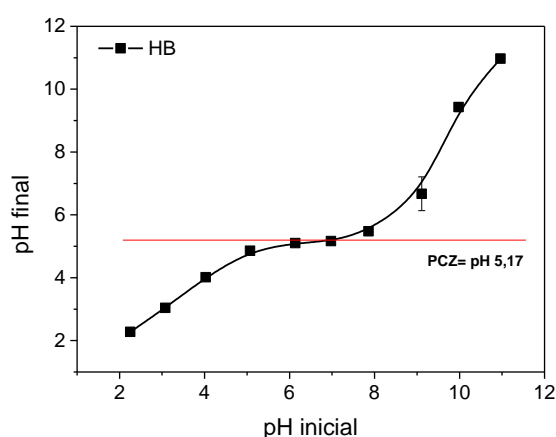
Fonte: A autora.

O perfil do termograma obtido para o HB também se mostrou similar, para materiais orgânicos pirolisados, encontrados na literatura^{25,26}. O primeiro evento de perda de massa ocorreu entre 25 e 100 °C, perda de umidade (cerca de 3 %), o segundo entre 200 e 340 °C, decomposição orgânica (cerca de 32 % de perda de massa) e por fim, o evento entre 340 e 550 °C, atribuído à decomposição do material com perda de massa de cerca de 49 %. O comportamento similar nos termogramas da CN e HB pode ser justificado devido ao uso de temperaturas mais baixas na síntese hidrotermal do HB 380 (150 °C), sugerindo que ainda pode existir material orgânico não carbonizado. Nota-se ainda que o material HB apresentou uma perda de massa total menor que CN. Isso pode ser explicado devido à presença

de resíduos inorgânicos das NPs em sua composição.

O gráfico obtido na determinação do PCZ para o material híbrido é observado na figura 7. O ponto de carga zero pode ser definido como sendo o valor de pH onde a adsorção de íons H^+ e OH^- na superfície do material são iguais²⁷. O material HB apresentou PCZ no pH 5,17.

Figura 7 – Gráfico construído utilizado para a determinação do ponto de carga zero para o material híbrido.



Fonte: A autora.

Com isso, entende-se que para o material HB, meios aquosos com pHs > 5 carregará negativamente sua superfície, apresentando capacidade de troca catiônica. Em meios aquosos com pH < 5, o HB terá carga positiva em sua superfície e apresentará capacidade de troca aniônica.

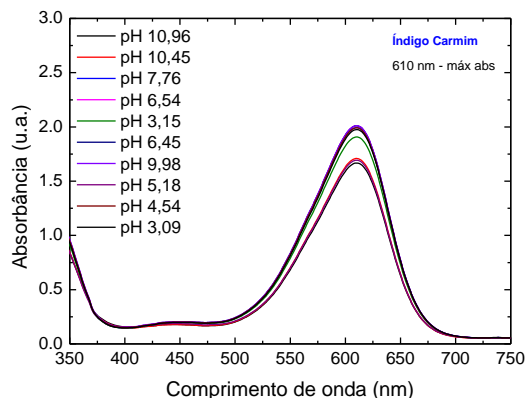
Testes de adsorção

A estabilidade dos corantes com relação a variação de pH foi avaliada. Nas figuras 8 e 9 são mostrados os espectros de absorção na região do UV-Vis para os corantes estudados em diversos valores de pHs.

Para o corante índigo carmim observa-se que o comprimento de onda máximo de absorção se encontra em torno de 610 nm. Para o IC não se observou deslocamento no comprimento de onda máximo de absorção durante a variação dos

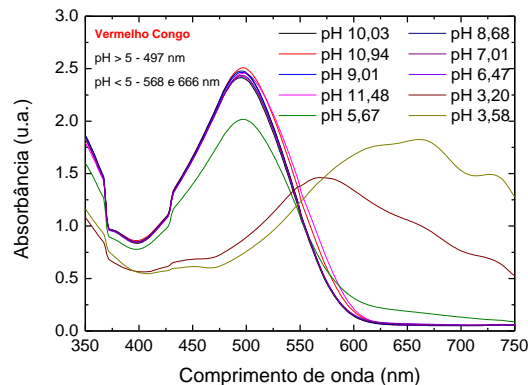
pHs estudados, indicando que este corante é estável nessas condições.

Figura 8 – Espectros de absorção na região do UV-Vis *versus* a variação de pHs do meio para o corante índigo carmim.



Fonte: A autora.

Figura 9 – Espectros de absorção na região do UV-Vis *versus* a variação de pHs do meio para o corante vermelho congo.



Fonte: A autora.

Para o corante vermelho congo o comprimento de onda máximo de absorção ficou em torno de 498 nm. Nos pH=3,20 e pH=3,58 notam-se variações nos comprimentos de onda de máxima absorção, que ficaram em torno de 568 e 666 nm, respectivamente. Para esta análise o uso do corante VC em pH < 5 não é recomendado.

Os corantes VC e IC são indicadores de pHs. O vermelho congo²⁸ é azul em pHs < 3,0, e vermelho em pHs > 5,2. Sendo assim, deve-se utilizar este corante em pHs

maiores que 5,2. Na tabela 3 são apresentados os valores de percentuais de adsorção para o HB/VC em pHs 7,0 e 10,0. Pode-se observar que o melhor percentual adsorptivo, cerca de 39,1 %, foi obtido em pH=7,0. Por outro lado, em pH=10,0 o percentual de adsorção foi de 22,7 %.

Tabela 3 – Análise do pH ideal para adsorção dos corantes VC e IC.

CORANTES	pH	Ads (%)
Índigo Carmim	10	29,2
	4	16,9
Vermelho Congo	10	22,7
	7	39,1

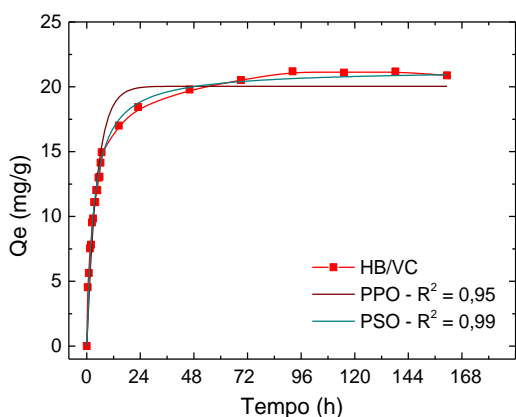
Fonte: A autora.

O corante índigo carmim²⁹ também é um indicador de pH, azul em pH<11,4 e amarelo em pH>13. Para se trabalhar com este corante é preferível usar pHs menores que 11, pois se estará mais distante da faixa de viragem de cor do mesmo. Testou-se o poder adsorptivo do IC frente ao material híbrido em pH=4,0 e pH=10,0. O maior percentual de adsorção, 29,2 %, ocorreu em pH=10. Para pH=4,0 o percentual de adsorção ficou em torno de 16,9 %, tabela 3. Com isso, escolheu-se utilizar para os testes de adsorção soluções tampão com pH=10 e pH=7, para o corante IC e VC, respectivamente. Ou seja, acima do PCZ do material, deixando-o com capacidade de troca catiônica.

Para os testes cinéticos utilizou-se uma solução com concentração inicial de 51,21 e 10,54 mg.L⁻¹ para o VC e IC, respectivamente. Nas figuras 10 e 11 estão apresentados os testes cinéticos dos sistemas HB/VC e HB/IC, respectivamente.

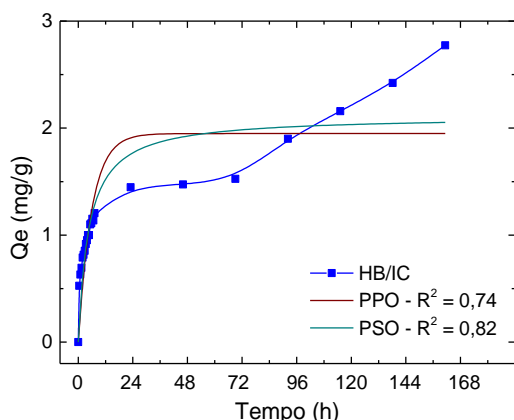
Pode-se observar que para o VC o tempo necessário para o adsorvente atingir a saturação ficou em torno de 72 h. Para o corante IC a saturação não foi atingida. Observou-se que nas primeiras 24 h aconteceu a maior parte da adsorção para ambos os corantes com percentual de remoção em torno de 71 e 28 % para o VC e IC, respectivamente.

Figura 10 – Curva cinética para o corante vermelho congo em pH 7.



Fonte: A autora.

Figura 11 – Curva cinética para o corante índigo carmim em pH 10.



Fonte: A autora.

Para os estudos seguintes escolheu-se o tempo de saturação como sendo 24 h, esse tempo foi o escolhido visando uma possível aplicação tecnológica do adsorvente híbrido.

Tabela 4 – Modelagem dos estudos cinéticos.

SISTEMAS	ISOTERMAS	q ₁ (mg.g ⁻¹)	k ₁ (g/(mg min))	q ₂ (mg.g ⁻¹)	k ₂ (g/(mg min))	R ²
HB / VC	PPO	20,04	3,51 x 10 ⁻³	-	-	0,95
	PSO	-	-	21,35	2,34 x 10 ⁻⁴	0,99
HB / IC	PPO	1,95	2,7 x 10 ⁻³	-	-	0,75
	PSO	-	-	2,11	1,63 x 10 ⁻³	0,82

Fonte: A autora.

Os dados obtidos através das modelagens com os modelos cinéticos de Pseudo-Primeira (PPO) e Segunda (PSO) Ordem estão dispostos na tabela 4.

Os valores de R² para o material HB frente ao corante VC foram 0,95 e 0,99, quando ajustados os modelos de PPO e PSO. E para o corante IC os valores de R² foram 0,74 e 0,82 para os modelos PPO e PSO, respectivamente.

Uma vez que o R² da modelagem cinética de Pseudo-Segunda-Ordem do sistema HB/VC (R² = 0,99) e HB/IC (R² = 0,82) se encontra mais próximo de 1 e a concordância dos dados está acima de 80 % para ambos os sistemas, fica comprovada melhor adequação da modelagem PSO para ambos. Para o sistema HB/VC a modelagem cinética teve maior correlação mais de 90 %, em comparação ao sistema HB/IC que alcançou valores de R² de 74 % para PPO e 82 % para a modelagem PSO.

Uma vez que para ambos os sistemas (HB/VC e HB/IC) a melhor adequação se deu para a modelagem em PSO, sugerindo, um mecanismo de adsorção por ligações químicas, covalentes ou iônicas¹⁸.

As isotermas de adsorção foram avaliadas através da relação entre a concentração inicial do corante VC e IC *versus* a capacidade adsorptiva do HB. Modelos de isotermas de Langmuir (equação 5), Freundlich (equação 6) e Temkin (equação 7) foram aplicados aos dados experimentais e seus parâmetros teóricos foram estudados, tabela 5.

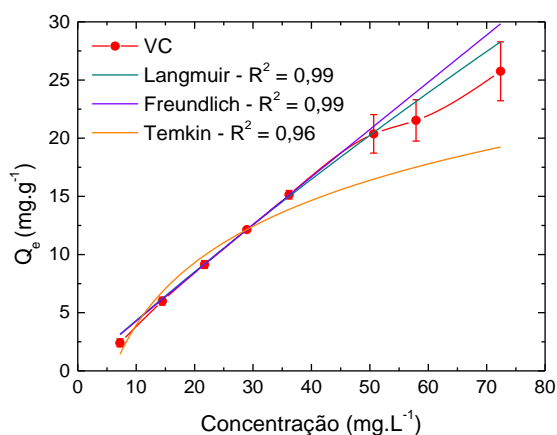
A isoterma de Langmuir^{30,19} elucida a adsorção em monocamada e pressupõe que a máxima adsorção ocorrerá quando partículas de soluto, neste caso corante, saturadas e em monocamadas (compostas por um número limitado de sítios de ligação semelhantes) estiverem presentes na superfície do adsorvente. O modelo de Langmuir se baseia no sistema cinético como adsorção e dessorção reversível³¹.

A isoterma de Freundlich²⁰ explica o equilíbrio de adsorção usualmente empregado, proveniente da isoterma de Langmuir. É oriundo da ideia de que a superfície do adsorvente é composta de sítios ativos de ligação heterogêneos onde o adsorvato pode ser adsorvido ao se aglomerar em multicamadas no adsorvente.

A isoterma de Temkin²⁰ explica as interações entre o adsorvato e o adsorvente, isto é, a relação direta entre as nanoestruturas aqui relatadas e os corantes VC e IC. Segue a conjectura de que existe uma relação entre a energia de adsorção e as interações entre eles.

As curvas das isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin são mostradas nas figuras 12 e 13, para o sistema HB/VC e HB/IC, respectivamente.

Figura 12 – Isotermas de adsorção para o sistema HB/VC com tempo de contato de 24 h em pH 7.

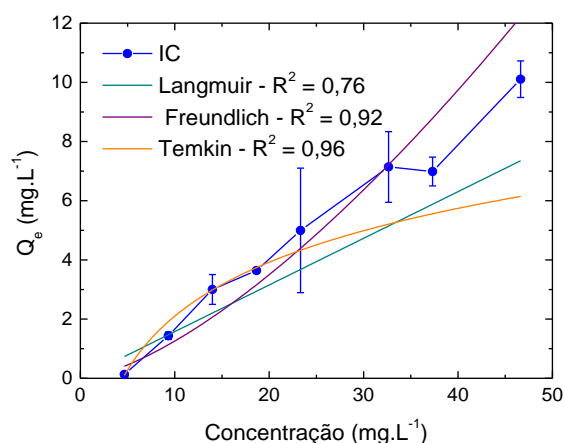


Fonte: A autora

Os valores de R^2 para o material HB frente ao corante VC foram 0,99; 0,9 e 0,96

quando ajustadas as isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin, respectivamente. Uma vez que o R^2 se encontra próximo a 1 para os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin, essas isotermas apresentaram ajuste acima de 95 % para o sistema HB/VC¹⁵.

Figura 13 – Isotermas de adsorção para o sistema HB/IC com tempo de contato de 24 h em pH 10.



Fonte: A autora.

Os valores de R^2 para o material HB frente ao corante IC foram 0,76; 0,92 e 0,96 quando ajustadas as isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin, respectivamente. Entretanto, os dados experimentais do sistema HB/IC ajustaram-se cerca de 90 % aos modelos de Freundlich e Temkin, e apenas ~76 % ao modelo de Langmuir. Sugerindo uma tendência a adsorção multicamadas e com fortes interações adsorvente-adsorvato^{20,21}.

A isoterma de Langmuir ($R^2 = 0,99$) melhor descreveu a adsorção do corante VC pelo HB em comparação com o corante IC ($R^2 = 0,76$) apresentando aumento de 23 % de concordância. Os valores obtidos para q_m e K_L foram $248,82 \text{ mg.g}^{-1}$ e $1,77 \times 10^{-3} \text{ L.mg}^{-1}$, respectivamente. Esses resultados sugerem que a adsorção do VC pelo HB ocorreu com a formação de uma monocamada e que forças do tipo van der Waals podem estar presentes. O baixo valor do parâmetro K_L , entre o adsorvente e o adsorvato pode ser resultado de interação

física^{20,21}. O modelo de isoterma de Freundlich foi examinado, os valores de R^2 obtidos foram: 0,99 e 0,92 para o sistema HB/VC e HB/IC, respectivamente. Sugerindo que a adsorção de ambos os corantes pode ser descrita usando o modelo de isoterma de Freundlich. Esse resultado aponta para uma adsorção que acontece em

locais diferentes da superfície do adsorvente com diferentes energias de adsorção²¹. Sabe-se que para a constante n , um número entre 1 e 10 evidencia que o processo de adsorção é satisfatório¹⁹. Assim, quando comparado com o IC ($n = 0,677$), a adsorção do VC (1,019) pelo HB é mais favorável.

Tabela 5 – Constantes calculadas para as isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin na adsorção dos corantes VC e IC pelo material HB.

CORANTE	LANGMUIR		FREUNDLICH		TEMKIN	
VC	K_L (L.mg ⁻¹)	1,77x10 ⁻³	K_F (mg.g ⁻¹) (L.mg ⁻¹) ^{1/n}	4,47x10 ⁻¹	K_T (L.g ⁻¹)	1,66x10 ⁻¹
	q_m (mg.g ⁻¹)	248,82	N	1,019	B (kJ.mol ⁻¹)	7,73
	R^2	0,99	R^2	0,99	R^2	0,96
IC	K_L (L.mg ⁻¹)	1,23x10 ⁻⁷	K_F (mg.g ⁻¹) (L.mg ⁻¹) ^{1/n}	4,20x10 ⁻²	K_T (L.g ⁻¹)	2,22x10 ⁻¹
	q_m (mg.g ⁻¹)	1,27x10 ⁶	N	6,77x10 ⁻¹	B (kJ.mol ⁻¹)	2,63
	R^2	0,76	R^2	0,92	R^2	0,96

Fonte: A autora.

Para o modelo da isoterma de Temkin os valores de R^2 foram iguais para os dois sistemas adsorptivos, 0,96, sugerindo alta adequação (96 %), deste modelo para o sistema de adsorção desses corantes pelo material híbrido sintetizado.

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Através das análises por DRX foi identificada, a presença da magnetita com a fase cúbica, no material híbrido sintetizado. Pela espectroscopia na região do infravermelho para o adsorvente (HB) observou-se a banda vibracional referente a ligação Fe-O característica de óxidos de ferro, corroborando os resultados obtidos por DRX. Micrografias eletrônicas de varredura mostraram as morfologias dos materiais e observou-se que a morfologia do HB é globular, com ampla variação de tamanho (entre 500 nm e 2 μ m), e diferente

das morfologias dos seus precursores (CN e NPs).

Foi demonstrada a viabilidade na utilização do material híbrido na adsorção de resíduos de corantes industriais. Pelas curvas de cinética de adsorção verificou-se que embora o HB não tenha atingido a saturação para os dois sistemas (HB/VC e HB/IC) quando em contato com os corantes, a maior parte da adsorção de resíduo do VC (~71 %) e do IC (~28 %) aconteceu nas primeiras 24 h de contato. Ao aumentar esse tempo por um fator de 4, não houve remoção significativa dos poluentes analisados, isto é, não houve remoção nem de 15 % a mais do que já havia sido removido no início do sistema, para ambos os corantes. Indicando a viabilidade de uso em escala industrial do HB como adsorvente dos resíduos dos corantes em um tempo de 24 h. A adsorção de resíduos do

corante VC pelo HB se mostrou mais eficiente (acima de 70 % de adsorção).

A cinética de adsorção para ambos os sistemas obedeceu a modelagem de Pseudo Segunda Ordem, com 99 % de correlação para o VC e 82 % para o IC. Os modelos Langmuir, Freundlich e Temkin se adequaram satisfatoriamente ao sistema HB/VC (acima de 95 % de correlação) e os modelos de Freundlich e Temkin ao HB/IC (acima de 92 % de correlação).

Como perspectivas para este trabalho pontua-se o estudo sobre a reversibilidade dos processos de adsorção e dessorção de contaminantes no material híbrido. Realização de testes de adsorção de

metais pesados, como Pb, Cr e Cd, e a verificação da possibilidade de interferência na adsorção dos adsorvatos devido presença das NPs em sua estrutura.

AGRADECIMENTOS

À FACEPE pelo financiamento deste trabalho através do projeto APQ 0692-1.06/15. Ao CNPq pela concessão de bolsa PIBIC. À UFRPE-UACSA e aos colaboradores dos departamentos de química e física da UFPE pelas análises de TGA e espectroscopia no IV. A Bárbara Damasceno pela colaboração no desenvolvimento deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- ¹ TWARDOKUS, Rolf Guenter. **Reuso de água no processo de tingimento da indústria têxtil**. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, 2004.
- ² SRINIVASAN, Asha *et al.* Decolorization of dye waste waters by biosorbents: A review. **Journal of Environmental Management**, Regina, v. 91, n. 10, p. 1915-1929, Out. 2010. DOI: 10.1016/j.jenvman.2010.05.003. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479710001209>. Acesso em: 15 jan. 2021.
- ³ NETO, Aquino *et al.* Treatment of waste dye by electroflocculation: an experiment for undergraduate in chemistry. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 8, p. 1468-1471, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000800030>. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422011000800030&script=sci_abstract. Acesso em: 15 jan. 2021.
- ⁴ HACHEM, C *et al.* Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process. **Dyes and Pigments**, Nancy, v. 49, n. 2, p. 117-125, 2001. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(01\)00014-6](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(01)00014-6). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0143720801000146>. Acesso em: 16 jan. 2021.
- ⁵ TIMUR, S. *et al.* Characterization and application of activated carbon produced from oak cups pulp. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Izmir, v. 89, n. 1, p. 129 - 136, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.07.002>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237010000926>. Acesso em: 16 jan. 2021.
- ⁶ DEBRASSI, Aline *et al.* Adsorção do corante vermelho congo por derivados da O-carboximetil quitosana hidrofobicamente modificados. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 5, p. 764-770, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000500007>. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422011000500007&script=sci_abstract&tlng=pt. Acesso em: 16 jan. 2021.
- ⁷ GUELFÍ, Luciano *et al.* **Estudo de Adsorção Para Purificação e Separação de Misturas na Indústria Petrolífera**. 2007. Trabalho de Conclusão de Curso

(Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

⁸ GAO, Pin *et al.* Preparation and characterization of activated carbon produced from rice straw by $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ activation. **Bioresource Technology**, Shanghai, v. 102, n. 3, p. 3645-3648, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.11.080>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852410018833>. Acesso em: 22 jan. 2021.

⁹ KANAWADE, Sachin *et al.* Low-cost Sugarcane Bagasse Ash as an Adsorbent for Dye Removal from Dye Effluent. **International Journal of Chemical Engineering and Applications**, Pune, v. 1, n. 4, p. 309-318, 2010. DOI: 10.7763/IJCEA.2010.V1.54. Disponível em: <http://www.ijcea.org/papers/54-A541.pdf>. Acesso em: 22 jan 2021.

¹⁰ SIVAKUMAR, Vabavani *et al.* Removal of Congo Red Dye Using an Adsorbent Prepared from *Martynia annua*, L. Seeds. **American Chemical Science Journal**, Erode, v. 4, n. 4, p. 424 - 442, 2014. DOI: 10.9734/ACSJ/2014/6680. Disponível em: <https://journalcsij.com/index.php/CSIJ/article/view/6955>. Acesso em: 23 jan. 2021.

¹¹ LIBRA, Judy *et al.* Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. **Journal Biofuels**, German, v. 2, n. 1, p. 71-106, 2011. DOI: <https://doi.org/10.4155/bfs.10.81>. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.4155/bfs.10.81>. Acesso em: 23 jan. 2021.

¹² MAK, Sou-ye *et al.* Fast adsorption of methylene blue on polyacrylic acid-bound iron oxide magnetic nanoparticles. **Dyes and Pigments**, Tainan, v. 61, n. 1, p. 93-98, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.dye>

[pig.2003.10.008](https://doi.org/10.1016/j.dye.2003.10.008). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0143720803002080>. Acesso em: 23 jan. 2021.

¹³ YOON, Seo-Young *et al.* Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies for phosphate adsorption to magnetic iron oxide nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, Seoul, v. 236, p. 341-347, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.053>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894713012461>. Acesso em: 30 jan. 2021.

¹⁴ ALENCAR, Ellen *et al.* Estudo estatístico para o uso de material nanoestruturado na remoção dos corantes Vermelho Congo e Índigo Carmim em meio aquoso. **Geama**, versão online, v. 6, n. 3, p. 60-70, 2020. Disponível em: <http://www.journals.ufrpe.br/index.php/geama/issue/view/285>. Acesso em: 30 jan; 2021.

¹⁵ DAMASCENO, Barbara *et al.* Dye adsorption onto magnetic and superparamagnetic Fe_3O_4 nanoparticles: a detailed comparative study. **Journal of Environmental Engineering**, versão online, v. 8, n. 5, p. 103994, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103994>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343720303420>. Acesso em: 30 jan. 2021.

¹⁶ ARAÚJO, Ana Cláudia Vaz de. **Síntese de nanopartículas de Fe_3O_4 , nanocompósitos de Fe_3O_4 com polímeros e materiais carbonáceos**. 2011. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Pernambuco, 2011.

¹⁷ SIMONIN, Jean-Pierre. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. **Chemical Engineering Journal**, Paris, v. 300, p.

- 254–263, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.079>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894716305290>. Acesso em: 5 fev. 2021.
- ¹⁸ AKSU, Z. Equilibrium and kinetic modelling of cadmium (II) biosorption by *C. vulgaris* in a batch system: effect of temperature. **Separation and Purification Technology**, v. 21, n. 3, p. 285-294, 2001. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(00\)00212-4](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(00)00212-4). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586600002124#!>. Acesso em: 5 fev. 2021.
- ¹⁹ JALEES, Muhammad *et al.* Removal of Heavy Metals from Drinking Water Using Chikni Mitti (Kaolinite): Isotherm and Kinetics. **Arabian Journal for Science and Engineering**, Lahore, v. 44, p. 6351–6359, 2019. DOI: 10.1007/s13369-019-03722-z. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/331634717_Removal_of_Heavy_Metals_from_Drinking_Water_Using_Chikni_Mitti_Kaolinite_Isotherm_and_Kinetics. Acesso em: 5 fev. 2021.
- ²⁰ MARKOVIC, Smilja *et al.* Application of raw peach shell particles for removal of methylene blue. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Belgrade, v. 3, n. 2, p. 716–724, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.04.002>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343715000822>. Acesso em: 5 fev. 2021.
- ²¹ APHESTEGUY, Juan Carlos *et al.* Composite of polyaniline containing iron oxides. **Physica B Condensed Matter**, Buenos Aires, v. 354, n. 1, p. 224-227, 2004. DOI: 10.1016/j.physb.2004.09.053. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/222368876_Composite_of_polyaniline_containing_iron_oxides. Acesso em: 27 fev. 2021.
- ²² SIDDIQUI, Sharf *et al.* Acid washed black cumin seed powder preparation for adsorption of methylene blue dye from aqueous solution: Thermodynamic, kinetic and isotherm studies. **Journal of Molecular Liquids**, New Delhi, v. 264, p. 275–284, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.05.065>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732218304896>. Acesso em: 16 fev. 2021.
- ²³ SOARES, Marcela *et al.* Influência das condições de queima nas características físico-químicas das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar. **Rev. Esc. Minas**, v. 67, n. 1, p. 33-39, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0370-44672014000100005>. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0370-44672014000100005&script=sci_abstract&tlng=pt. Acesso em: 17 fev. 2021.
- ²⁴ ABREU, Marcela Breves de. **Preparação de carvão ativado de bagaço de cana-de-açúcar e sua aplicação na adsorção de Cd(II) e Cu(II)**. 2013. Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnólogo em Processos Químicos) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, 2013.
- ²⁵ RODRÍGUEZ-DÍAZ, Joan *et al.* Comprehensive Characterization of Sugarcane Bagasse Ash for Its Use as an Adsorbent. **Bioenergy Research**, Puyo, v. 8, p. 1885–1895, 2015. DOI: DOI 10.1007/s12155-015-9646-6. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/279530361_Comprehensive_Characterization_of_Sugarcane_Bagasse_Ash_for_Its_Use_as_an_Adsorbent. Acesso em: 20 fev. 2021.
- ²⁶ BATRA, Vidya *et al.* Characterization of unburned carbon in bagasse fly ash. **Fuel**,

New Delhi, v.87, n. 13-14, p. 2972–2976, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.04.010>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236108001506>. Acesso em: 26 fev. 2021.

²⁷ MANUAL de Métodos de Análise de Solo. *In*: EMPRAPA. Brasília: Biblioteca de Publicações, 2017. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/1085209/manual-de-metodos-de-analise-de-solo>. Acesso em: 26 fev. 2021.

²⁸ HUNGER, Klaus *et al.* Aloys Engel: Azo Dyes. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, versão online, 2017. DOI: https://doi.org/10.1002/14356007.a03_245.pub3doi:10.1002/14356007.a03_245. Disponível em: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/14356007.a03_245.pub3. Acesso em: 27 fev. 2021.

²⁹ Takeuchi, KOJI *et al.* Quantitative determination of aqueous-phase ozone by

chemiluminescence using indigo-5,5'-disulfonate. **Analytical Chemistry**, Onogawa, v. 61, p. 619-623, 1989. DOI: 10.1021/ac00181a025. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ac00181a025>. Acesso em: 27 fev. 2021.

³⁰ LANGMUIR, Irving. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, versão online, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja02242a004>. Acesso em: 27 fev. 2021.

³¹ AZIZIAN, Saeid *et al.* Re-evaluation of the century-old Langmuir isotherm for modeling adsorption phenomena in solution. **Chemical Physics**, Hamedan, v. 513, p. 99-104, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2018.06.022>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301010418305317>. Acesso em: 27 fev. 2021.