



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
UNIDADE ACADÊMICA DO CABO DE SANTO AGOSTINHO
BACHARELADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS



ARIANE NATHÁLIA DE SIQUEIRA SOUZA CABRAL

**ANÁLISE DO PROCESSO ADSORTIVO DE CORANTES INDUSTRIAIS POR
NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE MAGNETITA (Fe_3O_4).**

CABO DE SANTO AGOSTINHO - PE

JULHO de 2019

ARIANE NATHÁLIA DE SIQUEIRA SOUZA CABRAL

**ANÁLISE DO PROCESSO ADSORTIVO DE CORANTES INDUSTRIAIS POR
NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE MAGNETITA (Fe_3O_4).**

Trabalho de conclusão do curso de Engenharia de Materiais apresentado à Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho (UACSA), da Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE), como requisito para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Profa. Ana Cláudia Vaz de Araújo, orientadora.

CABO DE SANTO AGOSTINHO - PE

JULHO de 2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal Rural de Pernambuco
Sistema Integrado de Bibliotecas
Gerada automaticamente, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

C177a

Cabral, Ariane Nathália de Siqueira Souza

Análise do processo adsorptivo de corantes industriais por nanopartículas magnéticas de magnetita (Fe₃O₄). / Ariane Nathália de Siqueira Souza Cabral. - 2019. 37 f.

Orientador: Ana Claudia Vaz de Araujo.
Inclui referências.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Bacharelado em Engenharia de Materiais, Cabo de Santo Agostinho, 2020.

1. Nanopartículas magnéticas. 2. Adsorção de corantes. 3. Alaranjado de Metila. 4. Azul de Metileno. 5. Efluentes têxteis. I. Araujo, Ana Claudia Vaz de, orient. II. Título

CDD 620.11

ARIANE NATHÁLIA DE SIQUEIRA SOUZA CABRAL

**ANÁLISE DO PROCESSO ADSORTIVO DE CORANTES INDUSTRIAIS POR
NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE MAGNETITA (Fe₃O₄).**

Trabalho de conclusão do curso de Engenharia de Materiais da Universidade Federal Rural de Pernambuco como requisito para obtenção do grau de bacharel em Engenharia de Materiais.

Data de aprovação: ____/____/____

Banca examinadora

Prof^a. Ana Cláudia Vaz de Araújo, UACSA, UFRPE
Orientadora

Prof. Aureliano Xavier dos Santos, UACSA, UFRPE
Examinador

Prof^a. Daniela de Lourdes Anjos Coutinho Simões Andrade, UACSA, UFRPE
Examinadora

AGRADECIMENTOS

Ser engenheira era um sonho que iniciou-se em uma cidadezinha do interior de Pernambuco, Panelas. Esse sonho está prestes a se realizar, o fim de um ciclo de muitas amizades, risadas, choros, felicidade e frustrações. Logo, só tenho a agradecer as pessoas que foram essenciais nessa minha trajetória.

Primeiramente, agradeço a Deus que me deu saúde e forças para superar todos os momentos de dificuldades nos quais me deparei ao longo da minha graduação.

Aos meus pais, Natalício de Souza Cabral e Maria Sandra de Siqueira Cabral, que não mediram esforços para a realização desse sonho.

Aos meus irmãos, Arthur Cabral e Natalício Júnior, que sempre me incentivaram na minha vida acadêmica. Minha família foi/é essencial na minha vida, por me incentivarem a ser uma pessoa melhor e a nunca desistir dos meus sonhos.

A Profa. Ana Cláudia Vaz de Araújo, minha orientadora maravilhosa e que foi um presente que a UAG me proporcionou, que com toda paciência e carinho deu todo o apoio necessário para minha Iniciação Científica e conclusão do TCC.

Gostaria de agradecer aos responsáveis pelo laboratório Nano. A, por possibilitarem a execução deste trabalho científico.

Agradeço profundamente à minha colega e “irmã” de pesquisa, Rízia Nascimento, por todo apoio e ajuda durante os momentos de dificuldades e felicidades nesse período.

E também, aos meus amigos Anyelle Torres, Breno Soares, Felipe Andrade, Igor Jaloto e Nathália Nogueira, pelo apoio no dia a dia, e pelas brincadeiras que sempre deixavam os dias mais leves.

Gostaria de agradecer também a todos os meus professores que tanto me incentivaram durante os anos de graduação e na elaboração do meu TCC.

E por fim, agradeço a Universidade Federal Rural de Pernambuco – UACSA, e a todas as pessoas que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização da minha vida acadêmica e na pesquisa.

RESUMO

A degradação ambiental é um fator inevitável que acompanha o desenvolvimento da população e infelizmente esse fato chegou aos sistemas hídricos, rios e mananciais. Dentre os agentes que contribuem para a contaminação e degradação são os corantes oriundos das indústrias têxteis e alimentícias que são descartados ao longo dos processos produtivos. Há diversos métodos estão sendo desenvolvidos para eliminar os corantes de efluentes em rios e mananciais, entre os quais está o processo de adsorção. As nanopartículas magnéticas de magnetita (Fe_3O_4) têm sido previamente testadas na adsorção de resíduos de corantes das indústrias têxtil e alimentícia. Dentro desse contexto, neste trabalho teve como objetivo estudar a eficiência das nanopartículas magnéticas de magnetita (NPs) no processo de adsorção de alguns corantes presentes em efluentes industriais têxteis, como os corantes, alaranjado de metila (ALM) e azul de metileno (AM). Um planejamento fatorial 2^3 foi estabelecido obtendo como fatores estudados tempo, pH e temperatura, e para estes fatores analisou-se os seus níveis. Fez-se análises em relação aos sistemas sob ultrassom e sob agitação magnética, e para isso, obteve-se resultados significantes para os dois corantes. De acordo com os resultados adquiridos para o ALM/NPs, fatores como, tempo e pH com maiores significância. Evidenciando que os ensaios que obtiveram maior êxito para adsorção foram os ensaios 02 (11,362) e 06 (10,057), para os sistemas sob ultrassom e sob agitação magnética, respectivamente. Para o AM/NPs foi significativo apenas o fator, tempo. Os ensaios mais favoráveis para o sistema de adsorção do corante foram os 04 (19,144) e 06 (21,457), para os sistemas sob ultrassom e sob agitação magnética, respectivamente.

Palavras-chave: Nanopartículas magnéticas, Adsorção de corantes, Alaranjado de Metila, Azul de Metileno, Efluentes têxteis

ABSTRACT

Environmental degradation is an inevitable factor that accompanies the development of the population and unfortunately this has reached water systems, rivers and water sources. Among the agents that contribute to the contamination and degradation are the dyes from the textile and food industries that are discarded throughout the production processes. There are several methods being developed to eliminate the effluent dyes in rivers and springs, among which is the adsorption process. The magnetic nanoparticles of magnetite (Fe_3O_4) have been previously tested in the adsorption of dye residues from the textile and food industries. In this context, the objective of this work was to study the efficiency of magnetic nanoparticles of magnetite (NPs) in the adsorption process of some dyes present in industrial textile effluents, such as dyes, methyl orange (MEL) and methylene blue (AM). A factorial design 2^3 was established obtaining as factors studied time, pH and temperature, and for these factors its levels were analyzed. Analyzes were made for systems under ultrasound and under magnetic stirring, and for this, significant results were obtained for the two dyes. According to the results obtained for the ALM / NPs, factors such as time and pH with greater significance. It was observed that the most successful tests for adsorption were the tests 02 (11,362) and 06 (10,057), for the systems under ultrasound and under magnetic stirring, respectively. For the AM / NPs it was significant only the factor, time. The most favorable tests for the dye adsorption system were 04 (19,144) and 06 (21,457), for systems under ultrasound and under magnetic stirring, respectively.

Keywords: Magnetic nanoparticles, Dye Adsorption, Methyl Orange, Methylene Blue, Textile Effluents.

*ñNas grandes batalhas da vida, o primeiro passo
para a vitória é o desejo de vencer.ð*

Mahatma Gandhi

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura molecular dos corantes (a) alaranjado de metila (ALM), (b) azul de metileno (AM)	13
Figura 2: Soluções diluídas para os corantes (a) ALM e (b) AM	19
Figura 3: Espectros de absorção na região do UV-vis para os corantes (a) ALM e (b) AM	19
Figura 4: Curvas de calibração para as diluições do corante ALM em (a) pH 3,0; (b) pH 5,0 e (c) pH 7,0	20
Figura 5: Curvas de calibração para as diluições do corante AM em (a) pH 3,0; (b) pH 5,0 e (c) pH 7,0	20
Figura 6: Nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) sintetizadas submetidas a um campo magnético externo	21
Figura 7: DRX para as NPs de Fe_3O_4 pura, mostrando os índices de Miller dos picos de difração de maiores intensidade. Fonte: (ARAUJO, 2011)	21
Figura 8: Espectro de absorção na região do infravermelho para as NPs de Fe_3O_4 . Fonte: (ARAUJO, 2011)	22
Figura 9: Curva de magnetização para as NPs de Fe_3O_4 pura. Fonte: (ARAUJO, 2011)	22
Figura 10: Gráfico de Pareto para os sistemas (a) ALM/NPs no ultrassom e (b) ALM/NPs no agitador magnético	26
Figura 11: Interpretação geométrica dos efeitos para o planejamento fatorial 2^3 para o sistema ALM/NPs sob (a) ultrassom e sob (b) agitação magnética	27
Figura 12: Gráfico de Pareto para os sistemas (a) AM/NPs no ultrassom e (b) AM/NPs no agitador magnético	31
Figura 13: Interpretação geométrica dos efeitos para o planejamento fatorial 2^3 para o sistema AM/NPs sob (a) ultrassom e sob (b) agitação magnética	33

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Volumes utilizados para obtenção das diluições das soluções dos corantes ALM e AM	15
Tabela 2: Fatores de controle e seus níveis utilizados nos planejamentos fatoriais para a análise da adsorção dos corantes ALM e AM	17
Tabela 3: Matriz de planejamento com os ensaios e os níveis dos fatores estudados para cada sistema	17
Tabela 4: Absorbâncias medidas e concentrações calculadas, iniciais e finais, respectivamente, para o corante Alaranjado de Metila de acordo com a matriz de planejamento 2^3 sob ultrassom	23
Tabela 5: Absorbâncias medidas e concentrações calculadas, iniciais e finais, respectivamente, para o corante Alaranjado de Metila de acordo com a matriz de planejamento 2^3 sob agitação magnética	24
Tabela 6: Tabela constando os ensaios, os níveis dos fatores dos ensaios, as respostas, as médias e os desvios padrão de cada ensaio para o corante ALM	24
Tabela 7: Tabela dos efeitos calculados da média, dos fatores de controle, das interações entre dois e três fatores, com seus respectivos erros padrão para o corante ALM	25
Tabela 8: Absorbâncias medidas e concentrações calculadas, iniciais e finais, respectivamente, para o corante Azul de Metileno de acordo com a matriz de planejamento 2^3 sob ultrassom	28
Tabela 9: Absorbâncias medidas e concentrações calculadas, iniciais e finais, respectivamente, para o corante Azul de Metileno de acordo com a matriz de planejamento 2^3 sob agitação magnética	29
Tabela 10: Tabela constando os ensaios, os níveis dos fatores dos ensaios, as respostas, as médias e os desvios padrão de cada ensaio para o corante AM	29
Tabela 11: Tabela dos efeitos calculados da média, dos fatores de controle, das interações entre dois e três fatores, com seus respectivos erros padrão para o corante AM	30

SIGLAS

NPs ã Nanopartículas magnéticas de magnetita

ALM ã Alaranjado de metila

AM ã Azul de metileno

R^2 ã Coeficiente de correlação

DRX ã Difr   o de Raio X

IV - Infravermelho

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	METODOLOGIA	15
2.1	Preparo das soluções dos corantes alaranjado de metila e azul de metileno	15
2.2	Análises das absorbâncias das soluções por espectroscopia na região do UV-vis	15
2.3	Síntese das nanopartículas magnéticas de magnetita (Fe_3O_4)	16
2.4	Caracterização das nanopartículas de Magnetita	16
2.5	Tratamento estatístico dos sistemas - Planejamentos Fatoriais 2^3	17
2.6	Análise da adsorção dos corantes pelas Nps	18
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	19
3.1	Análises das absorbâncias por espectroscopia na região do UV-vis	19
3.2	Síntese e caracterização das nanopartículas magnéticas de magnetita (Nps)	20
3.3.	Tratamento estatístico dos sistemas - Planejamento fatorial 2^3	23
3.3.1	Sistema ALM/Nps	23
3.3.2	Sistema AM/Nps	28
4	CONCLUSÃO	34
	REFERÊNCIAS	36

1. INTRODUÇÃO

A degradação ambiental no mundo tem gerado um grande impacto para a humanidade, e isso é um fator inevitável, pois o mesmo está ligado ao desenvolvimento sócio econômico populacional. Dentre várias indústrias responsáveis pelo aumento da degradação ambiental, por exemplo, estão as indústrias da área têxtil. No estado de Pernambuco, existe um polo têxtil, instalado na região do agreste do estado de Pernambuco, que engloba as cidades de Toritama, Caruaru, Santa Cruz do Capibaribe, entre outras. O polo têxtil pernambucano movimenta a economia da região com a fixação de várias indústrias de fabricação de roupas e tecidos, que geram emprego de forma significativa (TÊXTIL, 2019), apesar do impacto econômico positivo para região, a instalação dessas indústrias trazem um grande impacto ambiental em função do descarte inadequado dos resíduos, os quais na maioria das vezes contém contaminantes tais como corantes, oriundos das etapas de tingimento e lavagem. Essas indústrias devem tratar seus efluentes, de acordo com as normas estabelecidas pelas NBR 10.004/2004, NBR 12.209/2011, NBR 13.969/1997, NBR 7.229/1993, NBR ISO 14.001/2015, CONAMA 430/2011 e CONAMA 357/2005 (ABNT, 2011, 1997, 1993 e 2015; CONAMA, 2011 e 2005). Mesmo com estas normas regulamentadoras, resíduos de corantes oriundos dos tingimentos e lavagens dos tecidos ainda podem ser vistos colorindo os rios e córregos na região agreste. O nível de resíduos descartados dessas indústrias é acompanhado pela Companhia de Recursos Hídricos - CPRH, que as fiscaliza regularmente (CPRH/FNMA, 2003).

Alguns dos corantes utilizados na indústria têxtil têm propriedades químicas e físicas que podem afetar a fauna, flora e/ou a população que necessita daquelas águas para o consumo. Esse fato pode estar associado aos elementos químicos e/ou tóxicos presentes na composição dos corantes, nas interações eletrônicas estruturais e na disposição dos átomos no interior das estruturas dos mesmos (ALMEIDA et al., 2016). Os corantes têxteis são sintetizados de forma que apresentam resistência à exposição ao suor do corpo, a água, a luz e/ou agentes oxidantes, sendo dessa forma estáveis quimicamente, e poluentes ambientais em potencial (MAIA, 2012).

O corante alaranjado de metila ($C_{14}H_{14}N_3O_3S$) um dos corantes usados no tingimento de fibras celulósicas ou algodão, também é usado como indicador de pH de titulações de neutralização e tem caráter aniônico (-), (AGUIAR NETO, 1996). O corante azul de metileno

($C_{16}H_{18}ClN_3S$) também utilizado para tingir tecidos, é um corante de difícil degradação e tem um caráter estrutural catiônico (+), (TRAMONTIN, 2011). As estruturas dos respectivos corantes são apresentadas na Figura 1.

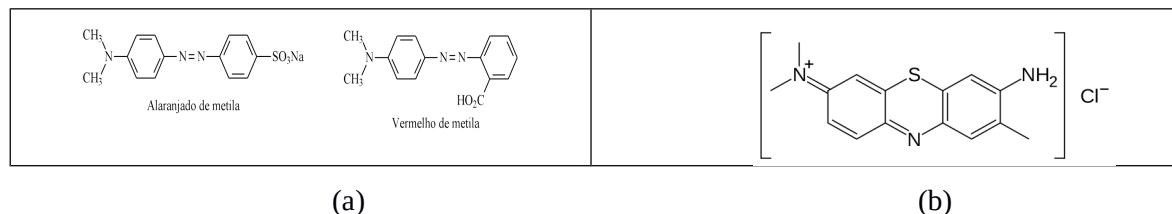


Figura 1: Estrutura molecular dos corantes (a) alaranjado de metila (ALM), (b) azul de metileno (AM).

Atualmente, as indústrias têxteis fazem tratamento dos efluentes através de processos como: coagulação, flotação e/ou decantação, que são caros, lentos, e relativamente de baixa eficiência. O ramo têxtil se destaca por utilizar elevados volumes de água e gerar grande quantidade de efluentes com alta carga poluidora e contaminante. Visando as pequenas e grandes empresas, observa-se a necessidade da criação e implantação de novas tecnologias, simples e de baixo custo, que auxiliem no tratamento prévio dos efluentes.

Pesquisas recentes vêm testando a eficácia da utilização de nanopartículas magnéticas para adsorver poluentes em meio aquoso, tais como: metais pesados, agrotóxicos, fármacos, corantes, etc. Para os metais pesados, cita-se a utilização de resíduos siderúrgicos composto basicamente por magnetita como material absorvedor como o cobre (Cu^{2+}), níquel (Ni^{2+}), chumbo (Pb^{2+}) e o cádmio (Cd^{2+}) (ORTIZ, 2000). Segundo Tuutijärvi et al. (2009), a partir do estudo de comparação entre três tipos de maghemita (comercial, método mecanoquímico e método sol-gel), confirmando uma melhor adsorção para um pH 3,0 para as adsorções. E, a maghemita também analisada no processo de adsorção para o Cr, Cu e Ni, com capacidades de remoção de 17,0 (Cr), 26,8 (Cu), e 23,6 (Ni) $mg.g^{-1}$ (HUA et al., 2012). Com relação a estudos, para adsorção de fármacos, relatam-se sistemas que usam nanopartículas magnéticas com carvão ativado na remoção de paracetamol em águas contaminadas (GONÇALVES, 2016). Mas, também é visto a utilização de carvão ativado da casca do coco baía para adsorção de antibióticos Amoxilina, Ampicilina, Cefalexina e Ciprofloxacina (SILVA, 2012). Muitos trabalhos na literatura relatam a utilização das nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4/C como adsorventes para remoção de corantes orgânicos. Essas nanopartículas são sintetizadas por uma estratégia simples e utilizadas, principalmente, na adsorção de corantes catiônicos que em meios básicos tem uma melhor adsorção (ZHANG et al., 2003). Schäfer (2017), cita que as nanopartículas magnéticas de óxido de ferro para adsorção do corante azul de metileno,

a partir de estudos do processo adsorptivo em diferentes condições de temperatura e concentração, no qual analisou-se a cinética de adsorção e as isotermas de equilíbrio. A grande vantagem da utilização de um adsorvente com propriedades magnéticas é que essa característica pode facilitar a remoção do poluente do meio, e a regeneração do adsorvente.

Utilizou-se de planejamentos fatoriais 2^3 para estabelecer os experimentos de adsorção corantes/NPs, tendo como fatores estudados o tempo de contato do corante com as nanopartículas, o pH e a temperatura do meio, gerando uma matriz de planejamento para cada sistema, visando uma otimização do tempo (BOX et al., 1978). A matriz de planejamento lista os ensaios na ordem padrão. Todas as colunas começam com o nível inferior (-) e depois os sinais se alterna. Um a um na primeira coluna, - + - +..., depois dois a dois, - - + +..., e finalmente quatro sinais negativos e quatro positivos na última coluna. Se houvesse uma quarta coluna, a coluna correspondente a ele consistiria em oito sinais menos e seguida oito sinais mais. Com um total de k fatores a última coluna $2k-1$ sinais negativos e depois $2k-1$ sinais positivos (MONTGOMERY, 1997). Cada fator foi estudado em dois níveis, com ponto central e em duplicata, e a resposta analisada foi o percentual de corante adsorvido pelas NPs (BARROS NETO et al.). Essa ferramenta estatística tem a vantagem de à partir de uma quantidade mínima de experimentos, conseguir fornecer a combinação mais eficiente para o que é desejado, no caso, o maior percentual de adsorção do corante pelas NPs.

Neste trabalho, as nanopartículas magnéticas de magnetita (NPs) foram testadas como adsorventes de dois corantes em meio aquoso: o alaranjado de metila (ALM) e o azul de metileno (AM). O processo foi acompanhado por uma análise estatística com o objetivo de estabelecer a melhor combinação de fatores experimentais para alcançar o mais alto percentual de adsorção dos corantes para o sistema sob ultrassom e sob agitação magnética.

2. METODOLOGIA

2.1. Preparo das soluções dos corantes alaranjado de metila e azul de metileno

Preparou-se soluções com os corantes Alaranjado de Metila (ALM), massa molar 327,33 g/mol e Azul de Metileno (AM), massa molar 319,85 g/mol, com concentrações iniciais de 30 mg/L. Pesou-se 0,015 g para cada corante e fez-se a solução mãe, dissolvendo os corantes em um béquer e transferindo o dissolvido para balões volumétricos de 500 mL, completando o mesmo com água deionizada, o pH das soluções mãe foi igual 7,0. Separou-se três volumes de 200 mL de cada solução, os pHs foram regulados em 7,0, 5,0 e 3,0 através da adição de gotas de soluções de NaOH (0,1 mol/L) para alcalinizar, e de HCl (0,1 mol/L) para acidificar.

A partir das soluções de 200 mL, de concentrações iniciais de 30 mg/L, para os corantes ALM e AM, com pHs 3,0; 5,0 e 7,0, fez-se diluições para obtenção de volumes finais de 25 mL com concentrações de 2,5, 5,0, 10,0, 15,0 e 20 mg/L, respectivamente. Na Tabela 1 são mostrados as alíquotas retiradas das soluções "mãe", que foram transferidos para os balões de 25 mL e completados os volumes com água deionizada.

Tabela 1: Volumes utilizados para obtenção das diluições das soluções dos corantes ALM e AM.

Concentrações finais desejadas (mg/L)	Volume da alíquota da solução mãe (mL)	Volume adicionado de água (mL)
20,0	16,0	9,0
15,0	12,5	12,5
10,0	8,0	17,0
5,0	4,0	21,0
2,5	2,0	23,0

2.2. Análises das absorbâncias das soluções por espectroscopia na região do UV-vis

Todas as análises de absorbância na região do visível foram feitas utilizando um espectrômetro modelo *CHEM2000-UV-VIS* da *OceanOptics, Inc.*, com uma cubeta de quartzo de caminho ótico de 1,0 cm. Alíquotas das soluções foram analisadas por espectroscopia para obtenção do comprimento de onda de máxima absorção para cada solução dos corantes ALM e AM. Na região dos comprimentos de onda de máxima absorbância são analisadas todas as soluções e as curvas de calibração são construídas.

2.3. Síntese das nanopartículas magnéticas de magnetita (Fe_3O_4)

As nanopartículas de magnetita foram sintetizadas a partir de uma solução de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,1 mol/L), com a adição de 5 gotas da solução de H_2SO_4 (0,1 mol/L) com o intuito de diminuir a oxidação Fe^{2+} a Fe^{3+} , na qual a mesma é minimizada em meio ácido. Esta solução foi colocada em um processador ultrassônico da SONICS Vibra-Cell modelo VCX 500 i VCX 750, à 40 kHz. Adicionou-se lentamente 50 mL de uma solução de NaOH (1,0 mol/L) com o auxílio de uma bureta, o processo aconteceu durante 40 min, com pulsos em intervalos de 1 s.

Após o tempo determinado de síntese, aguardou-se a decantação das NPs com o auxílio de um ímã as NPs decantaram. Em seguida, o sobrenadante foi removido, e lavou-se as NPs obtidas com uma solução de HCl (0,01 mol/L) sob centrifugação utilizando a Centrífuga de bancada (Tubos 12x15 mL) da SP Labor a 2400 rpm por 3 min. Por fim, as NPs foram secas em uma estufa a 80 °C por 24 h, pulverizadas e armazenadas para posteriormente serem caracterizadas (ARAÚJO, 2011).

2.4. Caracterização das nanopartículas de Magnetita

As NPs foram caracterizadas por Araujo, 2011, por difração de raios-X (DRX), espectroscopia de absorção no infravermelho (IV) e análises de magnetometria. O DRX foi realizado utilizando o difratômetro da *Siemens* modelo D5000, com filtro de níquel e fenda de 1,0 mm, usando a linha de $\text{K}\alpha$ do cobre (0,1542 nm) do Departamento de Física (DF) da UFPE. O DRX foi obtido na faixa de 2θ de 15 a 80° em passos de 0,02° e tempo de aquisição de 1 s por passo em temperatura ambiente. As análises na região do infravermelho (IV) foram executadas através da técnica de pastilhas de KBr em um espectrômetro *Bruker* modelo IFS-66 com transformada de Fourier no Departamento de Química Fundamental (DQF) da UFPE. As análises de magnetometria foram realizadas no equipamento *Microsense*, modelo AV7, com sensibilidade 10^{-6} emu na temperatura de 24 °C, considerada ambiente, do DF-UFPE (ARAÚJO, 2011).

2.5. Tratamento estatístico dos sistemas - Planejamentos Fatoriais 2³

Planejamentos fatoriais 2³, 8 ensaios, em duplicata e com ponto central (PC) foram montados para cada sistema corante/NPs estudados, os fatores de controle analisados foram: tempo, pH e temperatura com níveis (-) e (+) conforme mostrado na Tabela 2.

Tabela 2: Fatores de controle e seus níveis utilizados nos planejamentos fatoriais para a análise da adsorção dos corantes ALM e AM.

Fatores de controle	Níveis dos fatores		
	-	PC	+
1 ª TEMPO	2 h	4 h	6 h
2 ª pH	3,0	5,0	7,0
3 ª TEMPERATURA	25 °C	35 °C	40 °C

Com base nos parâmetros designados pelo planejamento fatorial, gerou-se a matriz de planejamento para a realização dos ensaios que foram feitos, Tabela 3.

Tabela 3: Matriz de planejamento com os ensaios e os níveis dos fatores estudados para cada sistema.

Ensaio	Níveis de Fatores		
	1	2	3
01	-	-	-
02	+	-	-
03	-	+	-
04	+	+	-
05	-	-	+
06	+	-	+
07	-	+	+
08	+	+	+
09	PC	PC	PC

Cada sistema corante/nanopartículas foi analisado sob ultrassom e sob agitação magnética, gerando assim quatro planejamentos: dois planejamentos para o corante alaranjado de metila sob ultrassom e sob agitação magnética e dois para o corante azul de metileno sob ultrassom e agitação magnética.

2.6. Análise da adsorção dos corantes pelas NPs

Para realizar as adsorções das soluções de corantes pelas NPs, pesou-se 0,010 g das NPs, transferiu-se para erlenmeyers de 50 mL, adicionou-se 20 mL das soluções nas concentrações e pHs estabelecidos nos planejamentos e colocou-se para agitar sob ultrassom (ELMA ï E 60H ï ELMASONIC) a 40 kHz ou sob agitação magnética (SP 160, SPLABOR) a 1400 rpm.

Após a realização dos ensaios de acordo com os planejamentos fatoriais as NPs em solução foram decantadas por 30 min com ajuda de um ímã. Removeu-se uma alíquota do líquido, sem NPs, e medem-se as absorbâncias dessas soluções de corante após a interação com os NPs. Os valores das absorbâncias relacionam-se com as concentrações das soluções de corantes e para realizar os cálculos destas concentrações (X), tanto dos corantes puros e após a interação com as NPs utilizaram-se as curvas de calibração obtidas anteriormente para cada sistema em cada pH. Foi necessário utilizar as equações obtidas pelas curvas de calibração para calcular as concentrações reais iniciais dos corantes e finais após adsorção com as NPs (Equações 1 e 2).

$$Y = a + b \cdot X \quad (\text{Equação 1})$$

$$X = \frac{1}{b} \cdot Y - \frac{a}{b} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

Y = absorbâncias medidas experimentalmente

a = interseção com o eixo y

b = coeficiente angular da reta

X = concentração real medida (mg/L)

O percentual de adsorvido de corante pelas NPs é calculado a partir dos valores das concentrações calculados com os parâmetros obtidos pelas curvas de calibração, Equação 3.

$$\text{Adsorção} = \frac{X_0 - X}{X} \cdot 100 \quad (\text{Equação 3})$$

Onde:

% Adsorção = percentual de adsorção (%)

X₀ = concentração inicial (mg/L)

X = concentração final (mg/L)

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Análises das absorbâncias por espectroscopia na região do UV-vis

A aparência das soluções diluídas feitas a partir das soluções mãe para os corantes ALM e AM são mostradas na Figura 2. Podendo-se observar que soluções mais diluídas apresentam colorações mais claras, como é de se esperar.

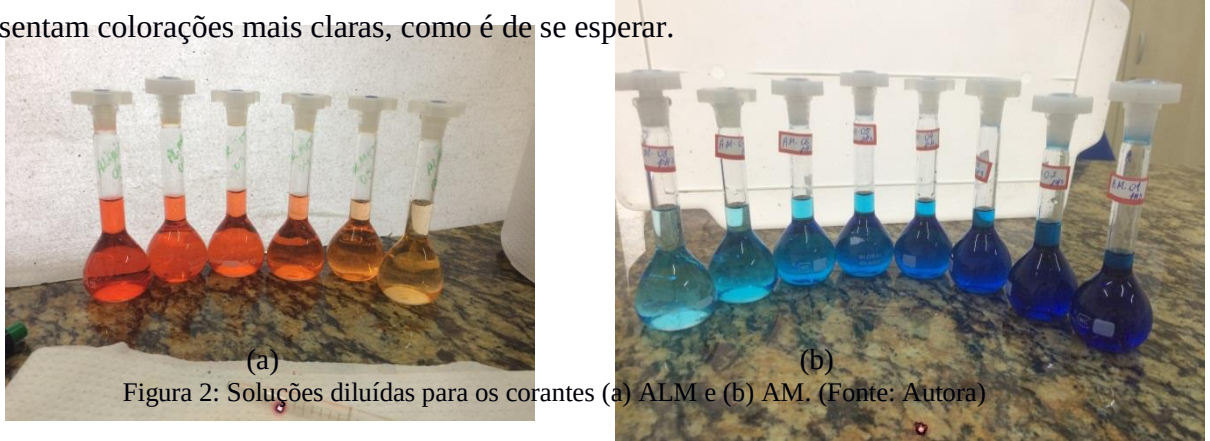
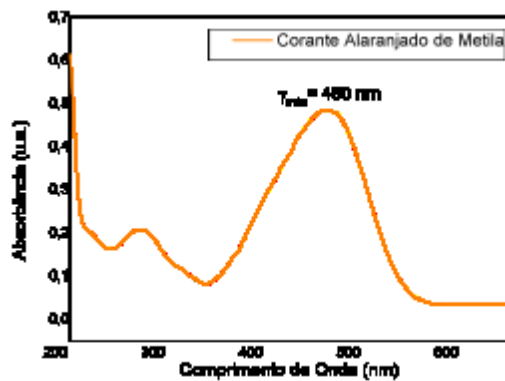
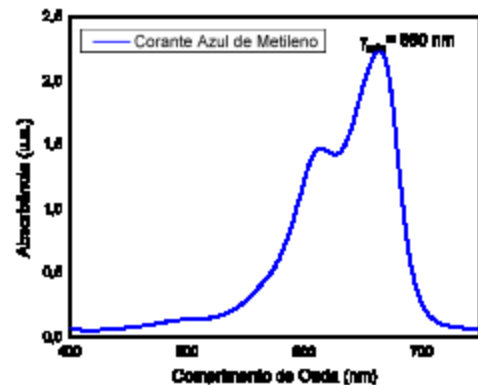


Figura 2: Soluções diluídas para os corantes (a) ALM e (b) AM. (Fonte: Autora)

Os espectros de absorção obtidos na região do visível (400 a 700 nm) para cada corante, ALM e AM, são mostrados na Figura 3. Os comprimentos de onda máximos absorção foram 460 e 660 nm para os corantes ALM e AM, respectivamente.



(a)



(b)

Figura 3: Espectros de absorção na região do UV-vis para os corantes (a) ALM e (b) AM.

Com os valores obtidos de comprimento de onda máximo foi possível construir as curvas de calibração para cada corante nas determinadas concentrações e pHs. As curvas de calibração obtidas para as diluições do corante ALM em pHs 3,0, 5,0 e 7,0 estão mostradas na Figura 4.

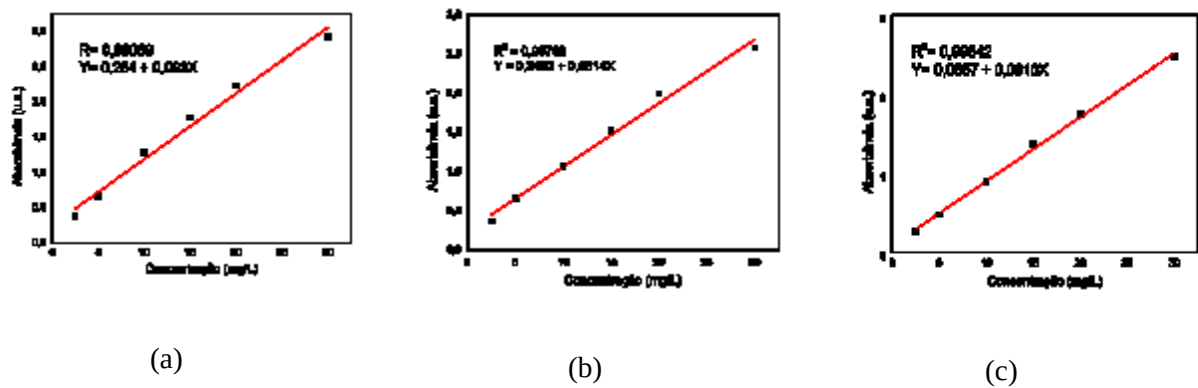


Figura 4: Curvas de calibração para as diluições do corante ALM em (a) pH 3,0; (b) pH 5,0 e (c) pH 7,0.

Percebe-se pelas equações das retas obtidas que os valores dos índices de correlação (R^2) foram 0,981; 0,987 e 0,996, ou seja, nos três casos tem-se correlação entre os dados experimentais e a modelagem teórica (*fitting*) de cerca de 98%, correlação aceitável para o sistema estudado. O mesmo procedimento foi feito para as diluições em pHs 3,0, 5,0 e 7,0, respectivamente, para o corante azul de metileno (AM), Figura 5.

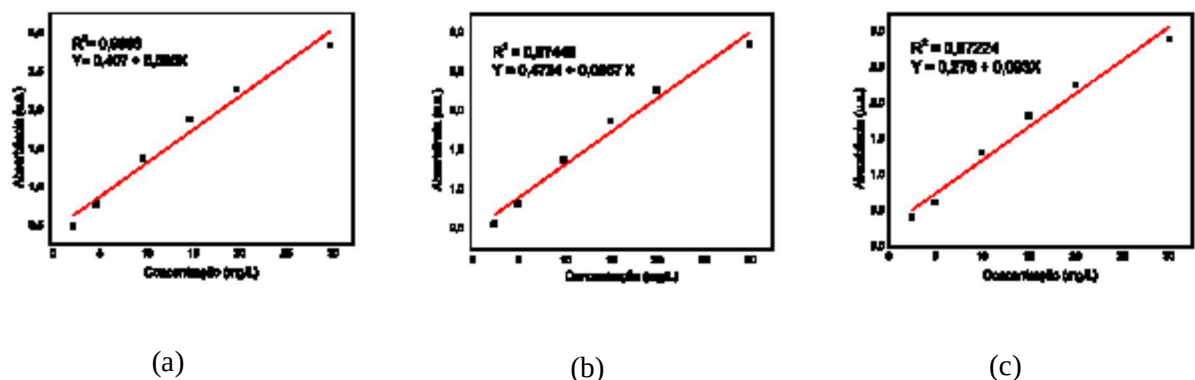


Figura 5: Curvas de calibração para as diluições do corante AM em (a) pH 3,0; (b) pH 5,0 e (c) pH 7,0.

Para o AM obtiveram-se coeficientes de correlação (R^2) de 0,967; 0,975 e 0,972 para os pH 3,0, 5,0 e 7,0, respectivamente. Correlações em torno de 96% entre os dados experimentais e a modelagem teórica empregada na construção das curvas de calibração.

3.2. Síntese e caracterização das nanopartículas magnéticas de magnetita (NPs)

As NPs obtidas apresentaram-se na forma de pó fino e de cor preta e que responderam a aplicação de um campo magnético externo, imã, Figura 6.



Figura 6: Nanopartículas de Fe_3O_4 sendo atraídas por um polo magnético externo.

Em estudo realizado pela professora Ana Cláudia Vaz de Araujo, foi realizado o difratograma de raios λ para as NPs sintetizadas é mostrado na Figura 7. Difratograma típico de materiais cristalinos ao qual foi possível indexar a carta JCPDS n°: 88-0315 referente à fase cúbica de face centrada da magnetita Fe_3O_4 . (SCOTT et al., 2005; ARAUJO, 2011). Os índices de Miller são apresentados para os picos de maior intensidade.

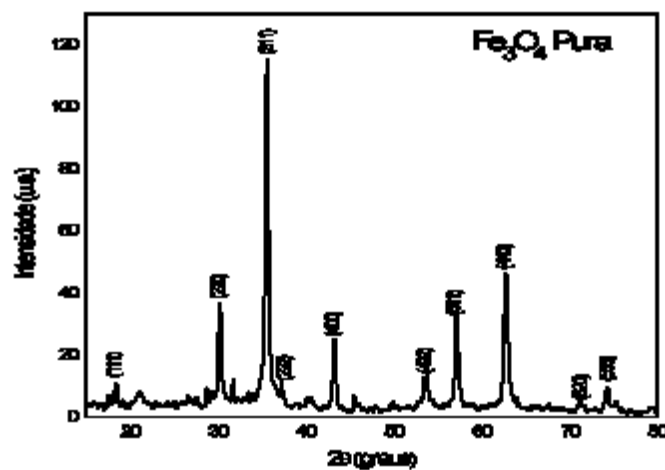


Figura 7: DRX para as NPs de Fe_3O_4 pura, mostrando os índices de Miller dos picos de difração de maiores intensidade. Fonte: (ARAÚJO, 2011).

O espectro de absorção na região do infravermelho para as NPs de Fe_3O_4 , também realizado por Araujo, 2011, é mostrado na Figura 8. Analisando o espectro observa-se uma banda em torno de 3300 cm^{-1} característica do estiramento O-H que pode ser atribuído a moléculas de água adsorvidas na superfície das nanopartículas de Fe_3O_4 , corroborando com os

dados obtidos experimentalmente. Além disso, observa-se que existem picos em torno de 400 a 589 cm^{-1} que são correlacionados com o estiramento do modo vibracional do Fe-O (KRYSEWSKI et al., 1998; CORNELL et al., 2003; ARAUJO, 2011).

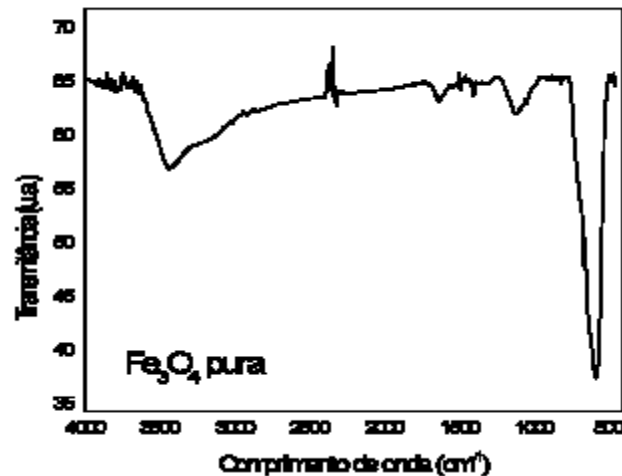


Figura 8: Espectro de absorção na região do infravermelho para as NPs de Fe_3O_4 . Fonte: (ARAUJO, 2011).

O comportamento magnético das NPs foi avaliado através das curvas de magnetização, Figura 9. Percebe-se que as NPs apresentam um comportamento ferromagnético característico pela presença de magnetização subsistente, M_r , e campo repressivo, H_c . A amostra apresenta magnetização de saturação parcialmente alta, com o M_s em torno de 74 emu/g . Esses resultados da magnetização de saturação são superiores aos resultados obtidos na literatura (APHESTEGUY et al., 2004; ZHANG et al., 2003), no qual foram analisados os valores de M_s em volta de 60 emu/g para as NPs de Fe_3O_4 (ARAUJO, 2011).

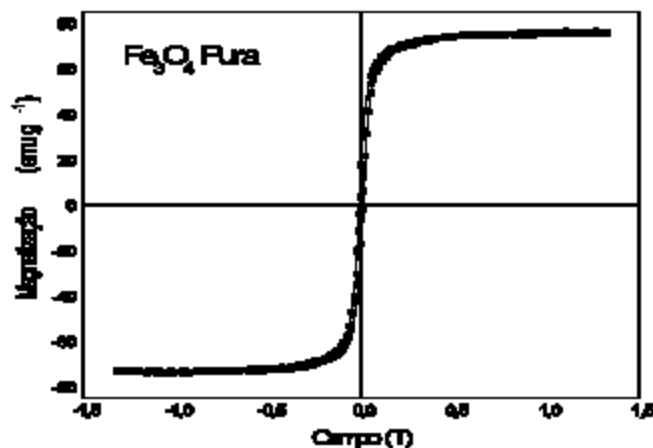


Figura 9: Curva de magnetização para as NPs de Fe_3O_4 pura. Fonte: (ARAUJO, 2011).

3.3. Tratamento estatístico dos sistemas - Planejamento fatorial 2³

3.3.1. Sistema ALM/NPs

Os ensaios estabelecidos pelos planejamentos fatoriais para os dois corantes ALM e AM sob ultrassom e sob agitação magnética, foram executados em duplicata e com ponto central. As respostas analisadas com a execução dos planejamentos foi o percentual de adsorção. Esperava-se determinar o ensaio no qual a combinação de fatores, tempo, pH e temperatura, favoreceram a maior adsorção dos corantes pelas NPs. Esperava-se também determinar qual o sistema que é mais favorecido, quando a agitação corante/NPs é feita sob ultrassom ou sob agitação magnética.

Na Tabela 4 são apresentados os valores medidos de absorbâncias antes da interação do corante com as NPs (Abs. iniciais) e após a interação (Abs. finais). Com os valores das absorbâncias calculou-se as concentrações (X mg/L) dos corantes ainda em solução baseando-se nas equações das retas das curvas de calibração (Equações 1 e 2). Os percentuais de adsorção foram calculados utilizando os valores das concentrações iniciais e finais, aplicando-os na Equação 3.

Tabela 4: Absorbâncias medidas e concentrações calculadas, iniciais e finais, respectivamente, para o corante Alaranjado de Metila de acordo com a matriz de planejamento 2³ sob ultrassom.

ENSAIO S	INICIAL				FINAL				% Adsorção	
	Abs.1 (nm)	Abs.2 (nm)	X ₁ (mg/L)	X ₂ (mg/L)	Abs.1 (nm)	Abs.2 (nm)	X ₁ (mg/L)	X ₂ (mg/L)	% Ads.1	% Ads.2
01	2,985	2,856	29,05	27,68	2,739	2,671	26,44		9,01%	7,11%
02	2,985	2,856	29,05	27,68	2,648	2,597	25,47	25,71	12,34%	9,95%
03	2,571	2,365	30,67	28,12	2,427	2,268	28,89	24,92	5,80%	4,26%
04	2,571	2,365	30,67	28,12	2,351	2,226	27,95	26,93	8,86%	6,10%
05	2,985	2,856	29,05	27,68	2,803	2,785	27,12	26,41	6,66%	2,73%
06	2,985	2,856	29,05	27,68	2,627	2,582	25,24	26,92	13,11%	10,53%
07	2,571	2,365	30,67	28,12	2,436	2,273	29,00	24,77	5,43%	4,04%
08	2,571	2,365	30,67	28,12	2,408	2,239	28,66	26,99	6,56%	5,53%
09	2,607	2,572	29,01	28,58	2,519	2,507	27,93	26,57	3,73%	2,79%
								27,78		

Na Tabela 5 estão apresentados os valores de absorbância e concentrações calculadas de acordo com as Equações 1 e 2, ainda para o corante ALM/NPs, porém o sistema é sob agitação magnética.

Tabela 5: Absorbâncias medidas e concentrações calculadas, iniciais e finais, respectivamente, para o corante Alaranjado de Metila de acordo com a matriz de planejamento 2^3 sob agitação magnética.

ENSAIOS	INICIAL				FINAL				% Adsorção	
	Abs.1 (nm)	Abs.2 (nm)	X ₁ (mg/L)	X ₂ (mg/L)	Abs.1 (nm)	Abs.2 (nm)	X ₁ (mg/L)	X ₂ (mg/L)	% Ads.1	% Ads.2
01	2,985	2,856	29,05	27,68	2,750	2,658	26,55	25,57	8,60%	7,61%
02	2,985	2,856	29,05	27,68	2,655	2,615	25,54	25,12	12,08%	9,26%
03	2,571	2,365	30,67	28,12	2,402	2,252	28,58	26,73	6,80%	4,96%
04	2,571	2,365	30,67	28,12	2,316	2,204	27,52	26,14	10,27%	7,07%
05	2,985	2,856	29,05	27,68	2,758	2,657	26,64	25,56	8,31%	7,65%
06	2,985	2,856	29,05	27,68	2,687	2,599	25,88	24,95	10,91%	9,88%
07	2,571	2,365	30,67	28,12	2,405	2,271	28,62	26,96	6,68%	4,13%
08	2,571	2,365	30,67	28,12	2,345	2,223	27,88	26,37	9,10%	6,23%
09	2,607	2,572	29,01	28,58	2,537	2,522	28,15	27,97	2,96%	2,15%

Na Tabela 6 estão apresentados os dados determinados pelo planejamento fatorial 2^3 , que são: os fatores de controle (1, 2 e 3), a matriz de planejamento com os níveis dos fatores para cada ensaio, os valores de percentual de adsorção calculados e suas repetições. Os valores médios dos percentuais de adsorção e os desvios padrão também estão expostos na Tabela 6, para o sistema ALM/NPs sob ultrassom e sob agitação magnética, respectivamente.

Tabela 6: Tabela constando os ensaios, os níveis dos fatores dos ensaios, as respostas, as médias e os desvios padrão de cada ensaio para o corante ALM.

Ensaio	Fatores controle			ALM/NPs sob Ultrassom				ALM/NPs sob Agitação Magnética			
	1 t (h)	2 pH	3 T(°C)	% Adsorção		% médio	Desvio padrão	% Adsorção		% médio	Desvio padrão
01	-	-	-	9,01	7,11	8,059	1,342	8,60	7,61	8,107	0,704
02	+	-	-	12,34	9,95	11,147	1,687	12,08	9,26	10,673	1,995
03	-	+	-	5,80	4,26	5,028	1,088	6,80	4,96	5,882	1,303
04	+	+	-	8,86	6,10	7,479	1,948	10,27	7,07	8,667	2,261
05	-	-	+	6,66	2,73	4,696	2,783	8,31	7,65	7,980	0,470
06	+	-	+	13,11	10,53	11,820	1,823	10,91	9,88	10,394	0,732
07	-	+	+	5,43	4,04	4,737	0,987	6,68	4,13	5,405	1,808
08	+	+	+	6,56	5,53	6,047	0,729	9,10	6,23	7,666	2,026

Os dados obtidos foram tratados com o *software* STATISTICA 8.0, para análise da significância dos fatores, processos de interação entre fatores e determinação do ensaio com o maior percentual adsorvivo. A significância do sistema foi analisada pelo teste "p" para 95% de confiança, valores menores que 0,05 serão classificados como significativos.

A Tabela 7 apresenta os efeitos calculados da média, dos fatores de controle, das interações entre dois e três fatores e os respectivos erros padrão.

Tabela 7: Tabela dos efeitos calculados da média, dos fatores de controle, das interações entre dois e três fatores, com seus respectivos erros padrão para o corante ALM.

	Sob Ultrassom		Sob Agitação Magnética	
		p		p
Média global	6,92 ± 0,37	0,05	7,48 ± 0,35	0,05

Efeitos principais

1 - Tempo (h)	+3,49 ± 0,79	0,002	+2,51 ± 0,74	0,008
2 - pH	-3,11 ± 0,79	0,003	-2,38 ± 0,74	0,011
3 - Temperatura (°C)	-1,10 ± 0,79	0,197	-0,47 ± 0,74	0,541

Interação de dois fatores

12	-1,61 ± 0,79	0,073	+0,02 ± 0,74	0,983
13	+0,72 ± 0,79	0,386	-0,17 ± 0,74	0,825
23	+0,24 ± 0,79	0,768	-0,47 ± 0,74	0,726

Interação de três fatores

123	-1,29 ± 0,79	0,137	-0,09 ± 0,74	0,903
-----	--------------	-------	--------------	-------

Os valores apresentados na Tabela 7, pode-se observar que os efeitos principais 1 e 2, tempo e pH, respectivamente, são significativos em 95 % de confiança, pois os valores do p nos quatro ensaios são menores que 0,05 (TRAMONTIN, 2011). Os outros efeitos e as interações entre eles não foram relevantes. Analisando os efeitos de forma individual observa-se que, para o efeito 1 (tempo) os valores obtidos são positivos em ambos os casos, que indica que ao se passar de um nível (-) para um nível (+) a resposta, % Adsorção, será favorecida. É sabido que um maior tempo de contato entre o adsorvato e o adsorvente favorece o processo de adsorção (MALL et al, 2006). Pode-se observar também que o fator 1, tempo, tem maior significância frente ao fator 2, pH, isso é ilustrado no gráfico de Pareto para esse sistema,

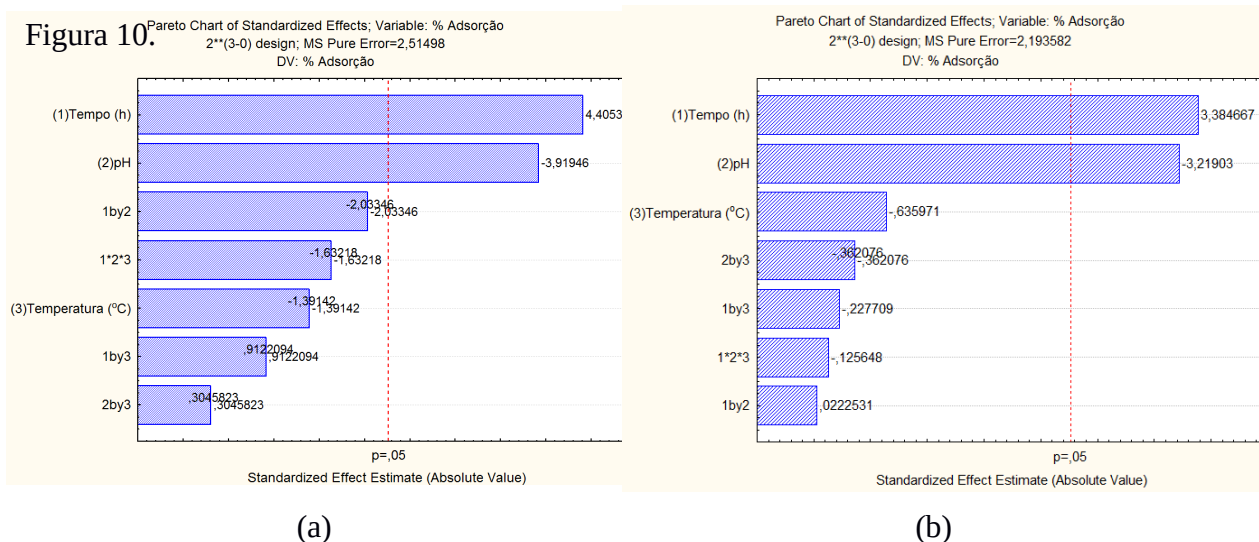


Figura 10: Gráfico de Pareto para os sistemas (a) ALM/NPs no ultrassom e (b) ALM/NPs no agitador magnético.

A significância do efeito pH e o sinal negativo, indicam que ao se passar do nível (-) para o nível (+) (pH de 3 para 7) o percentual de adsorção é desfavorecido. Isso pode ser explicado devido ao corante ALM ter caráter aniônico (-) e interagir de forma mais eficiente com meios ácidos, pHs < 7,0 (SUGIARTO et al., 2002 e 2003). Mall et al. (2006), explicam que os pHs das soluções influenciam nas cargas das superfícies dos adsorventes e no grau de ionização. Íons hidroxila e hidrogênio são adsorvidos preferencialmente, e logo, o pH altera a adsorção de outros íons, devido a dissociação de grupos funcionais nos sítios ativos dos adsorventes, e isso, faz com que mude as características e o equilíbrio do processo de adsorção.

O fator 3, temperatura nos dois casos é negativo e indica que o processo de adsorção é atrapalhado aumentando-se a temperatura. É demonstrado que, a temperatura é um dos fatores que pode influenciar nas relações de equilíbrio, pois modifica a excitação das moléculas e as forças de repulsão e atração do adsorvente e adsorvato. Temperaturas acima de 30 °C têm uma tendência a um decréscimo na quantidade do corante adsorvido (MARIN et al., 2015), como Lambrecht et al. (2009) citou, em sua avaliação entre temperaturas de 30 e 40 °C na adsorção do corante em carvão ativado e xisto pirolisado, obteve-se um melhor resultado para ambos adsorventes em temperaturas mais brandas 30 °C.

Analisando a interação entre dois e três fatores para o sistema ALM/NPs sob ultrassom, observa-se que nenhum deles foi significativo e também que as interações entre 13 e 23 foram positivas, ou seja, ao se passar de um nível (-) para (+) o percentual adsorvido é favorecido. Assim, para 13, altos tempos e altas temperaturas favorecem a adsorção, tendo que se levar em conta que o fator tempo é mais relevante (Figura 9). Na interação de 23, altos pHs e altas temperaturas agindo conjuntamente favorecerão a adsorção. A interação entre os fatores 12 e 123, foram negativas, indicando que ao se passar do nível (-) para (+), a adsorção é desfavorecida. Para o sistema sob agitação magnética apenas a interação 12 é positiva, mais uma vez pode-se sugerir que o fator tempo tem maior influência no processo. As outras interações 13, 23 e 123 apresentam sinais negativos, níveis (+) desfavorecem a adsorção de forma conjunta. Porém deve-se observar que os erros atrelados a esses casos são maiores que as próprias medidas, repetições precisam ser feitas para minimizar erros e diminuir desvios padrão.

Um resultado muito importante pode ser visto na Figura 11, na qual se observam os ensaios que forneceram maiores percentuais de adsorção. Para os dois sistemas, sob ultrassom e sob agitação magnética, foram os ensaios 02 (11,362) e 06 (10,057), porém os erros atrelados aos dados experimentais não permitem decidir entre um ensaio e outro. Como o ensaio 02 (tempo: 6 h; pH 3,0 e temperatura: 25 °C) usa a temperatura ambiente esse deve ser privilegiado, pois o gasto energético é menor.

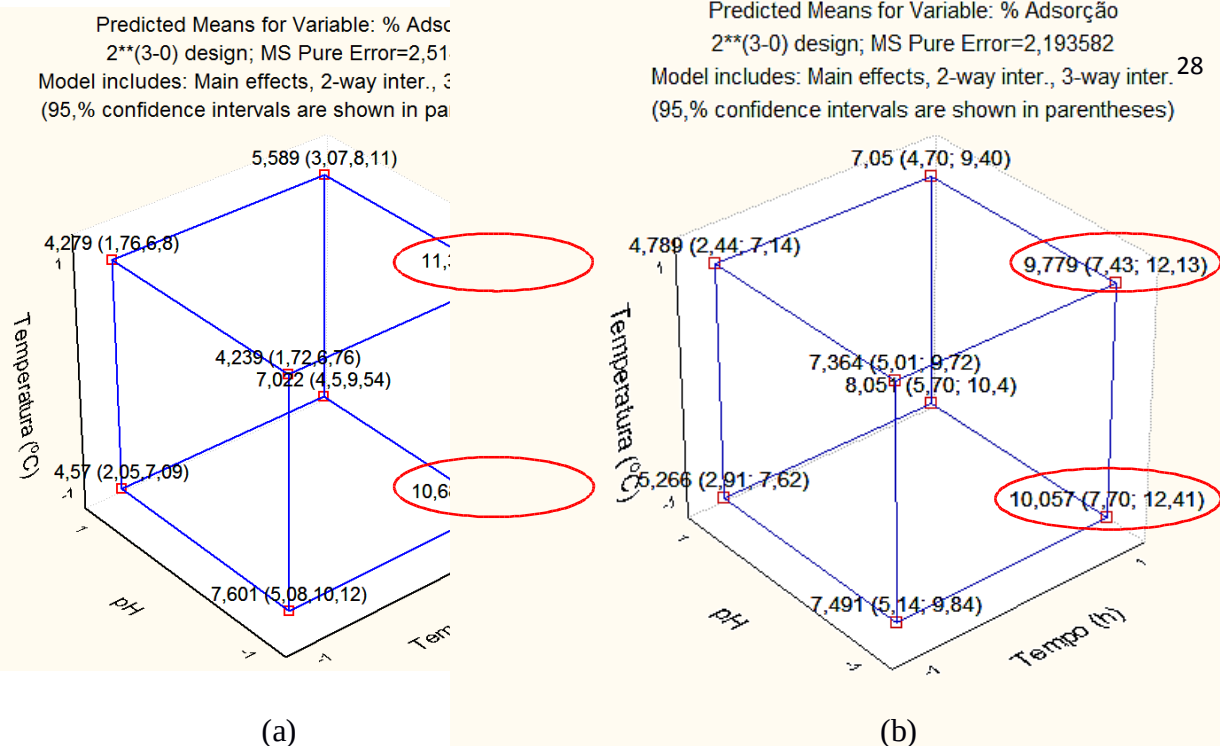


Figura 11: Interpretação geométrica dos efeitos para o planejamento fatorial 2^3 para o sistema ALM/NPs sob (a) ultrassom e sob (b) agitação magnética.

3.3.2. Sistema AM/NPs

Os ensaios realizados devido ao planejamento fatorial para o corante azul de metileno sob ultrassom e sob agitação magnética, foram efetuados por duplicatas e com ponto central. Os resultados obtidos em correlação ao planejamento foram os percentuais de adsorção para a interação entre corante/NPs. Esperava-se a definição do ensaio no qual o arranjo de fatores, tempo, pH e temperatura, beneficiaram a maior adsorção pela interação do corante pelas NPs. Teve-se a expectativa da determinação do qual sistema é mais favorável, em que a agitação corante/NPs realizada sob ultrassom e/ou sob agitação magnética.

Na Tabela 8 estão apresentados os valores medidos de absorvâncias antes do contato do corante com as NPs (Abs. iniciais) e depois do contato (Abs. finais). A partir, dos valores das absorvâncias calculou-se as concentrações (X mg/L) dos corantes, partindo-se das equações das retas das curvas de calibração (Equações 1 e 2). Para encontrar os valores dos percentuais de adsorção, realizou-se cálculos utilizando os valores das concentrações iniciais e finais, aplicando-os na equação 3.

Tabela 8: Absorvâncias medidas e concentrações calculadas, iniciais e finais, respectivamente, para o corante Azul de Metileno de acordo com a matriz de planejamento 2^3 sob ultrassom.

	INICIAL	FINAL	% Adsorção
--	---------	-------	------------

ENSAIO S	Abs.1 (nm)	Abs.2 (nm)	X₁ (mg/L)	X₂ (mg/L)	Abs.1 (nm)	Abs.2 (nm)	X₁ (mg/L)	X₂ (mg/L)	% Ads.1	% Ads.2
01	2,856	2,828	28,32	28,15	2,695	2,561	26,60	25,05	6,57%	11,03%
02	2,856	2,828	28,32	28,15	2,532	2,321	24,71	22,25	13,23%	20,94%
03	2,913	2,894	28,48	28,12	2,709	2,679	26,13	25,81	7,74%	8,21%
04	2,913	2,894	28,48	28,12	2,498	2,287	23,86	21,60	15,74%	23,19%
05	2,856	2,828	28,32	28,15	2,709	2,618	26,76	25,71	6,00%	8,67%
06	2,856	2,828	28,32	28,15	2,675	2,497	26,37	24,30	7,39%	13,67%
07	2,913	2,894	28,48	28,12	2,697	2,577	26,00	24,71	8,19%	12,11%
08	2,913	2,894	28,48	28,12	2,519	2,328	24,09	22,04	14,94%	21,62%
09	2,871	2,857	29,01	28,58	2,622	2,634	24,78	24,92	10,39%	9,36%

Na Tabela 9 apresentados os resultados da absorbância e concentrações calculadas de acordo com as Equações 1 e 2, para a interação corante AM/NPs, mas estar sob agitação magnética.

Tabela 9: Absorvâncias medidas e concentrações calculadas, iniciais e finais, respectivamente, para o corante Azul de Metileno de acordo com a matriz de planejamento 2³ sob agitação magnética.

ENSAIO S	INICIAL				FINAL				% Adsorção	
	Abs.1 (nm)	Abs.2 (nm)	X₁ (mg/L)	X₂ (mg/L)	Abs.1 (nm)	Abs.2 (nm)	X₁ (mg/L)	X₂ (mg/L)	% Ads.1	% Ads.2
01	2,856	2,828	28,32	28,15	2,746	2,709	27,41	26,77	3,76%	4,92%
02	2,856	2,828	28,32	28,15	2,501	2,459	24,35	23,86	14,50%	15,24%
03	2,913	2,894	28,48	28,12	2,736	2,618	26,42	25,15	6,71%	10,54%
04	2,913	2,894	28,48	28,12	2,631	2,469	25,29	23,55	10,70%	16,24%
05	2,856	2,828	28,32	28,15	2,764	2,639	27,41	22,95	3,76%	7,81%
06	2,856	2,828	28,32	28,15	2,394	2,232	23,10	21,22	18,87%	24,62%
07	2,913	2,894	28,48	28,12	2,783	2,698	26,93	26,01	4,93%	7,49%
08	2,913	2,894	28,48	28,12	2,628	2,429	24,09	22,04	10,81%	21,62%
09	2,871	2,857	29,01	28,58	2,658	2,669	25,20	25,32	8,88%	7,89%

Os resultados para o sistema AM/NPs sob ultrassom e sob agitação magnética, estão apresentados na Tabela 10 os fatores de controle (1, 2 e 3), a matriz de planejamento com os níveis dos fatores para cada ensaio, os valores do percentual de adsorção calculados para cada ensaio, com suas repetições. Os valores médios dos percentuais de adsorção e os valores dos desvios padrão, também estão expostos na Tabela 10.

Tabela 10: Tabela constando os ensaios, os níveis dos fatores dos ensaios, as respostas, as médias e os desvios padrão de cada ensaio para o corante AM.

Ensaio	Fatores controle			ALM/NPs sob Ultrassom				ALM/NPs sob Agitação Magnética			
	1 t (h)	2 pH	3 T(°C)	% Adsorção		% médio	Desvio padrão	% Adsorção		% médio	Desvio padrão
01	-	-	-	6,57	11,03	8,801	3,150	3,76	4,92	4,336	0,819
02	+	-	-	13,23	20,94	17,086	5,453	14,50	15,24	14,869	0,527
03	-	+	-	7,74	8,21	7,976	0,337	6,71	10,54	8,629	2,709
04	+	+	-	15,74	23,19	19,466	5,268	10,70	16,24	13,467	3,918
05	-	-	+	6,00	8,67	7,338	1,889	3,76	7,81	5,782	2,864
06	+	-	+	7,39	13,67	10,532	4,442	18,87	24,62	21,742	4,068
07	-	+	+	8,19	12,11	10,152	2,771	4,93	7,49	6,210	1,808
08	+	+	+	14,94	21,62	18,285	4,723	10,81	17,77	14,288	4,918

Os resultados obtidos foram analisados e tratados com o *software* STATISTICA 8.0, para análise da significância dos fatores, processos de interação entre os fatores e a determinação do ensaio que obteve um maior percentual adsorativo. A relevância do sistema foi estudada pelo teste "p" para 95% de confiança, valores de $p < 0,05$ serão considerados como significativos para o processo de adsorção.

A Tabela 11 expõe os resultados dos efeitos calculados da média, dos fatores de controle, das interações entre dois e três fatores e os respectivos erros padrão.

Tabela 11: Tabela dos efeitos calculados da média, dos fatores de controle, das interações entre dois e três fatores, com seus respectivos erros padrão para o corante AM.

	Sob Ultrassom		Sob Agitação Magnética	
	p		p	
Média global	12,13 ± 0,86	0,05	10,88 ± 0,68	0,05

Efeitos principais

1 - Tempo (h)	+7,78 ± 1,83	0,002	+9,85 ± 1,45	0,008
2 - pH	+3,03 ± 1,83	0,133	-1,03 ± 1,45	0,495
3 - Temperatura (°C)	-1,76 ± 1,83	0,363	+1,68 ± 1,45	0,277

 Interação de dois fatores

12	+2,04 ± 1,83	0,295	-3,39 ± 1,45	0,044
13	+2,11 ± 1,83	0,279	+2,17 ± 1,45	0,170
23	+2,25 ± 1,83	0,250	-2,48 ± 1,45	0,122

Interação de três fatores

123	+0,43 ± 1,83	0,137	-0,55 ± 1,45	0,7154
------------	--------------	-------	--------------	--------

Os resultados mostrados na Tabela 13, pode-se verificar que o efeito 1 (tempo) é significativo em 95 % de confiança, pois os valores do p nos dois sistemas, sob ultrassom e sob agitação magnética, são menores que 0,05 (TRAMONTIN, 2011). Para os outros efeitos e as interações entre eles não foram relevantes, apenas na interação 1 e 2 no sistema sob agitação magnética, que mostrou uma boa interação entre os fatores tempo e pH, para o valor de p. Verificando os efeitos individualmente constata-se que, para o efeito 1 (tempo) os valores adquiridos são positivos em ambos os casos, que indica que ao se passar de um nível (-) para um nível (+) a resposta, % Adsorção, será favorável. De acordo com Mall et al. (2006), um maior tempo de contato entre o adsorvato e o adsorvente favorece o processo de adsorção. Pode-se constatar também que o fator 1, tempo, no Pareto é o único individual que obtém uma significância, ilustrado na Figura 12.

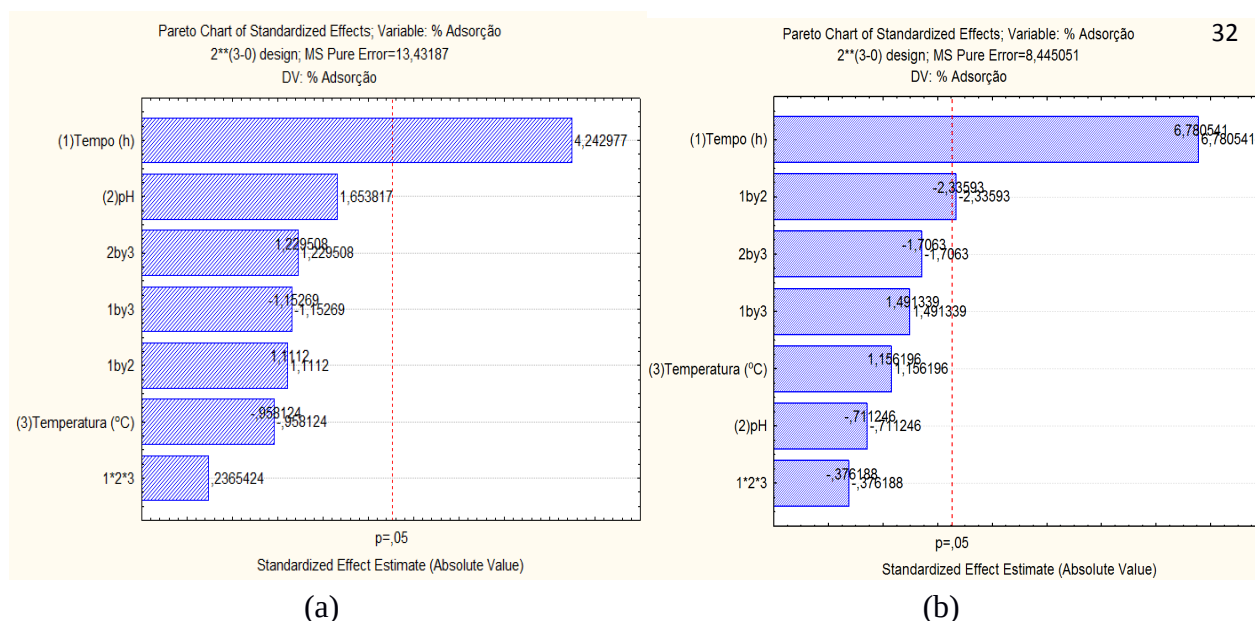


Figura 12: Gráfico de Pareto para os sistemas (a) AM/NPs no ultrassom e (b) AM/NPs no agitador magnético.

No fator 2, pH nos dois sistemas, sob ultrassom e sob agitação magnética, positivo e negativo, respectivamente. Indica que para o sistema sob ultrassom se passar de um nível (-) para um (+) (pH 3,0 para 7,0), obterá um aumento na adsorção, mas para o sistema sob agitação o valor do efeito mostra o inverso, o sinal negativo do efeito mostra uma adsorção desfavorecida. Essa discrepância nos sinais de um sistema para outro, pode ser explicado devido ao corante AM ter caráter catiônico (+) e poderá ocorrer uma competição dos H^+ em solução e essas moléculas diminuindo a eficiência de adsorção em pH ácido (PETRONI et al., 2000). Para Al-Ghouti et al.(2003), considera-se que a capacidade de adsorção de corantes catiônicos aumenta com o aumento do pH, enquanto para corantes aniônicos um efeito oposto é observado. Logo, o caráter mais adequado para uma boa adsorção nos sistemas seria um pH 7,0.

Para o fator 3 (temperatura), também há uma divergência entre os valores do efeito para os sistemas. No sistema sob ultrassom, mostra que o valor do efeito tem sinal (-), significando que há uma diminuição no percentual de adsorção se houver a mudança do nível (-) para o (+). Mas, sob a agitação magnética isso mostra que o efeito tem valor positivo, que mostra uma adsorção favorável, que para esse fato a literatura tem-se uma explicação. De acordo com Schafer (2017), o efeito do aumento da temperatura na adsorção do corante AM pelo adsorvente fornecido. E, analisou-se que quanto mais elevada à temperatura do meio, menor a quantidade de corante adsorvido pelo composto nanoparticulado.

Observando a interação entre dois e três fatores para o sistema AM/NPs sob ultrassom, observa-se que nenhum deles foi significativo, mas as interações entre os fatores foram

positivas, ou seja, ao decorrer de um nível (-) para um nível (+) o percentual adsorptivo é favorecido para o sistema sob ultrassom. Assim, para a interação 12, altos tempos e pH básico (7,0) colaboram para uma melhor adsorção. Para a interação 13, altos tempos e altas temperaturas (40 °C) favorecem a adsorção, tendo que se levar em conta que o fator tempo é mais relevante (Figura 9). Na interação de 23, altos pHs e altas temperaturas agindo conjuntamente favorecerão a adsorção. A interação entre os três fatores 123, para o sistema sob ultrassom foi positiva, indicando que ao passar do nível (-) para (+) a adsorção é favorecida.

Mas, para o sistema sob agitação magnética apenas a interação 12 tem valor p significativo para o sistema, mas o valor do efeito é negativo, isso quer dizer que ao passar do nível (-) para o nível (+) há uma diminuição no processo adsorptivo, discordando com o sistema. Pois, se obteve valor significativo deveria obter uma boa adsorção, em que isso, será necessários novos experimentos para rever essa discrepância. Para as outras interações não houve valor para uma significância no sistema. Para a interação 13, que é positiva, mais uma vez pode-se sugerir que o fator tempo tem maior influência no processo. As outras interações 23 e 123 apresentam sinais negativos, níveis (+) impedem a adsorção de forma conjunta. No entanto, é importante observar os erros atrelados a esses casos, que alguns são maiores que as próprias medidas, repetições dos ensaios precisam ser feitas para minimizar erros e diminuir desvios padrão.

Um resultado muito importante pode ser visto na Figura 13, na qual se verificou os ensaios que propiciaram maiores percentuais de adsorção. Para os dois sistemas, sob ultrassom e sob agitação magnética, os ensaios 04 (19,144) e 02 (21,457), respectivamente. Mas, os erros atrelados aos valores experimentais não possibilitam definir qual seria o melhor ensaio para o corante azul de metileno. Como o ensaio 04 (tempo: 6 h; pH 7,0 e temperatura: 25 °C) usa a temperatura ambiente esse deve ser privilegiado, pois o gasto energético é menor.

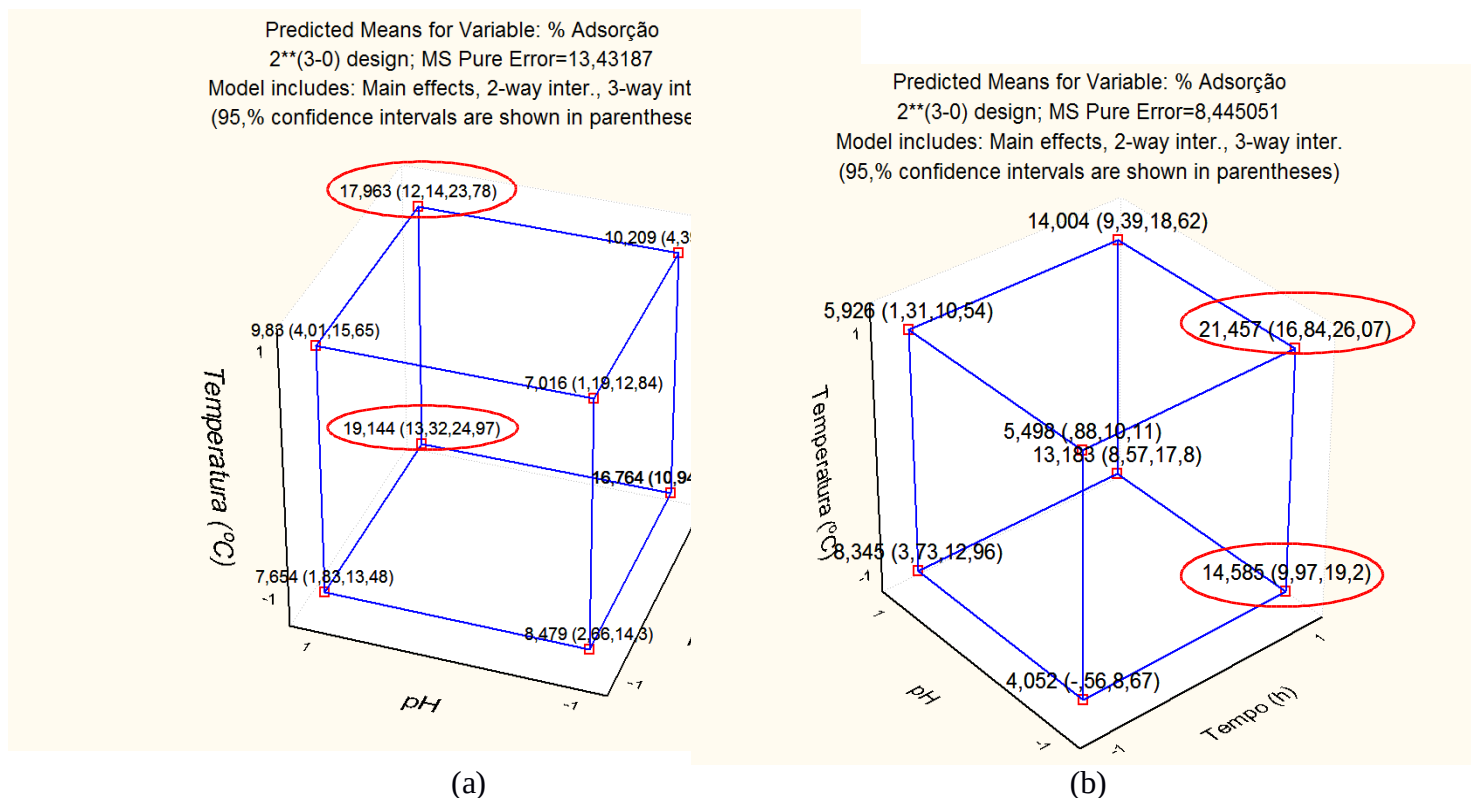


Figura 13: Interpretação geométrica dos efeitos para o planejamento fatorial 2^3 para o sistema AM/NPs sob (a) ultrassom e sob (b) agitação magnética.

3.3.3. Comparação Corantes/NPs

Com o planejamento fatorial 2^3 pôde-se obter os melhores ensaios para os corantes ALM e AM, e seus respectivos valores de adsorção. Apesar, dos valores dos percentuais adsorptivos do corante azul de metileno ser maiores que os valores do corante alaranjado de metila, há também um maior desvio padrão. Além disso, nos ensaios do AM, houve algumas discrepâncias em relação ao que foi relatado pela literatura, em que, necessita de uma reformulação para a obtenção de novos dados e confirmação ou exclusão dos dados atuais.

Com os resultados obtidos, teve-se como favorecido o corante alaranjado de metila, como o corante de melhor interação com as nanopartículas magnéticas de magnetita.

4. CONCLUSÃO

Nesse trabalho, foi proposta uma síntese de nanopartículas magnéticas de magnetita (Fe_3O_4), as mesmas foram obtidas com êxito. Pelo estudo do difratograma de raios X da amostra das NPs foi possível concluir que as mesmas são magnetita (Fe_3O_4), pois mostra uma fase cristalina, cúbica de face centrada e picos característicos referentes a esse modelo. No espectro no IV entre 400 e 589 cm^{-1} , permite-se vê picos relacionados a banda de estiramento do modo vibracional do Fe-O. As nanopartículas de Fe_3O_4 pura apresentaram comportamento ferromagnético, com magnetização de saturação em torno de 74 emu/g^{-1} . Isso, permite a obtenção de um material favorável, de metodologia simples, com grande quantidade de material com alta pureza e baixo custo. Utilizou-se as NPs para a adsorção dos corantes alaranjado de metila e azul de metileno, para diferentes fatores proposto por um planejamento fatorial 2^3 . Efetuando caracterizações, testes para assim poder definir os melhores parâmetros.

Para os dois corantes, obtiveram resultados relevantes para as absorbâncias medidas pelo UV-vis. E, como conseguinte as curvas de calibração foram plotadas para o ALM e AM, já levando em consideração os níveis relacionados ao planejamento fatorial 2^3 , juntamente a um ponto central necessário para o equilíbrio do sistema, e foram obtidos resultados satisfatórios para R^2 (coeficiente de correlação), que todos se aproximaram do valor 1.

Para o processo de adsorção para os corantes ALM e AM, obteve-se valores significativos da adsorção para os ensaios realizados a partir da matriz de planejamento e do planejamento fatorial 2^3 . Mas, nas tabelas de efeitos, fatores de controle, interações entre dois e três fatores e os erros padrão, pôde-se observar que essa adsorção estava detalhada a quais fatores realmente estavam fazendo efeito no processo adsorativo dos corantes. E observou-se, que para a interação ALM/NPs sob ultrassom e sob agitação magnética, houve uma melhor resposta para os ensaios 02 (11,362) e 06 (10,057), respectivamente. Para a interação AM/NPs verificou-se que os ensaios que alcançaram os maiores valores para o processo adsorativo para o AM/NPs foram os ensaios 04 (19,144) e 06 (21,457), para os sistemas sob ultrassom e sob agitação magnética, respectivamente.

Mas, tanto para o corante ALM, quanto para o corante AM, não pôde-se definir um melhor sistema para os processo adsorativos, pois nos dois há erros atrelados aos dados experimentais e que será necessários novas análises para verificação das discrepâncias relatadas.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT 2011). **NBR 12.209/2011:** Elaboração de projetos hidráulico-sanitários de estações de tratamento de esgotos sanitários. ABNT, 2011. Disponível em: <https://www.abntcatalogo.com.br/norma.aspx?ID=89383>. Acesso em: 07 jan. 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT 1993). **NBR 7.229/1993:** Projeto, construção e operação de sistemas de tanques sépticos. ABNT, 1993. Disponível em: <https://www.abntcatalogo.com.br/norma.aspx?ID=4522>. Acesso em: 07 jan. 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT 2004). **NBR 10.004/2004:** Resíduos sólidos – Classificação. ABNT, 2004. Disponível em: <https://www.abntcatalogo.com.br/norma.aspx?ID=936>. Acesso em: 07 jan. 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT 2015). **NBR ISO 14.001/2015:** Sistemas de gestão ambiental – Requisitos com orientações para uso. ABNT, 2015. Disponível em: <https://www.abntcatalogo.com.br/norma.aspx?ID=345116>. Acesso em: 07 jan. 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT 1997). **NBR 13.969/1997:** Tanques sépticos - Unidades de tratamento complementar e disposição final dos efluentes líquidos - Projeto, construção e operação. ABNT, 1997. Disponível em: <https://www.abntcatalogo.com.br/norma.aspx?ID=3633>. Acesso em: 07 jan. 2019.

AGUIAR NETO, Pedro Pita. **Fibras têxteis**. Rio de Janeiro: SENAI/CETIQT, CNPq: IBICT: PADCT: TIB. Vol. 1 e 2, 1996.

AL-GHOUTI, M. A., Khraisheh M. A. M., Allen S. J., Ahmad M. N. The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth. *Journal of Environmental Management*. v. 69: 229-238. 2003. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479703001506>. Acesso em: 14 jan. 2019.

ALMEIDA, E. J. R.; Dilarri, G.; Corso, C. R. **A indústria têxtil no Brasil:** Uma revisão dos seus impactos ambientais e possíveis tratamentos para seus efluentes. Universidade Estadual Paulista (UNESP), Rio Claro – SP, 2016. Disponível em: <http://conexaoagua.mpf.mp.br/arquivos/artigos-cientificos/2016/01-a-industria-textil-no-brasil-uma-revisao-dos-seus-impactos-ambientais-e-possiveis-tratamentos-para-os-seus-efluentes.pdf>. Acesso em: 21 fev. 2019.

APHESTEGUY, J. C.; Jacobo, S. E.; *Journal Physics B*; v. 666, p. 224-354, 2004.

ARAUJO, A. C. V. **Síntese de nanopartículas de Fe₃O₄, nanocompósitos de Fe₃O₄ com polímeros e materiais carbonáceos**. 2011. 112 f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento em Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2011.

BARROS NETO, B de; Scarminio, I. S.; Bruns, R. E. Planejamento e otimização de experimentos. **Campinas: Editora da UNICAMP**, p. 61-79, 1995.

BOX, G. E. P.; Draper, N. R., Empirical Model-Building and Response Surfaces, **John Wiley & Sons**, v. 7, p. 4. New York, 1987.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA 2011). **CONAMA 430/2011:** Condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acesso em: 07 jan. 2019.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA 2005). **CONAMA 357/2005:** Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>. Acesso em: 07 jan. 2019.

CPRH - Companhia de Recursos Hídricos. **Inventário Nacional dos Resíduos Sólidos Industriais - Pernambuco.** Convênio da Companhia de Recursos Hídricos. Recife, 2003. Disponível: <http://www.cprh.pe.gov.br/downloads/inventario/>. Acesso em: 21 fev. 2019.

CORNELL, R. M.; Schwertmann, U.; The Iron Oxides – Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. **Weinheim;** Wiley-VCH; 2 ed.; p. 33-345, 2003.

GONÇALVES, Thamires Duarte. **Síntese de nanopartículas de carvão ativado magnético para a remoção de paracetamol em águas contaminadas.** 2016. 40 f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Farmácia) – Universidade de Brasília, Brasília, 2016. Disponível em: <https://bdm.unb.br/handle/10483/14232#:~:text=GON%C3%87ALVES%20Thamires%20Duarte.,de%20paracetamol%20em%20%C3%A1guas%20contaminadas.&text=Um%20exemplo%20%C3%A9%20o%20paracetamol,frequentemente%20detectado%20em%20%C3%A1guas%20superficiais>. Acesso em: 21 fev. 2019.

HUA, M.; et al. .; **Journal Hazardous Materials.** p. 211-212, 317, 2012.

KRYSZEWSKI, M.; Jeszka, J. K.; **Synthetic Metals;** p. 94-99, 1998.

LAMBRECHT, R.; et al. 2009. Adsorption of reactive blue 5G dye by activated carbon and pyrolyzed shale oil residue. **Journal Adsorption Science e Technology.** v. 25, p. 741-749.

MAIA, C. G. **Remediação de efluentes modelo de corantes têxteis por processos oxidativos avançados.** 2012. Tese (Mestrado em Tecnologias de Valorização Ambiental e Produção de Energia) - Instituto Politécnico de Portalegre , Porto Alegre, 2012. Disponível em: <https://comum.rcaap.pt/handle/10400.26/5202> . Acesso em: 02 mar. 2019

MALL, I. D.; Srivastava, V. C.; Agarwal, N. K. Removal of orange-G and methyl violet by adsorption onto bagasse fly ash-kinetic study and equilibrium isotherm analyses. **Dyes Pigm,** v. 69, p. 210-223, 2006.

MARIN, P.; et. al. Avaliação do efeito da temperatura, pH e granulometria do adsorvente na adsorção do corante azul reativo 5G. **Engevista,** v. 17, n.1, p. 59-68, 2015.

MONTGOMERY, D. C. Design and Analysis of Experiments. **John Wiley & Sons**. 4 ed., New York, 1997.

ORTIZ, Nilce. **Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} e Cd^{2+} , em solução**. 2000. Tese (Doutorado em Energia Nucleares) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - USP. São Paulo, 2000. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85131/tde-15022002-115714/en.php>. Acesso em: 03 mar. 2019.

PETRONI, S. L. G. e Pires, M. A. F. Adsorção de zinco e cádmio em colunas de turfa. **Química Nova**, v.23, p.477-481. 2000.

SCOTT, T. B.; Allen, G.C.; Heard, P. J.; Randell, M. G. Reduction of U(VI) to U(IV) on the surface of magnetite. **Geochim.Cosmochim.Acta**, v.69, n.24, p.5639 - 5646, 2005.

SCHÄFER, T. M. Z. **Síntese, caracterização e aplicação de nanopartículas de óxido de ferro (Fe_3O_4)**. Mestrado em Ciências Ambientais - UNIOESTE, Paraná. 2017. Disponível em: http://tede.unioeste.br/bitstream/tede/3266/2/Thaynara_Schafer_2017.pdf. Acesso em: 03 mar. 2019.

SILVA, A. F. V. **Síntese de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro para remoção de corantes alimentícios de efluentes industriais**. 2015. Tese (Bacharelado em Engenharia de Alimentos) Universidade Federal Rural de Pernambuco, Garanhuns, 2015.

SILVA, N. C. **Remoção de antibióticos da água por meio do processo de adsorção em carvão ativado**. Ciência dos materiais - FEIS. Tese de mestrado: UNESP. 2012.

SUGIARTO, A. T.; OHSHIMA, T.; SATO, M. Advanced oxidation processes using pulsed streamer corona discharge in water. **Thin Solid Films**. p. 407, 174 - 178, 2002.

SUGIARTO, A. T.; et al.; Oxidative decoloration of dyes by pulsed discharge plasma in water. **Journal of Electrostatics**. p. 58, 135 - 145, 2003.

TÊXTIL. Disponível em: <http://www.tribunadonorte.com.br/noticia/com-incentivos-industria-ta-til-se-consolida-no-nordeste/404095>. Acesso em: 07 jan. 2019.

TRAMONTIN, D. P., Peterson, M., Juliana P. Pizzolo, Jussara P. Pizzolo. **Adsorção do corante básico (azul de metileno) por carvão ativado preparado a partir de finos de carvão**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2011. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/302436513_Adsorcao_do_Corante_Basico_Azul_de_Metileno_por_Carvao_Ativado_preparado_a_Partir_de_Finos_de_Carvao. Acesso em: 03 mar. 2019

TUUTIJÄRVI, T.; Lub, J.; Sillanpää, M.; Chenb, G.; **J. Hazard. Mater.** p. 166, 1415. 2009.

ZHANG, Z.; Wan, M.; **Synthetic Metals**; p. 132-205, 2003.