



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS
CÂMPUS ANÁPOLIS DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS HENRIQUE
SANTILLO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO STRICTO SENSU EM CIÊNCIAS
MOLECULARES

FERNANDO CARLOS GONÇALVES MURGA

**POTENCIALIDADES DE ADSORÇÃO DE CORANTES BÁSICOS EM MATERIAL
CERÂMICO ISOLANTE**

ANÁPOLIS – GO
2020

FERNANDO CARLOS GONÇALVES MURGA

**POTENCIALIDADES DE ADSORÇÃO DE
CORANTES BÁSICOS EM MATERIAL
CERÂMICO ISOLANTE**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto sensu* em Ciências Moleculares da Universidade Estadual de Goiás como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências Moleculares.

Área: Físico-Química / Química Ambiental

Orientadora: Dr^a. Roberta Signini

Co-orientador: Dr. José Daniel Ribeiro de Campos

ANÁPOLIS – GO

2020

TERMO DE AUTORIZAÇÃO PARA PUBLICAÇÃO DE TESES E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL (BDTD)

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Estadual de Goiás a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UEG), regulamentada pela Resolução, **CsA n.1087/2019** sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

Dados do autor (a)

Nome Completo: FERNANDO CARLOS GONÇALVES MURGA
E-mail: murgameteoro45@gmail.com

Dados do trabalho

Título: **POTENCIALIDADES DE ADSORÇÃO DE CORANTES BÁSICOS EM MATERIAL CERÂMICO ISOLANTE**

Data da Defesa: 19/02/2020

Tipo

() Tese (X) Dissertação

Programa de Mestrado em Ciências Moleculares
Concorda com a liberação documento

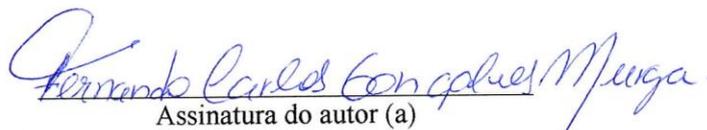
[X] SIM

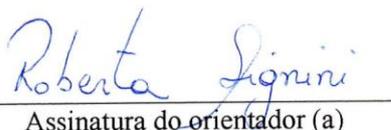
[] NÃO **Casos de impedimento:** Período de embargo por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo necessita de justificativa junto à coordenação do curso.

- [] Solicitação de registro de patente;
- [] Submissão de artigo em revista científica;
- [] Publicação como capítulo de livro;
- [] Publicação da dissertação/tese em livro.

Anápolis - GO,
Local

26 / 11 / 2021.
Data


Assinatura do autor (a)


Assinatura do orientador (a)

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UEG
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Mp

MURGA, FERNANDO CARLOS GONÇALVES
POTENCIALIDADES DE ADSORÇÃO DE CORANTES BÁSICOS EM
MATERIAL CERÂMICO ISOLANTE / FERNANDO CARLOS GONÇALVES
MURGA; orientador ROBERTA SIGNINI; co-orientador JOSÉ
DANIEL RIBEIRO DE CAMPOS. -- ANÁPOLIS, 2020.
118 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação
Mestrado Acadêmico em Ciências Moleculares) -- Câmpus
Central - Sede: Anápolis - CET, Universidade Estadual
de Goiás, 2020.

1. GESTÃO AMBIENTAL. 2. ADSORÇÃO. 3. CARACTERIZAÇÃO.
4. ESTUDOS DE ADSORÇÃO. 5. POLIMENTO FINAL. I. SIGNINI,
ROBERTA, orient. II. DE CAMPOS, JOSÉ DANIEL RIBEIRO,
co-orient. III. Título.

FERNANDO CARLOS GONÇALVES MURGA

**POTENCIALIDADES DE ADSORÇÃO DE CORANTES BÁSICOS EM MATERIAL
CERÂMICO ISOLANTE**

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação *Stricto sensu* em Ciências
Moleculares para obtenção do título de
Mestre em Ciências Moleculares.

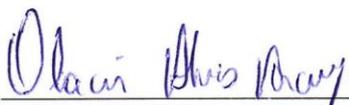
Aprovada em 19/02/2020 por:



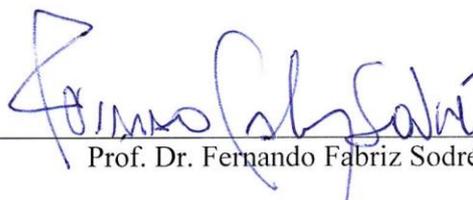
Profa. Dra. Roberta Signini (Orientadora/UEG)



Prof. Dr. José Daniel Ribeiro de Campos (Coorientador/UEG)



Prof. Dr. Olacir Alves Araújo (UEG)



Prof. Dr. Fernando Fabriz Sodré (UnB)

AGRADECIMENTOS

À DEUS, inteligência infinita, pela proteção, misericórdia e sabedoria dispensadas.

A meus pais, Carlos Gonçalves Murga (In memorian) e Edir de Souza Murga cujo amor, dedicação e conselhos permitiram-me concluir este empreendimento.

À minha esposa (Nelma Maria) e meus filhos (Agda e José Augusto) que souberam compreender as muitas ausências, os trabalhos exarcebados e as noites em claro.

Ao meu filho, Rafael Almeida Murga, meu companheiro, amigo e estímulo para prosseguir na caminhada e seguir adiante.

Aos meus irmãos, Felipe e Viviane Murga, que sempre acreditaram em mim.

À Dr^a Roberta Signini, minha orientadora, que me acolheu, partilhou experiências e proporcionou um aprendizado mútuo sobre pesquisa, valores, família e DEUS.

Ao Dr. José Daniel, meu coorientador, cuja competência e amizade, orientação e companheirismo, encorajaram-me nos momentos de incerteza da pesquisa.

Ao Dr. Renato Rosseto, professor de Química Inorgânica Avançada, pelo incentivo, ensinamentos, amizade e disponibilidade.

À Dr^a Luciana Machado e Dr^a Luciana Ribeiro, pelos ensinamentos e formação.

À Dr^a Viviane Bonifácio, pelo carinho, incentivo e acolhimento.

Ao Dr. Luciano Ribeiro, coordenador do Mestrado em Ciências Moleculares.

Ao Sr. Fernando, técnico em Química, pela competência, tranquilidade e disponibilidade em compartilhar, ensinar e aprender.

Ao Msc. Cleiber Cintra, pela valiosa troca de conhecimentos e colaboração.

Aos amigos e companheiros de jornada na pesquisa: Isabele, karitá Karulina, Adriano, Daniel, Yara, Juliana, Elisa e Raíssa, que sempre me incentivaram.

À Sr^a Ediléia, pela eficiência e disposição.

À FAPEG, que fomentou a manutenção desta pesquisa através da bolsa fornecida.

RESUMO

A gestão ambiental eficaz permeia pelo monitoramento, tratamento, controle e descarte adequado dos resíduos gerados nas etapas de produção industrial. Neste trabalho, o fenômeno físico-químico da adsorção foi utilizado como polimento final em soluções de corantes. O adsorvente empregado foi o aluminossilicato presente no material cerâmico isolante descartado como resíduo sólido pelas Companhias Elétricas de Furnas e Enel Distribuição S.A., com composição química baseada em silicatos hidratados de alumínio e ferro. Este material foi utilizado para o estudo de suas potencialidades de adsorção em soluções dos corantes azul de metileno e cristal violeta, geralmente presentes em efluentes de indústrias têxteis, e quando descartados em corpos d'água afetam os parâmetros físico-químicos no ambiente. A caracterização do adsorvente foi realizada por meio de análise espectroscópica de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), de análise da composição química por fluorescência de Raios X (FRX), de análise de difração de Raios X (DRX), de técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), de determinação de área superficial específica (BET), técnica de análise termogravimétrica (TGA), e do ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}) (1-11). Posteriormente, os estudos de adsorção realizados foram: o efeito do pH (4-12) no sistema; o efeito da granulometria (80-150 mesh); da massa (200 – 1500 mg); do tempo de equilíbrio (cinética química - 0 a 720 minutos); da afinidade entre o adsorvente e o adsorvato (isotermas - 0 a 600 minutos); das temperaturas de 298, 308 e 318 K. Os gráficos das isotermas de adsorção foram construídas conforme os modelos matemáticos de Langmüir, Freundlich, Temkin e Dubini-Radushevich. Os parâmetros termodinâmicos foram determinados nas temperaturas 298, 308, 318 K. O valor de pH_{PCZ} foi de $3,71 \pm 0,03$ para o aluminossilicato. As condições mais ajustadas à adsorção do corante azul de metileno e violeta cristal foram: pH 8,0 - massa de adsorvente em torno de 1100 mg na concentração do corante de 10 mg L^{-1} - granulometria fina ($115 \text{ mesh} \leq D1 < 150 \text{ mesh}$) - tempo de equilíbrio de 480 a 720 minutos. Os dados experimentais do sistema ajustaram-se melhor ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem, e as isotermas de Langmüir e Freundlich nas temperaturas de 298 e 308 K; e Langmüir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich na temperatura de 318 K, sugerindo a ocorrência de adsorção em superfície heterogênea de natureza favorável e predominantemente física. O estudo da temperatura indicou que o processo de adsorção não é espontâneo; e, os valores da energia de Gibbs (ΔG°) sugerem fisissorção. O melhor índice na remoção de corantes ocorreu em 298K, sugerindo que o adsorvente possui maior capacidade de remoção à temperatura ambiente, em média 51% de remoção. Os resultados obtidos neste trabalho sugerem que o material pode ser utilizado no tratamento e polimento final de soluções de corantes com baixas concentrações em efluentes, considerando sua grande disponibilidade, excelente estabilidade, boa eficiência, baixo custo, utilização em temperatura ambiente e aplicação planejada do sistema na gestão ambiental.

Palavras-chave: gestão ambiental, adsorção, caracterização, estudos de adsorção, polimento final.

ABSTRACT

Effective environmental management permeates the monitoring, treatment, control and proper disposal of waste generated in the stages of industrial production. In this work, the physicochemical phenomenon of adsorption was used as final polish in dye solutions. The adsorbent used was the aluminosilicate present in the insulating ceramic material discarded as solid residue by the Electrical Companies of Furnas and Enel Distribuição S.A., with chemical composition based on hydrated silicates of aluminum and iron. This material was used to study its adsorption potentialities in dyes solutions of methylene blue and cristal violet, usually present in effluents from textile industries, and when discarded in water bodies affect the physicochemical parameters in the environment. The adsorbent's characterization was performed by Infrared spectroscopy analysis with Fourier transform (FTIR), Chemical composition analysis by X-ray fluorescence (FRX), X-ray diffraction analysis (XRD), Scanning electron microscopy (SEM), Multimolecular adsorption theory (BET), thermogravimetric Analysis Technique (TGA), and Point of zero charge determination (pH_{PCZ}) (1-11). In another step, pH's effect on the system was studied (4-12); granulometry's effect (80-150 mesh); the mass effect (200-1500mg); equilibrium time of chemical kinetics (0 to 720 minutes); the affinity between adsorbent and adsorbate (isothermics parameters - 0 to 600 minutes); thermodynamics parameters in different temperatures - 298, 308 and 318 K. The graphics of the adsorption isotherms were constructed according to the mathematical models of Langmüir, Freundlich, Temkin and Dubini-Radushevich. The thermodynamics parameters were determined to 298, 308, 318 K temperatures. The pH_{PCZ} 's value was 3.71 ± 0.03 for aluminosilicate. The most adjusted conditions for adsorption in dye solutions of methylene blue and cristal violet were: pH 8.0 - adsorbent's mass: 1,1 g - dye solutions concentration of 10 mg L^{-1} - fine granulometry ($115 \text{ mesh} \leq D1 < 150 \text{ mesh}$) - equilibrium time from 480 to 720 minutes. The experimental's data adjusted better to the kinetic model of pseudo-second order, and the isothermics of Langmüir and Freundlich in the 298 and 308 K temperatures; and Langmüir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich in the 318 K temperature, suggesting the occurrence of adsorption on a heterogeneous surface of a favorable and predominantly physical nature. The temperature study indicated that the adsorption process is not spontaneous; and Gibbs energy values (ΔG°) suggest physisorption. The best index in dye removal occurred in 298K, suggesting that adsorbent has greater removal capacity at room temperature, on average 51% of removal. The results obtained in this work suggest that the material can be used in the treatment and final polishing of dyes solutions with low concentrations in effluents, considering its great availability, excellent stability, good efficiency, low cost, use at room temperature and planned application of the system in environmental management.

Keywords: Environmental management, adsorption, characterization, Adsorption studies, final polishing.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIQUIM- Associação Brasileira da Indústria Química

ABQ - Associação Brasileira de Química

AM - azul de metileno

ALMS - aluminossilicato

BET – Brunauer Emmett Teller

CCET/ UEG - Campus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas da Universidade Estadual de Goiás

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente

D1 – granulometria fina

D2 – granulometria média

D3 - granulometria grossa

DBO - Demanda Bioquímica de Oxigênio

DQO - Demanda Química de Oxigênio

DRX - Difração de raios X

DTG - termogravimetria derivada (do inglês *derivative thermogravimetry*)

ENEL – Empresa Internacional de Energia Elétrica

FTIR – espectroscopia vibracional de absorção na região do Infravermelho com transformada de Fourier

FRX – Fluorescência de raios X

GST.E – Gerência de Serviços e Suporte Técnico de Furnas S.A.

LQV400 – lama vermelha tratada com peróxido de hidrogênio a 400° C

LQV500 - lama vermelha tratada com peróxido de hidrogênio a 500° C

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

pH_{pcz} - ponto de carga zero

RR198 - vermelho reativo 198

SA96 - sílica mista - 4% de SiO₂ e 96% de Al₂O₃

SBQ – Sociedade Brasileira de Química

SDS – auxiliar tensoativo aniônico

Si-PCH - heteroestruturas com pilares de sílica

SiZr-PCH - heteroestruturas com pilares de sílica-zircônia

SST – sólidos totais em suspensão

TGA – análise termogravimétrica

UV-Vis – espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e do visível

VC – violeta cristal

XPS – espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

LISTA DE SÍMBOLOS

Å - Ångstrom

C_0 - concentração inicial do adsorvato (mg L^{-1})

C_e ou C_{eq} - concentração residual do corante em solução após o contato (mg L^{-1})

$^{\circ}\text{C}$ - temperatura em graus Celsius

cm^3 – centímetros cúbicos

E - energia de adsorção

g - gramas

K - temperatura em graus Kelvin

kV – quilovolt

L - litros

m - massa do adsorvente (g)

M – concentração molar

mA – miliamper

mg - miligramas

mL - mililitros

mm – milímetros

m/m – relação massa por massa

m^2 – metros quadrados

nm - nanômetros

pH - índice de acidez e/ou basicidade

ppm – partes por milhão

q_e - concentração do corante adsorvido no sólido em mg g^{-1}

$q_{m\acute{a}x}$ - capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1})

q_t - quantidade de corante adsorvido (mg g^{-1})

R - constante universal dos gases ideais ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

R^2 - coeficiente de correlação

rpm – rotações por minuto

t - tempo de contato (minuto)

V - volume da solução (L)

V_0 - taxa de adsorção inicial ($\text{mg} / (\text{g}\cdot\text{min})^{-1}$)

ΔG° - energia de Gibbs

ΔH° - variação de entalpia

ΔS° - variação de entropia

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Representação química do corante básico azul de metileno. Fonte adaptada da Revista Química Nova , v.20, nº 3, p.268, 1997.	23
Figura 1.2. Representação química do corante básico cristal violeta. Fonte adaptada de Bentahar et al., 2017.	23
Figura 1.3. Esquema do fenômeno de adsorção. Fonte adaptada de NÓBREGA, 2001.	24
Figura 1.4. Esquema representativo da estrutura da unidade tetraédrica do silicato.	25
Figura 1.5. Esquema representativo da estrutura octaédrica do aluminato.	26
Figura 1.6. Esquema representativo da lâmina ou folheto do argilomineral.	27
Figura 1.7. Esquema representativo da ligação entre folhetos.	28
Figura 1.8. Esquema representativo da combinação das camadas.	28
Figura 1.9. Representação de uma estrutura tridimensional do aluminossilicato.	29
Figura 1.10. Tipos de isotermas de adsorção conforme Giles.	37
Figura 4.1 Espectros de infravermelho das amostras: a) ALMS, b) ALMS + AM e c) AM.	52
Figura 4.2 Espectros de infravermelho das amostras: a) ALMS, b) ALMS + VC.	53
Figura 4.2 Espectros de infravermelho das amostras: c) VC.	54
Figura 4.3. Ponto de Carga Zero – pH _{PCZ} do adsorvente.	56
Figura 4.4. Microscopia da amostra Aluminossilicato (ALMS).	58
Figura 4.5. Micrografia e espectro de EDS da amostra Aluminossilicato (ALMS).	58
Figura 4.6a. Difratoograma Padrão do Mineral Erionite – K.	60
Figura 4.6b. Difratoograma de Raios X do adsorvente.	60
Figura 4.6c/d. Difratoograma de Raios X do adsorvente com os corantes.	61

Figura 4.7. Curvas Termogravimétricas das amostras: (a) aluminossilicato (ALMS), (b) azul de metileno (AM), (c) cristal violeta (VC).	62
Figura 4.7. Curvas Termogravimétricas das amostras: (d) aluminossilicato com azul de metileno (ALMS + AM), (e) aluminossilicato com cristal violeta (ALMS + AM).	63
Figura 4.8a. Área Superficial Total (BET).	65
Figura 4.8b. Área Superficial Total de Poros.	65
Figura 4.8c. Adsorção/Dessorção – Isoterma Linear	66
Figura 4.9. Efeito da Granulometria no sistema.	68
Figura 4.10. Estudo do efeito do pH.	69
Figura 4.11. Estudo de massas / porcentagem de remoção.	71
Figura 4.12. Efeito do tempo de contato de contato do azul de metileno à 25° C, 35° C e 45° C.	73
Figura 4.13. Efeito do tempo de contato de contato do cristal violeta em aluminossilicato: (a) à 25 °C; (b) à 35 °C e (c) 45 °C.	74
Figura 4.14. Cinética de pseudo-segunda ordem para o processo de adsorção: (a) AM e (b) VC em diferentes temperaturas.	76
Figura 4.15. Gráfico de $\ln k$ em função de $1/T$ para os estudos de adsorção.	78
Figura 4.16. Representação Gráfica das Isotermas de adsorção em diferentes temperaturas: (a) azul de metileno e (b) cristal violeta.	80
Figura 4.17. Parâmetros termodinâmicos; (a) Azul de metileno em ALMS e (b) Cristal Violeta em ALMS.	87

LISTA DE QUADROS

- Quadro 1.** pH_{PCZ} de diferentes silicatos encontrados na literatura. 57
- Quadro 2.** Massa e porcentagem de remoção na adsorção de corantes básicos em silicas e derivados. 72

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1.	Principais valores de números dos espectros de ALMS antes e após a adsorção dos corantes básicos.	54
Tabela 4.2.	Resultados de óxidos em material cerâmico por FRX.	55
Tabela 4.3.	Coeficiente R^2 para os Modelos Cinéticos do Sistema.	75
Tabela 4.4.	Parâmetros físico-químicos do modelo de pseudo-segunda ordem.	77
Tabela 4.5.	Parâmetros físico-químicos do modelo de pseudo-primeira ordem da adsorção do azul de metileno e cristal violeta. (Apêndice I)	
Tabela 4.6.	Parâmetros físico-químicos do modelo de difusão intra-partícula da adsorção do azul de metileno e cristal violeta. (Apêndice I)	
Tabela 4.7.	Parâmetros Obtidos para as Isotermas Linearizadas de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin - Radushkevich para o sistema de adsorção do corante azul de metileno em aluminossilicato à 25 °C, 35 °C e 45 °C \pm 2.	81
Tabela 4.8.	Parâmetros Obtidos para as Isotermas Não-Linearizadas de Langmuir, Freundlich, para o sistema de adsorção do corante azul de metileno em aluminossilicato à 25 °C, 35 °C e 45 °C \pm 2.	81
Tabela 4.9.	Parâmetros Obtidos para as Isotermas Linearizadas de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich para o sistema de adsorção do corante cristal violeta em aluminossilicato à 25 °C, 35 °C e 45 °C \pm 2.	83
Tabela 4.10.	Parâmetros Obtidos para as Isotermas Não-Linearizadas de Langmuir, Freundlich, para o sistema de adsorção do corante cristal violeta em aluminossilicato à 25 °C, 35 °C e 45 °C \pm 2.	83
Tabela 4.11.	Porcentagem de remoção dos corantes em ALMS em diferentes temperaturas.	85
Tabela 4.12.	Parâmetros termodinâmicos na adsorção de azul de metileno e cristal violeta em aluminossilicato.	86

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	20
1. REFERENCIAL TEÓRICO	22
1.1 CORANTES	22
1.2 ADSORÇÃO	24
1.3. ALUMINOSILICATOS	25
1.4 APLICAÇÕES DA SÍLICA E DERIVADOS EM ADSORÇÃO DE CORANTE ...	29
1.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	33
1.5.1 MODELO DE LANGMÜIR	33
1.5.2 MODELO DE FREUNDLICH	34
1.5.3 MODELO DE TEMKIN	35
1.5.4 MODELO DE DUBININ-RADUSHKEVICH	36
1.5.5 MODELO DE ISOTERMAS DE GILES	37
1.6. CINÉTICA QUÍMICA	39
1.6.1 MODELO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM	39
1.6.2 MODELO DE PSEUDO-SEGUNDA ORDEM	39
1.6.3 MODELO DE DIFUSÃO INTRA-PARTÍCULA	40
1.6.4 ENERGIA DE ATIVAÇÃO	40
2. OBJETIVOS	41
2.1 OBJETIVO GERAL	41
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	41
3 MATERIAIS E MÉTODOS	42
3.1 PREPARO E SELEÇÃO DO MATERIAL	42
3.2 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE	42
3.2.1 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	43
3.2.2 Espectrometria de Fluorescência de raios X (FRX)	43
3.2.3 Ponto de Carga Zero - pH_{PCZ}	44

3.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	44
3.2.5	Análise de Difração de Raios - X (DRX)	45
3.2.6	Análise Termogravimétrica (TGA)	45
3.2.7	Análise de Área Superficial (BET)	45
3.3	ESTUDOS DE ADSORÇÃO	47
3.3.1	Estudo da Granulometria no Processo de Adsorção	47
3.3.2	Efeito do efeito do pH no Sistema de Adsorção	48
3.3.3	Estudo do efeito da massa na Adsorção	48
3.3.4	Avaliação da Cinética de adsorção	48
3.3.5	Adsorção em equilíbrio: Isotermas de Adsorção	49
3.3.6	Isotermas de adsorção em diferentes temperaturas.....	50
3.3.7	Efeito da Temperatura: Parâmetros Termodinâmicos	50
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	52
4.1.1	Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho	52
4.1.2	Espectrometria de Fluorescência de raios X (FRX)	55
4.1.3	Obtenção do Ponto de Carga Zero - pH_{PCZ}	56
4.1.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	58
4.1.5	Análise de Difração de Raios - X (DRX).....	59
4.1.6	Análise Termogravimétrica (TGA)	62
4.1.7	Análise de Área Superficial Específica (BET)	65
4.2	ESTUDOS DE ADSORÇÃO	67
4.2.1	Efeito da Granulometria no Processo de Adsorção	67
4.2.2	Estudo do Efeito do pH no Sistema de Adsorção	69
4.2.3	Estudo do efeito da massa na adsorção	71
4.2.4	Efeito do tempo de contato: Tempo de equilíbrio e Cinética.....	72
4.2.5	Adsorção em equilíbrio: Isoterma de Adsorção	79

4.2.6 Efeito da Temperatura: Parâmetros Termodinâmicos	85
CONCLUSÃO	89
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91
APÊNDICES	103

INTRODUÇÃO

Empresas como Eletrobrás/Furnas e Enel Distribuição geram resíduos de matéria cerâmica de isoladores elétricos acumulados durante anos, resultante das manutenções e dos processos de modernização de equipamentos. O material possui características diferentes das cerâmicas tradicionais; e a utilização do resíduo como adsorvente teve por objetivos: avaliar, caracterizar e estudar suas potencialidades de adsorção em soluções aquosas diluídas com corantes conhecidos, utilizados nas indústrias têxteis.

Vários processos das indústrias utilizam corantes na confecção de seus produtos finais, destacando-se as indústrias têxteis, de alimentos, de plásticos, de papéis, de couros, cosméticas e farmacêuticas (KONICKI et al.; 2018). Entretanto, a indústria têxtil é uma das maiores responsáveis pelo consumo de corantes nas etapas de produção, necessitando controle e tratamento adequados dos seus efluentes, uma vez que estes possuem elevada quantidade de carga orgânica tóxica.

Muitas técnicas podem ser empregadas no controle, tratamento e polimento final dos efluentes industriais. Podem-se citar, a oxidação (WANG et al., 2013), a degradação fotocatalítica (KSHIRASAGAR et al., 2017; LIU et al., 2018; SALEH; GUPTA, 2012), e outros (BANAT et al., 2000; SRINIVASAN; VIRARAGHAVAN, 2010). Algumas desvantagens relacionadas ao emprego destas técnicas são o alto custo dos seus métodos e a pequena eficácia em soluções muito diluídas. Neste contexto, a adsorção apresenta um método de operação simples, mostrando-se efetiva e promissora na remoção e no polimento final de corantes em efluentes, quando estes estiverem em baixa concentração na solução (ALMEIDA et al., 2009).

A efetividade da remoção e polimento final de um efluente pelo fenômeno da adsorção está relacionada ao conjunto adsorvente, adsorvato e o meio nas soluções. (YANG et al.; 2018). O processo de adsorção pode empregar uma larga escala de adsorventes disponíveis para este fim, como carvão ativado, argilas, sílicas, dentre outros (ABBASI, 2016; HABIBI, 2017), podendo ser utilizados no processo novamente. Um estudo adequado dos adsorventes, suas propriedades e materiais com potencial de adsorção

proporcionam uma destinação nobre para os diferentes resíduos produzidos ao longo do tempo, minimizando seus efeitos toxicológicos no meio ambiente. (ESQUERDO et al., 2014; GOULART et al., 2002; SRINIVASAN; VIRARAGHAVAN, 2010; VARQUES et al., 2011).

1 REFERENCIAL TEÓRICO E REVISÃO DA LITERATURA

1.1 CORANTES

Utilizados desde os primórdios das civilizações, os registros históricos detectam a presença de corantes extraídos de vegetais, frutas, flores, insetos e moluscos em amostras de tecidos das tumbas no Egito (2500 a.C) (KANT, 2012). O primeiro corante orgânico sintético, a mauveína, foi descoberto em 1856 pelo químico Willian Henry Perkin. (LIMA et al., 2016)

Os corantes podem ser provenientes de diversos ramos industriais e estão presentes em grande parte das etapas dos processos químicos utilizados (SILVA, 2010). Alguns tipos de corantes podem causar irritações na pele e nos olhos, e aproximadamente 40% dos utilizados mundialmente contém agentes cancerígenos (KANT, 2012). Estima-se que 20% dos corantes têxteis produzidos são descartados na forma de efluentes em função da enorme perda que ocorre no processo de produção (ALMEIDA, 2006; CUNICO et al., 2009) tornando-se um grande problema para a sociedade moderna.

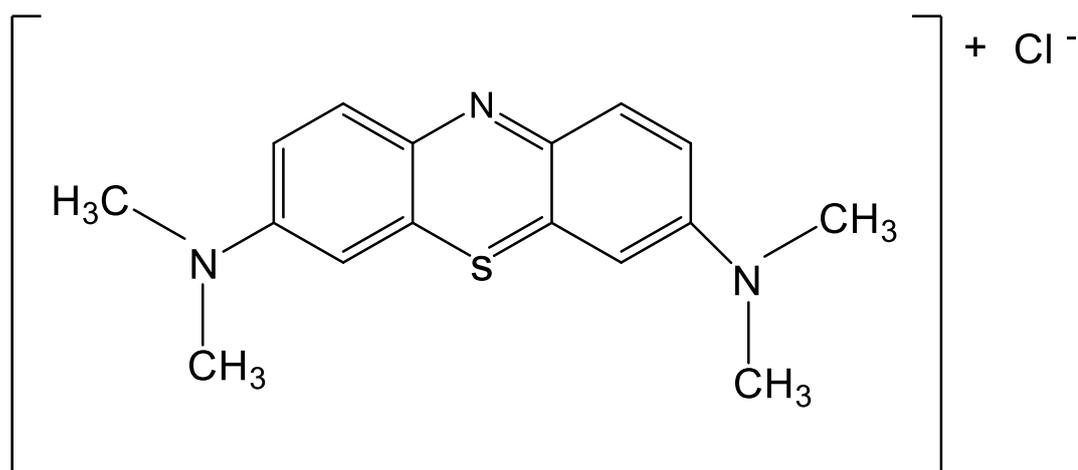
Legislações ambientais Internacionais, como a dos Estados Unidos da América e Europa, sobre a utilização, tratamento e o descarte de corantes em efluentes têxteis têm-se mostrado rígidas. O Brasil, por meio do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2005), estabelece, na Resolução nº 357 de 17 de março de 2005 critérios para o lançamento de corantes em corpos hídricos, não permitindo a sua presença.

A classificação dos corantes baseia-se na sua estrutura química (grupo cromóforo) ou no modo de fixação da molécula ao substrato (grupo auxocromo) (GUPTA; SUHAS, 2009). São classificados como: azo, antraquinona, trifenilmetano, heterocíclico e poliméricos os corantes baseados na estrutura química do grupo cromóforo (ABIQUIM, 2018), e como: reativos, diretos, azoicos, ácidos, básicos, dispersivos, de enxofre, pré-metalizados e branqueadores (GUPTA; SUHAS, 2009) em função do modo de fixação pelo substrato.

Corantes com estrutura básica como o azul de metileno (Figura 1.1), e o cristal violeta (Figura 1.2), de caráter hidrofílico e catiônico, possuem tendência

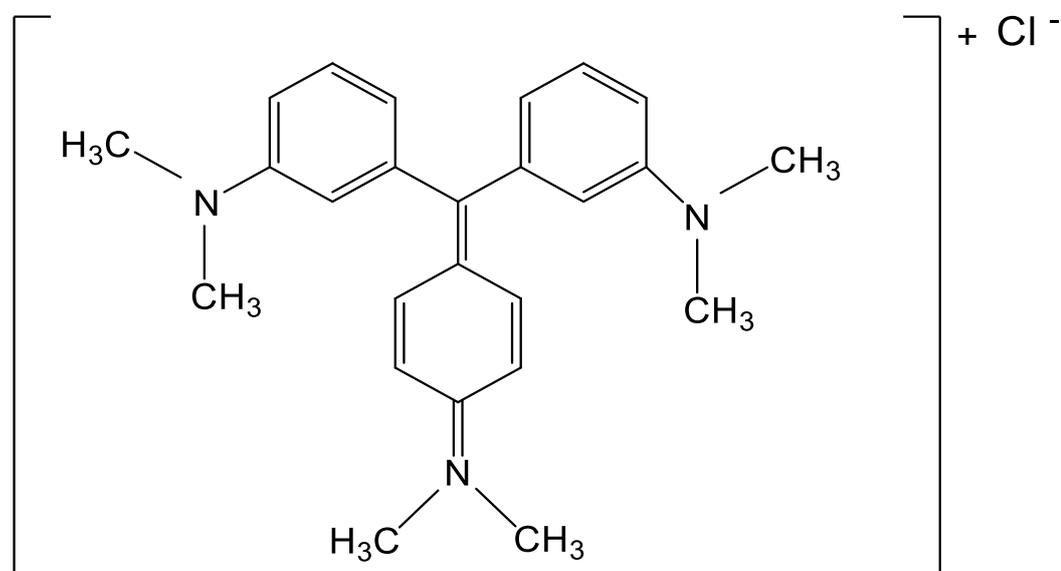
a interagir com substratos aniônicos (aluminossilicatos), devido à presença de agentes em solução que favorecem sua adsorção (ALMEIDA et al., 2009). São utilizados para tingimento de materiais acrílicos, fibras celulósicas, madeira, folhagens secas, gesso e materiais de artesanato. O emprego do fenômeno da adsorção, em efluentes industriais para a remoção destes corantes, apresenta resultados interessantes quando sua concentração é baixa, trabalhando-se com uma faixa de pH adequada. (ABBASSI et al., 2013).

Figura 1.1 – Representação da estrutura química do corante azul de metileno.



Fonte: própria.

Figura 1.2 – Representação da estrutura química do corante cristal violeta



Fonte: própria.

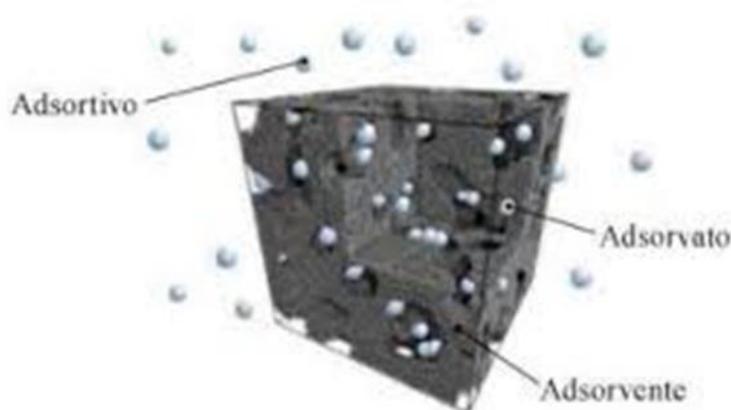
1.2 ADSORÇÃO

A sorção é definida como um fenômeno físico-químico reversível no qual o componente em uma fase gasosa, líquida ou diluído nestas é transferido para a superfície do material em fase sólida, favorecendo a remoção da espécie química desejada (KAUSAR et al, 2018). Os componentes que se unem à superfície são chamados adsorvatos, e a fase sólida que retém o adsorvato é chamada adsorvente. A remoção das substâncias a partir desta superfície é chamada dessorção (NÓBREGA, 2001).

A Figura 1.3 representa um modelo ilustrativo do fenômeno da adsorção, na qual o corante está representado pelas esferas maiores de cor acinzentada que se aderem ao adsorvente, representado pela parte escura. A difusão destes componentes de uma fase para a outra tem como força motriz a diferença de concentrações entre o seio do fluido e a superfície do adsorvente, acontecendo uma transferência de massa para o leito fixo do adsorvente por onde passa a fase fluída do sistema (NÓBREGA, 2001).

A concentração do adsorvato na superfície do adsorvente tem relação direta com o tamanho desta. Assim, quanto maior a superfície do adsorvente, maior será a eficiência da adsorção. Os compostos permanecem adsorvidos na superfície do adsorvente pela ação de diversas forças químicas como: ligações ou interações de hidrogênio e *Van der Waals* presentes no sistema. (BRUCH,1997)

Figura 1.3 - Esquema representativo do fenômeno de adsorção.



Fonte: Nóbrega, 2001

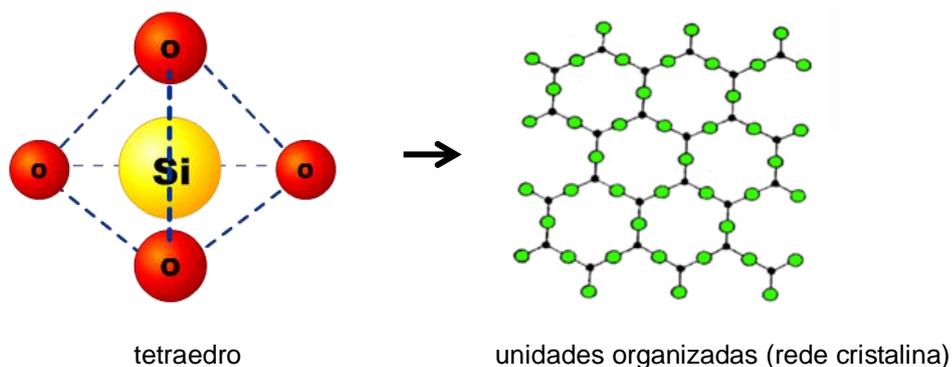
A adsorção pode empregar uma larga escala de adsorventes, e até mesmo fazer o uso em conjunto destes. Cita-se o carvão ativado (CUNICO et al., 2009), argilas (CHICHINAS et al., 2018; YANG et al., 2018), sílicas (LI et al., 2018; MAUCEC et al., 2017) e quitosana e derivados (ABBASI, 2016). Neste estudo, o resíduo utilizado na adsorção tem sua composição básica a cerâmica. Sua massa é constituída por caulim, argila, quartzo e feldspato potássico (SOUZA SANTOS, 1992); e recebe o nome genérico de cerâmica branca, devido às cores claras das massas cerâmicas utilizadas.

1.3 ALUMINOSSILICATOS

A matéria-prima constituinte dos aluminossilicatos é proveniente da argila natural e constituído por partículas cristalinas, extremamente pequenas, de um número restrito de minerais conhecidos por argilominerais. Quimicamente são compostos por silicatos hidratados de alumínio ($x.SiO_2/ y.Al_2O_3. Fe_2O_x. nH_2O$) e ferro, contendo certo teor de elementos alcalinos e alcalinos terrosos (K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) denominados aluminossilicatos (KAUSAR et al., 2018).

Os silicatos são formados pela ligação covalente entre átomos de silício e oxigênio com uma estrutura geométrica determinada pelo arranjo tridimensional dos átomos, e regras bem definidas pela natureza química e geométrica do seu arranjo espacial. Possuem estruturas tetraédricas tridimensionais simples ou mais complexas (Figura 1.4). Estas compartilham os 3 oxigênios basais de cada tetraedro, originando estruturas planares - camadas tetraédricas, em forma de rede hexagonal, ou outras estruturas em forma de redes organizadas ou semi-organizadas. (SAMPAIO, 2006)

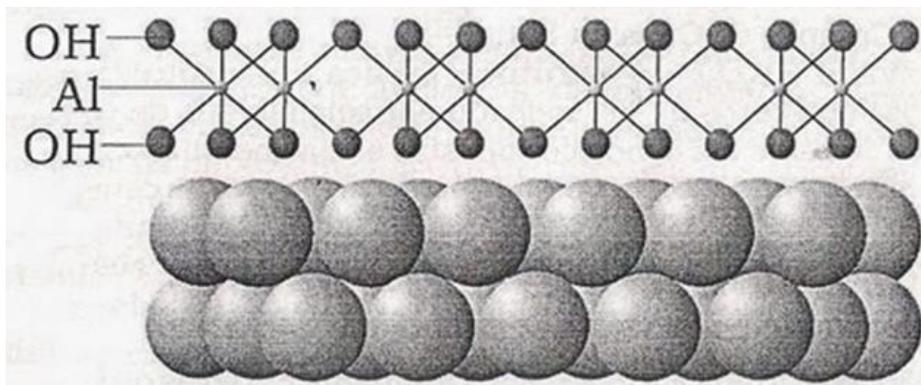
Figura 1.4 - Esquema representativo da estrutura da unidade tetraédrica do silicato e unidades organizadas em rede.



Fonte: Adaptada de <https://digitalfire.com/4sight/oxide/SiO2.html>

Os aluminatos são unidades octaédricas fundamentais, repetidas em 2 direções com um íon coordenador das ligações (Figura 1.5) ao meio (Al^{3+} , Fe^{3+} ou Mg^{2+}), constituindo um plano central, entre dois planos de oxigênios (O^{2-}) ou hidróxi (OH^-), ou seja, rodeado por 6 íons (SAMPAIO, 2006).

Figura 1.5 - Esquema representativo da estrutura octaédrica do aluminato.



Fonte: Adaptada de Sculze, 1989.

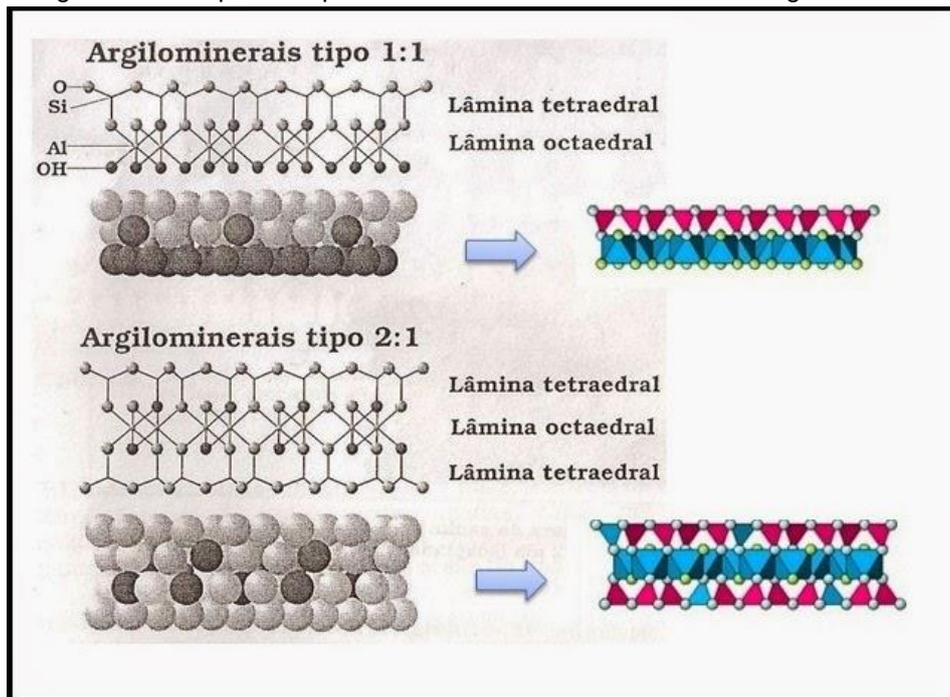
As unidades estruturais dos argilominerais são constituídas por tetraedros com um cátion central de silício rodeado por O^{2-} ou OH^- e octaedros com cátion central de alumínio, ferro ou magnésio, rodeado de OH^- ou O^{2-} . Sua expansão horizontal dá origem a uma camada tetraédrica de sílica (átomos de Si); e a camada octaédrica de alumina (átomos de Al, Mg ou Fe) sobrepostas no plano intermédio (SAMPAIO et al., 2006). A maioria dos minerais de argila apresentam substituições isomórficas (substituição dos cátions das unidades tetraédricas e/ou octaédricas, por outros de diâmetro aproximado) o que permite manter as dimensões, sem alteração da unidade estrutural; mas, uma carga menor. Estas substituições originam um excesso de cargas negativas (cargas intrínsecas ou permanentes), e podem ser (SAMPAIO et al., 2006):

- a) Si^{4+} pelo Al^{3+} nas camadas tetraédricas; e,
- b) Al^{3+} pelo Fe^{2+} ou Mg^{2+} nas camadas octaédricas.

Os cristais dos argilominerais resultam da sobreposição ou empilhamento de lâminas ou unidades estruturais. Sua dimensão é caracterizada e dependente da extensão lateral, das características das unidades estruturais; e, da espessura, fortemente condicionada à natureza das ligações entre estas unidades (SAMPAIO et al., 2006). O empilhamento pode constituir de dois tipos de camadas ou lâminas: a) uma camada 1:1 (Figura

1.6a) resultante da sobreposição de uma camada tetraédrica com uma camada octaédrica, e/ou uma camada 2:1 (Figura 1.6) que resulta da sobreposição de uma camada octaédrica com 2 camadas tetraédricas (SAMPAIO et al., 2006). Dentro de uma camada e entre camadas de cada lâmina ou folheto, existem ligações intralamelares, de natureza forte e covalente. Entre lâminas ou folhetos existem ligações intermoleculares (interlamelares) que podem ser de natureza eletrostática fraca ou forças de Van der Waals (SAMPAIO et al., 2006).

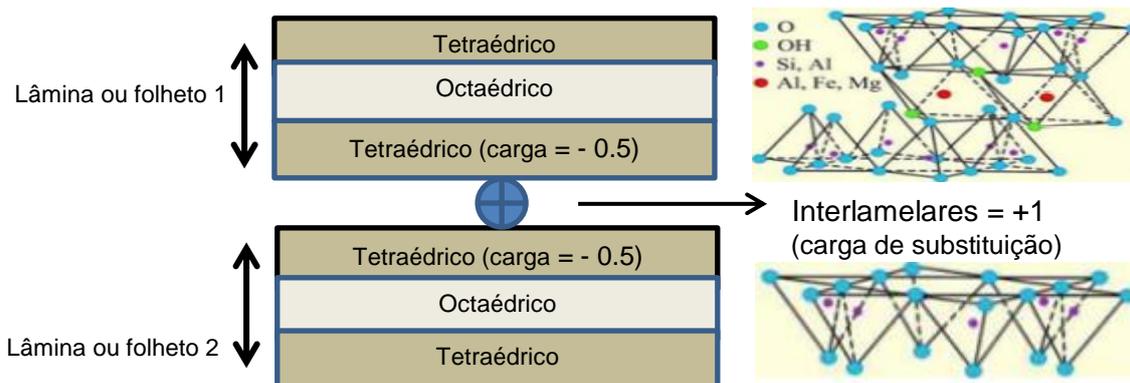
Figura 1.6 - Esquema representativo da lâmina ou folheto do argilomineral.



Fonte: Adaptada de mineralogiaequimicadosolo.blogspot.com

Assim, as características dos argilominerais são de materiais eletronegativos com uma estrutura eletrostaticamente desequilibrada. Estas características dependem: do excesso de cargas negativas que se tornam cargas intrínsecas ou permanentes, das ligações rompidas na borda interna dos cristais, e da quantidade das substituições isomórficas. Pois, cada substituição isomórfica faz aparecer na superfície da cavidade siloxada uma carga elétrica livre (Figura 1.7), fazendo com que cada dois folhetos fique fortemente unido por cations ($\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$; $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$) (SAMPAIO et al., 2006).

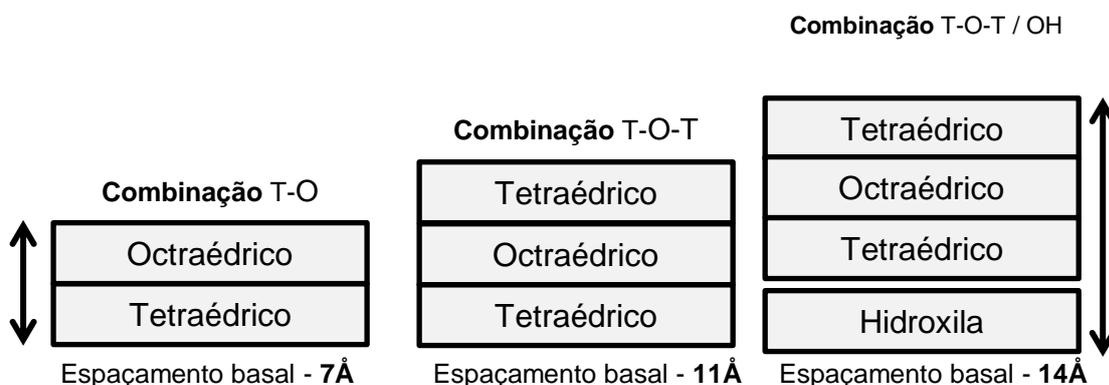
Figura 1.7 - Esquema representativo da ligação entre folhetos.



Fonte: Adaptada de Sampaio, 2006.

Alguns aspectos como a combinação das camadas tetraédricas (T) e octaédricas (O) / T-O ou T-O-T; tipo de ligações entre as lâminas (fortes ou fracas); e, diferente natureza dos cations de ligação (K^+ , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+}) resulta em diferentes valores de espaçamento basal (Figura 1.8) entre as bases de lâminas adjacentes (SAMPAIO et al., 2006).

Figura 1.8 - Esquema representativo da combinação das camadas.

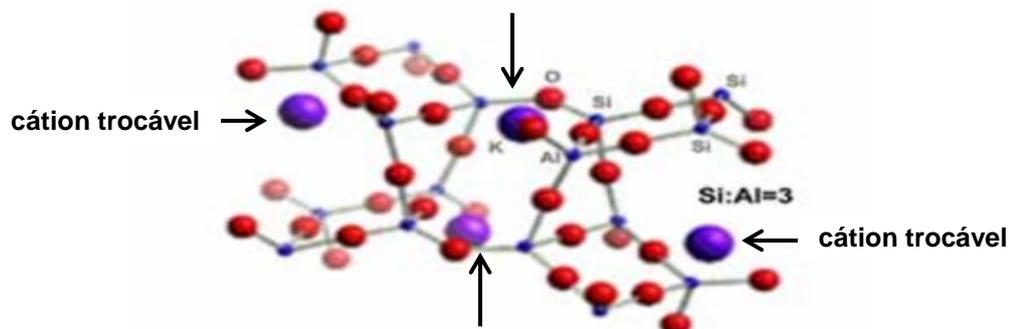


Fonte: Adaptada de SAMPAIO, 2006.

Os aluminossilicatos processados (material cerâmico isolante) são constituídos por uma fase vítrea e uma fase cristalina; ou, por um sistema misto de vidros e cristais de maneira predominantemente organizada. Apresentam-se como cristais únicos ou aglomerados de diversas formas e dimensões contendo metais (Figura 1.9), substituindo total ou parcialmente a fase vítrea (SOUZA SANTOS, 1992). Sua estrutura, o tipo de combinação das camadas (1:1 ou 2:1); e as substituições isomórficas ocorridas na camada octaédrica conferem uma maior ou menor área específica na superfície externa ou interna,

proporcionado propriedades de adsorção, capacidade de troca iônica e catálise inerentes ao tipo de material (GIANNETO, 2000).

Figura 1.9 – Representação de uma estrutura tridimensional do aluminossilicato.



Fonte: Adaptado de Geo polymer system; 2019.

1.4 APLICAÇÕES DA SÍLICA E DERIVADOS EM ADSORÇÃO DE CORANTES

Alguns processos envolvendo sistemas de adsorção são conhecidos desde a antiguidade. Os primeiros experimentos quantitativos foram realizados em 1773 e 1777 observando que o carvão calcinado e a argila eram capazes de reter determinadas quantidades de volumes de gases na sua estrutura (DABROWSKI, 2001).

Mahmoodi e Najafi (2012) sintetizaram partículas nano-híbridas de titânia / sílica e nano-híbridas titânia / sílica funcionalizada por amina. Suas habilidades de remoção de corante foram investigadas. O corante vermelho reativo 198 (RR198) e vermelho ácido 14 (AR14) foram utilizados como compostos modelo. A adsorção dos corantes estava em conformidade com a cinética de pseudo-segunda ordem, e os dados do experimento ajustado às isotermas de Langmuir e Freundlich. A capacidade máxima de adsorção dos corantes pela partícula de titânia/sílica foi de 0,027 mg g⁻¹ para vermelho reativo, e 0,232 mg g⁻¹ para vermelho ácido.

Souza, Antunes e Conceição (2013), investigaram a adsorção do corante Azul Reativo 19 na lama vermelha ativada. A lama vermelha foi tratada com peróxido de hidrogênio (LVQ), tratada e aquecida a 400°C (LVQ400); e, tratada e aquecida a 500°C (LVQ500). O pH ácido foi o mais favorável ao

processo, e a adsorção seguiu a cinética de pseudo-segunda ordem. A isoterma de Langmuir foi a mais adequada para descrever o fenômeno de remoção de corantes utilizando-se LVQ, LVQ400 e LVQ500, com capacidade máxima de adsorção de 384,62, 357,14 e 454,54 mg g⁻¹, respectivamente.

Dominguini e colaboradores (2014) estudaram a utilização de resíduos de materiais cerâmicos como agentes de adsorção do corante azul de metileno. Os resíduos cerâmicos foram separados em três granulometrias diferentes: fina (0,15 mm < D_{fina} < 0,30 mm), média (0,30 mm < D_{médio} < 1,18 mm) e grossa (1,18 mm < D_{grosso} < 2,00 mm). Realizaram-se testes de absorção de água e de absorvância para variados tipos de cerâmica e para as granulometrias mencionadas. Os resultados descreveram que o resíduo cerâmico, em uma granulometria fina (D_{fina}), adsorveu aproximadamente 76% do corante azul de metileno presente na amostra do ensaio. Parâmetros como a temperatura, composição química e estrutural do adsorvente indicaram que a absorção de água do material cerâmico não é o único fator que influencia na adsorção do corante.

Abidi e colaboradores (2015), avaliaram a adsorção dos corantes vermelho reativo 120 (RR120), laranja reativo 84 (RO84) e azul reativo 160 (RB 160) em argilas naturais (Fouchana e Tabarka) e argilas com tratamento químico. O aumento da quantidade de massa nas argilas naturais proporcionou um incremento na eficiência da adsorção. A argila Fouchana apresentou uma maior eficácia na remoção da mistura de corantes do que a argila Tabarka, com redução de 76% a 85% da coloração. O modelo de Langmuir foi o mais ajustado ao processo de adsorção, ocorrendo em monocamada nas superfícies das argilas Fouchana natural ou tratada. A faixa de pH que favoreceu o fenômeno da adsorção foi entre $9,8 \leq \text{pH} \leq 10,4$.

Wawrzkievicz e colaboradores (2015) investigaram a remoção de corantes laranja ácido 7 (AO7), preto reativo 5 (RB5) e azul direto 71 (DB71) em soluções aquosas e águas residuárias, utilizando-se de estrutura de sílica mista - óxido de alumina com 4% de SiO₂ e 96% de Al₂O₃ - denominada SA96. Estudos cinéticos revelaram que o aumento da concentração inicial dos corantes de 10 para 30 mg L⁻¹ aumentou a capacidade de sorção destes. O equilíbrio de adsorção foi atingido em 180 min para os corantes laranja ácido 7 e preto reativo 5; e, em 240 min para o azul direto 71. A adsorção dos corantes

na estrutura de sílica mista ajustou-se melhor ao mecanismo cinético de pseudo-segunda, e os dados experimentais ao modelo da isoterma de Langmuir. As capacidades de adsorção máxima em monocamada foram de 41,4 mg g⁻¹ e 47,1 mg g⁻¹ para os corantes AO7 e RB5, respectivamente; e, 49,2 mg g⁻¹ para o DB71. O efeito do uso do auxiliar surfactante aniônico (SDS) acoplado a estrutura promoveu uma redução na sorção do corante DB71 e o uso do auxiliar cloreto de sódio (NaCl) não influenciou na adsorção deste corante.

Martinez e colaboradores (2015), estudaram o comportamento de nanoesferas preparadas a partir de argila bentonítica com cátion orgânico hexadeciltrimetilamônio na remoção dos corantes alaranjado GR, preto GN e marron africano. Observaram que o substrato natural possui baixa capacidade de adsorver as moléculas dos corantes orgânicos, devido à competição de cargas entre os grupos funcionais do adsorvente/substrato (cargas negativas) e os grupos funcionais contidos nas estruturas moleculares dos corantes. O tratamento orgânico da amostra provocou uma alteração significativa do espaçamento entre as camadas de 1,41 nm para 2,03 nm, aumentando a capacidade de retenção dos azocorantes no substrato.

Aguiar e colaboradores (2016) avaliaram a adsorção de corantes reativos, Remazol violeta 5R (RV5R) e azul ácido 25 (AB25) em Heteroestruturas de Argila Porosa (PCHs), preparadas a partir de bentonita natural. Os modelos de Langmuir-Freundlich foram os mais ajustados aos dados experimentais no processo. A capacidade máxima de adsorção do corante azul ácido 25 (AB25) foi de 209,9 mg g⁻¹ para a estrutura de sílica, e de 265,9 mg.g⁻¹ para a estrutura de sílica-zircônia. A adsorção do corante Remazol violeta 5R (RV5R) foi de 127,07 mg g⁻¹ para a estrutura de sílica; e de 185,7 mg g⁻¹ para a sílica-zircônia.

Maucec e pesquisadores (2017) compararam a capacidade de remoção de corantes aniônicos em águas residuais das estruturas de sílica mesoporosa TiO₂ em comparação com as estruturas de ZnO suportados em sílica mesoporosa, em condições idênticas de temperatura e pH neutro. O corante aniônico azul reativo 19 (RB19) foi adsorvido em estruturas de ZnO/sílica a uma taxa maior do que em estruturas de TiO₂ suportadas por

sílica. A maior porcentagem de adsorção do azo corante azul reativo 19 foi de 50% do valor inicial.

Zhang e colaboradores (2017) prepararam uma estrutura com silicato de magnésio em micro/nanoescala sintetizada pelo método hidrotérmico, usando sílica mesoporosa (SBA-15) como fonte de silício. A estrutura apresentou-se como um composto misto de nanometais de alta densidade, boa cristalinidade, com superfície áspera e porosa. A área superficial e o volume de poros foram calculados pela técnica de BET, com valores de $411 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $0,45 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. A velocidade de adsorção foi rápida, com alta capacidade de sorção para o corante azul de metileno, com uma capacidade máxima de sorção de 353 mg.g^{-1} . O processo de adsorção ajustou-se melhor à cinética de pseudo-segunda ordem e ao modelo de isoterma de Langmuir.

Bentahar e Lacherai (2018) investigaram a remoção do corante catiônico azul de metileno (MB) em solução aquosa por argila natural da região de Agadir. Os parâmetros que influenciaram na adsorção foram estudados: o tempo de contato (20 - 120 min), a concentração do adsorvente ($0,4 - 4 \text{ g L}^{-1}$), a concentração inicial de corante ($100 - 900 \text{ mg.L}^{-1}$), a temperatura ($22 - 60 \text{ }^\circ\text{C}$) e o pH da solução (3 - 10). Os resultados demonstraram que a adsorção do azul de metileno é fortemente dependente da temperatura, da concentração inicial de corante e do pH da solução ($\text{pH} > 7$, básico). O estudo cinético indicou que a adsorção foi bem ajustada à cinética de pseudo-segunda ordem. O processo ajustou-se melhor ao modelo de isoterma de Langmuir, e a capacidade máxima de adsorção foi de $322,58 \text{ mg g}^{-1}$. O estudo termodinâmico indicou que o processo de adsorção é a fisissorção, espontâneo e endotérmico.

Chicinas e pesquisadores (2018) avaliaram a argila montmorilonítica bruta e tratada (argila organofílica - ON) como adsorvente para corantes catiônicos (azul de toluidina - TB e verde malaquita - MG) e aniônicos (vermelho Congo - CR). Os parâmetros experimentais demonstraram que a argila tem alto potencial de adsorção para corantes catiônicos TB e MG, respectivamente, 78% (33 mg.g^{-1}) e 93% (39 mg.g^{-1}); e baixo para o corante aniônico CR – 25% (9 mg.g^{-1}). O estudo cinético seguiu o modelo de pseudo-segunda ordem, e a isoterma de Freundlich foi a mais ajustada ao processo. Os valores encontrados no estudo termodinâmico indicaram que o processo é espontâneo e endotérmico.

1.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção permitem determinar a quantidade máxima de adsorvato que o material pode reter em sua superfície, e obter os parâmetros relacionados ao equilíbrio do processo no sistema de adsorção. A relação entre a quantidade do adsorvato retida no adsorvente por unidade de massa e a concentração do adsorvato em solução no equilíbrio, a uma determinada temperatura, proporciona averiguar a afinidade, o comportamento, as características e conformidades de preenchimento dos sítios de adsorção (GILES et al., 1974; SPOSITO, 2008).

A partir da análise das isotermas é possível determinar o valor de q_e (concentração do corante adsorvido no sólido em mg g^{-1}) a qual é dado pela equação 1.1:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_{eq}) V}{m} \quad (1.1)$$

Sendo C_0 a concentração inicial (mg g^{-1}); C_e a concentração após o contato (mg g^{-1}), V o volume da solução (L) e m a massa do adsorvente (g).

Os modelos matemáticos de isotermas de Langmuir (monocamadas) e Freundlich (multicamadas) são bastante utilizados durante a fase líquida de sistemas de adsorção. Entretanto, as isotermas de Temkin e Dubinin-Radushkevich (D-R) podem ser utilizadas, pois os seus respectivos coeficientes e parâmetros corroboram significativamente na análise dos dados.

1.5.1 Modelo de Langmuir

O modelo de isoterma de Langmuir, desenvolvido em 1916, para um mecanismo de adsorção física, baseia-se em uma teoria monomolecular de formação das moléculas sobre uma superfície, e pode ser representado pela equação 1.2 (BENTAHAR et al, 2017).

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot K_L \cdot C_{eq}}{1 + K_L \cdot C_{eq}} \quad (1.2)$$

Sendo q_e a concentração do corante adsorvido pelo adsorvente em mg g^{-1} , C_{eq} concentração final do corante em solução, $q_{m\acute{a}x}$ capacidade máxima de adsorção em mg g^{-1} e K_L (L mg^{-1}) é a constante de Langmuir. Sua equação pode ser linearizada, e obtida através da fórmula geral (1.3) mediante a

equação da reta obtida pelo gráfico C_{eq} / q_e (eixo y) em função de C_{eq} (eixo x) possibilitando determinar os valores de $q_{m\acute{a}x}$ e K_L (BENTAHAR et al, 2017; GHOSAL e GUPTA, 2017).

$$\frac{C_{eq}}{q_e} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x} \cdot K_L} + \frac{C_{eq}}{q_{m\acute{a}x}} \quad (1.3)$$

O parâmetro R_L é uma constante adimensional, denominado de parâmetro de equilíbrio, e define qual o grau de adsorção do sistema. Este parâmetro é uma das características essenciais da isoterma de Langmüir, definido pela equação 1.4.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (1.4)$$

Tem-se que C_0 indica a concentração inicial do corante / adsorvato em solução. Os valores do parâmetro R_L indicam se o processo foi favorável ou desfavorável. Assim, valores de R_L maiores que 1 (um) indicam que o processo isotérmico foi desfavorável; R_L igual a 1 (um) indicam que a isoterma é linear; valores de R_L maior que zero e menor que 1 (um) indicam que o processo foi favorável, e R_L igual a zero, o processo é irreversível (ONG et al., 2009).

1.5.2 Modelo de Freundlich

Este modelo de isoterma foi proposto em 1906 por Freundlich. Tem como fundamento a adsorção das moléculas do adsorvato em multicamadas na superfície do adsorvente (CHABOT et al., 2015; SAHA; ORVIG, 2010). Representada pela equação 1.5, os parâmetros obtidos pela construção da isoterma de adsorção, indicam a heterogeneidade da superfície do adsorvente ou a intensidade de adsorção do sistema (GUPTA; ALI; SAINI, 2007).

$$q_e = K_F \cdot C_{eq}^{1/n} \quad (1.5)$$

O parâmetro K_F é a constante de Freundlich para o sistema; q_e é a quantidade de corante adsorvido no estado de equilíbrio; e, C_{eq} é a concentração final da solução. O parâmetro empírico $1/n$ mede a intensidade de adsorção ou a heterogeneidade da superfície, variando de 0 a 1. Quanto

mais próximo de 0 (zero), maior será a heterogeneidade da superfície sólida (GUPTA; ALI; SAINI, 2007).

O parâmetro de Freundlich “n” indica o grau de não linearidade entre a concentração inicial, a concentração no equilíbrio, e a capacidade máxima de adsorção do sistema. Valores iguais a 1 (um) indicam que o processo de adsorção é linear; valores menores que 1 (um) indicam que o processo de adsorção é químico, e favorável para todo o intervalo de concentração estudada. Mas, valores maiores que 1 (um) indicam que o processo é físico; e favorável para uma faixa de concentração mais alta; porém, desfavorável para concentrações mais baixas (AL-DEGS et al., 2006; CRINI et al., 2007). Ao linearizar-se a equação 1.5, obtém-se os parâmetros K_F , n e $1/n$ mediante a inclinação da reta construída pelo gráfico de $\log q_e$ em função de $\log C_{eq}$ como descrito na equação 1.6, abaixo:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \cdot \log C_{eq} \quad (1.6)$$

1.5.3 Modelo de Temkin

Proposto em 1940, este modelo de isoterma baseia-se em avaliar as interações indiretas que ocorrem entre adsorvato e adsorvente. Na conclusão de seus estudos experimentais, Temkin propôs que a diminuição de calor de adsorção é linear em todas as moléculas da superfície do adsorvente (ALLEN et al., 2003; MCKAY et al., 2002). O modelo de isoterma de Temkin é representado pela equação 1.7:

$$q_e = B_T \cdot \ln K_T \cdot C_{eq} \quad (1.7)$$

O parâmetro B_T é expresso pela equação 1.8:

$$B_T = \frac{RT}{b} \quad (1.8)$$

Tem-se que B_T é a constante adimensional de Temkin relacionada ao calor de adsorção, e ao número total de sítios disponíveis; o parâmetro b é o calor de adsorção ($J \text{ mol}^{-1}$), e K_T é a constante de Temkin ($L \text{ g}^{-1}$) e R é constante universal dos gases ideais ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Ao linearizar-se a equação 1.7 obtém-se:

$$q_e = B_T \cdot \ln K_T + B_T \cdot C_{eq} \quad (1.9)$$

Construindo-se o gráfico da equação da reta do parâmetro q_e (eixo y) em função de $\ln C_{eq}$ (eixo x) é possível determinar os valores dos parâmetros K_T , B_T e b .

1.5.4 Modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R)

O modelo de isoterma de Dubinin-Radushkevich, proposto em 1955, tem sido usado para distinguir a natureza da adsorção em física ou química (DUBININ; ZAVERINA, 1955). Sua isoterma é representada pela seguinte equação:

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \cdot \varepsilon^2 \quad (1.10)$$

O parâmetro ε é expresso pela equação 1.11:

$$\varepsilon = RT \left(1 + \frac{1}{C_{eq}} \right) \quad (1.11)$$

O parâmetro $q_m = (q_{m\acute{a}x})$ equivale a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}), β é a constante relacionada a energia média de adsorção ($\text{mol}^2 \text{K J}^2$), ε é o potencial de Polanyi. O parâmetro R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$), e T é a temperatura em Kelvin. Construindo-se o gráfico da equação da reta de $\ln q_e$ em função de ε^2 é possível determinar os parâmetros q_m e β . Tendo o valor do β , a energia média de adsorção é possível ser calculada, mediante a equação 1.12:

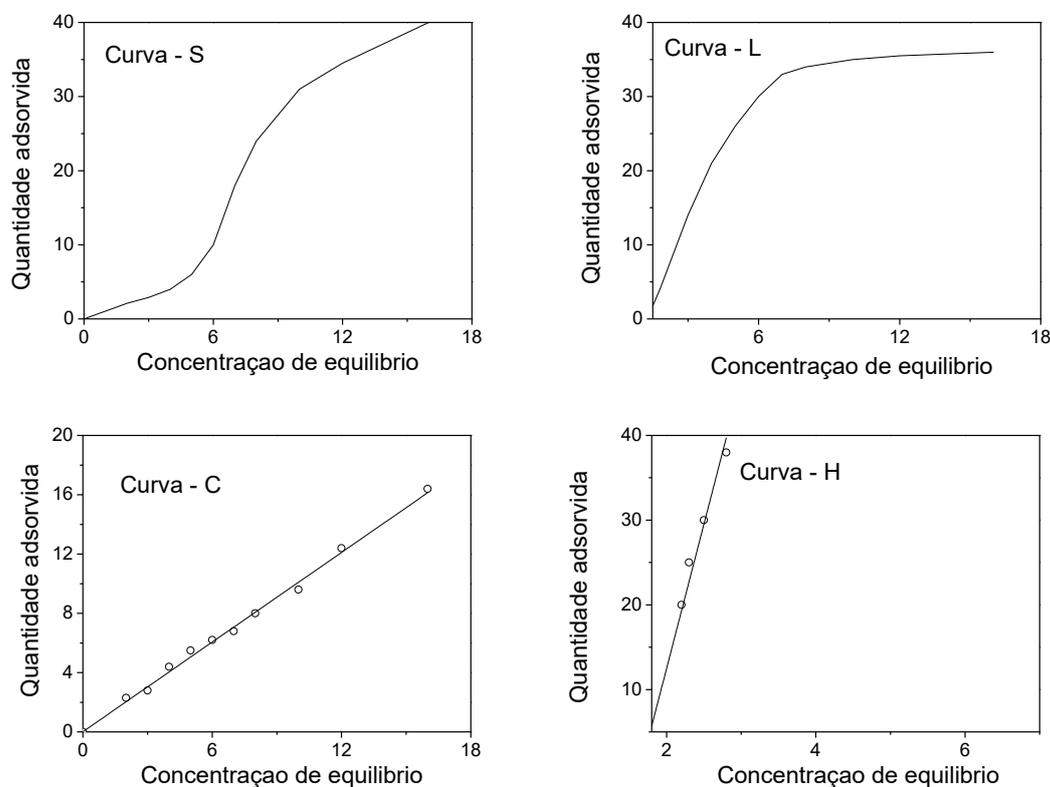
$$E = \frac{1}{(2\beta)^{1/2}} \quad (1.12)$$

A partir do valor de E , é possível determinar o tipo de adsorção ocorrida no sistema. Quando os valores de “ E ” estão entre 08 e 16 KJ mol^{-1} o processo é de natureza química ou de troca iônica; enquanto para valores de E menores que 08 KJ mol^{-1} o processo é de natureza física (SINGH; SHUKLA, 2017).

1.5.5 Modelo de Isotermas de Giles

A inclinação inicial foi um dos parâmetros adotados por Giles et al. (1974) para classificar as isotermas de adsorção em quatro tipos ou formas, denominadas: S,L,H e C - Figura 1.9.

Figura 1.10 - Tipos de isotermas de adsorção (Adaptado de Sposito, 2008)



A isoterma do tipo-S apresenta uma curvatura inicial voltada para cima, refletindo a afinidade inicial do adsorvato por moléculas do solvente ou pelos componentes dissolvidos na solução. A isoterma do tipo- L apresenta uma diminuição da inclinação à medida que a concentração de equilíbrio (C_{eq}) aumenta. Isto acontece, em razão da quantidade menor de sítios de adsorção disponíveis devido a progressiva cobertura da superfície do adsorvente. Uma curva de alta afinidade, obtida na isoterma do tipo-H, acontece quando o soluto (adsorvato) tem afinidade inicial extremamente elevada pelo sólido (adsorvente), indicando a existência de sítios adsorventes prioritários (também chamada de curva especial do tipo-L).

Um comportamento linear ou aparentemente linear é característico da isoterma do tipo-C; nesta, o processo de adsorção é caracterizado por uma partição constante do soluto entre a solução e o adsorvente. Esse

comportamento é característico quando novos sítios de adsorção se tornam disponíveis à medida que o soluto é adsorvido ou quando não existe predominância de algum sítio de adsorção em relação a outros (Giles et al., 1974; Sposito, 2008)

1.6 Cinética Química

O estudo da cinética química em um processo de adsorção permite estabelecer o tempo de contato ideal entre o adsorvente e o adsorvato (tempo de equilíbrio), construindo um modelo para o sistema. A relação entre o tempo de equilíbrio, a capacidade de sorção, a velocidade das reações e energia de ativação (E_a) sugere um modelo cinético (cinética do sistema). Este modelo representa a afinidade, as características e as limitações no compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato no processo de adsorção (NCINI et al., 2008).

Os modelos cinéticos proporcionam uma visão dos processos moleculares que acompanham as reações. As leis e constantes de velocidade são identidades da mudança química de uma propriedade no sistema. Associar a velocidade inicial de uma reação com a constante de velocidade e a concentração da solução sugere uma lei de velocidade própria (modelo) para cada sistema de adsorção.

1.6.1 Modelo de Pseudo-Primeira Ordem

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem possui sua velocidade proporcional à primeira potência da concentração da solução; descrita pelos parâmetros q_e (concentração do corante adsorvido pelo adsorvente), q_t (quantidade de corante adsorvido no equilíbrio), k_1 (constante de velocidade de primeira ordem) e t (tempo) no processo de adsorção (BENTAHAR et al, 2017), mediante a equação:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} \times t \quad (1.13)$$

1.6.2 Modelo de Pseudo-Segunda Ordem

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem possui sua velocidade proporcional à segunda potência da concentração da solução (ATKINS E JONES, 2001); e fundamenta-se na capacidade de sorção da fase sólida, indicando que a etapa limitante da velocidade é de natureza química,

envolvendo o compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e adsorvato (NCIBI et al, 2008). Este modelo é descrito pelos parâmetros q_e (concentração do corante adsorvido pelo adsorvente), q_t (quantidade de corante adsorvido no equilíbrio), k_2 (constante de velocidade de segunda ordem), V_0 (velocidade da reação de pseudo segunda ordem) e t (tempo) no processo de adsorção (BENTAHAR et al, 2017), mediante as equações:

$$\frac{1}{qt} = \frac{1}{V_0} + \frac{1}{q_e} \times t \quad (1.14)$$

$$V_0 = k_2 \times (q_e)^2 \quad (1.15)$$

1.6.3 Modelo de Difusão Intra-Partícula

O modelo cinético de difusão intra-partícula possui sua velocidade independente da concentração da solução descrita pelos parâmetros q_t (quantidade de corante adsorvido no equilíbrio), k_d (constante de velocidade de difusão), e t (tempo) no processo de adsorção (BENTAHAR et al, 2017), mediante a equação:

$$qt = k_d \times (t)^{1/2} \quad (1.16)$$

1.6.4 Energia de Ativação

A relação entre a temperatura e a velocidades das reações permite obter uma informação importante sobre a origem das constantes de velocidade. O efeito qualitativo (observado) e quantitativo (identificado) da temperatura em uma velocidade de reação pode ser expresso pela Energia de Ativação (E_a) do sistema (ATKINS E JONES, 2001), descrita pelos parâmetros k (constante de velocidade do modelo cinético), A (fator pré-exponencial), R (constante universal dos gases), e, T é a temperatura em Kelvin, definida pela equação empírica de Arrhenius (parâmetros de Arrhenius) abaixo:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (1.17)$$

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Estudar as potencialidades de adsorção do corante azul de metileno e do cristal violeta em resíduo de material cerâmico isolante.

2.2 Objetivos Específicos

- Testar diferentes granulometrias do adsorvente determinando a influência do tamanho das partículas no processo de adsorção;
- Caracterizar as amostras do resíduo do material cerâmico antes e após o processo de adsorção;
- Caracterizar as amostras do corante azul de metileno e cristal violeta antes dos processos de adsorção;
- Avaliar o efeito do pH (4-12) no sistema de adsorção;
- Estudar o aumento da massa do adsorvente no processo de adsorção até o ponto de equivalência;
- Conhecer o efeito da concentração dos corantes no sistema de adsorção, utilizando-se o método univariado;
- Calcular o tempo de contato ideal, obtendo-se o tempo de equilíbrio e o modelo cinético envolvido no processo de adsorção dos corantes azul de metileno e violeta cristal;
- Construir as isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubini-Radushevich; obtendo-se os parâmetros físico-químicos nas diferentes temperaturas, para verificar o comportamento do processo de adsorção;
- Avaliar o efeito das diferentes temperaturas nos processos de adsorção e determinar os parâmetros termodinâmicos de entalpia, entropia e energia de Gibbs.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Os parâmetros preliminares verificados para a caracterização de um adsorvente são a capacidade ou afinidade do adsorvente pelo soluto, avaliada através de estudos de equilíbrio (isotermas de adsorção), cinéticos e termodinâmicos. Neste trabalho, utilizou-se um resíduo de material cerâmico isolante proveniente de transformadores elétricos para a adsorção de corantes em solução aquosa. Foram realizados estudos de caracterização, estudos de pH, estudos de granulometria, estudos de massa, estudos cinéticos, termodinâmicos e de equilíbrio (isotermas de adsorção).

3.1 PREPARO E SELEÇÃO DO MATERIAL

O resíduo de porcelana, proveniente de material cerâmico isolante de transformadores da Enel Distribuição Goiás, foi limpo de resíduos visíveis, através de lixamento manual da camada de proteção externa. Foi quebrado em pedaços pequenos e triturado, manualmente, até o tamanho granulométrico adequado, sendo separado manualmente em peneiras de tamanhos variados; na granulometria entre 80 e 150 mesh. Após a trituração e separação, foi acondicionado em frascos de polietileno hermeticamente fechados, em diferentes granulometrias, em ambiente seco e limpo.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

O material cerâmico foi caracterizado por espectroscopia vibracional na região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise de composição química por fluorescência de raios X (FRX) e análise de difração de raios X (DRX) para verificar, respectivamente, os grupos funcionais presentes, sua composição e cristalinidade. O comportamento do material obtido foi avaliado. Sua morfologia foi avaliada através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Sua estabilidade térmica foi estudada por meio da análise termogravimétrica das amostras. Suas propriedades texturais foram determinadas, bem como as suas áreas superficiais específicas pelo método da teoria de adsorção multimolecular (BET).

3.2.1 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Para a identificação dos grupos funcionais presentes no aluminossilicato e nas amostras de aluminossilicato com corantes utilizaram-se de pequenas quantidades de amostras secas em estufa a vácuo, à temperatura de 100° C (373 K), por 24 h; e, posteriormente pulverizadas com KBr na proporção de 10/100 (massa/massa), amostra/KBr. Posteriormente, a mistura foi prensada em formato de pastilha, seca por 2 horas à temperatura de 100 °C, e realizada a análise no espectrômetro de absorção na região do infravermelho (marca Perkin-Elmer, modelo Spectrum Frontier FTIR/NIR da Perkin-Elmer Corp., Norwalk, CT) do Laboratório de Análise Instrumental do Campus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santillo/CCET da Universidade Estadual de Goiás - UEG. O espectro obtido apresentou o número de onda na região de 4000 a 400 cm^{-1} , e porcentagem de transmitância entre 20 e 80.

3.2.2 Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX)

A preparação da amostra de material cerâmico foi realizada em máquina de fusão da marca Claisse - modelo M4 – no laboratório da Gerência de Serviços e Suporte Tecnológico (GSTe) de FURNAS Centrais Elétricas S.A. Este método submete o material à temperaturas entre 900 °C e 1200 °C; e mediante um agente fundente adequado, passa a amostra para o estado líquido. Ao ser resfriada, a mistura amostra/agente fundente torna-se vítrea, formando a pérola de fusão. Esse processo é necessário para evitar interferências de granulometria e de cristalinidade da amostra no processo de fluorescência. A relação entre a quantidade de amostra utilizada na preparação por fusão e o material fundente Maxxiflux 1010 (Tetraborato de lítio 66,17%+ Metaborato de lítio 33,33%+ Brometo de lítio 0,5%) foi de 1:11 (m/m), utilizando-se de 0,8 g da amostra. A pérola de fusão foi submetida a fonte de excitação de raios X que promoveu transições eletrônicas nas camadas internas da eletrosfera dos átomos da amostra. A energia absorvida foi emitida, e posteriormente medida, dentro da região do visível, em forma de fótons com energia e comprimento de onda característico de cada elemento químico.

3.2.3 Determinação do pH do Ponto de Carga Zero - pH_{PCZ}

Para este estudo foi preparado uma suspensão de 20 mg do aluminossilicato (adsorvente), granulometria da partícula de 100-115 mesh, em 20 mL de solução aquosa de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Variou-se o pH da solução de 1 a 11, utilizando soluções de HCl ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) e NaOH ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$), sendo que o pH (pH inicial) foi medido com pHmetro digital Microprocessado PG1800, marca Gehaka. As amostras ficaram durante 24 horas em banho termostático, sob agitação de 100 rpm, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, após este tempo as soluções foram filtradas e o pH foi novamente medido (pH final). Para encontrar o pH_{PCZ} foi confeccionado um gráfico de pH final em função do pH inicial, sendo que o pH_{PCZ} corresponde à faixa na qual o pH final se mantém constante, independentemente do pH inicial, ou seja, a superfície comporta-se como um tampão. Os testes foram realizados em triplicata.

3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Pequenos grãos das amostras foram depositados em fita adesiva de carbono (material semiconductor) sobre porta amostras de latão, e recobertas com ouro como material condutor. Após a preparação, ajustes do cilindro e inserção do porta-amostras na câmara de vácuo, as amostras foram analisadas em Microscópio Eletrônico de Varredura de Alta Resolução (MEV), modelo Jeol JSM 7100F com tensão de aceleração de elétrons de 1kV no modo de detecção de elétrons secundários (SED). As análises composicionais foram realizadas pela técnica de espectroscopia por dispersão de energia (EDS), com um detector de raios-X Oxford Instruments X-MaxN 80 acoplado ao microscópio, utilizando-se uma tensão de aceleração de elétrons de 1 a 10 keV. As análises foram realizadas no Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico (CRTI) da Universidade Federal de Goiás – UFG, Campus Samambaia, Goiânia.

3.2.5 Difractometria de Raios X (DRX)

Foi realizada para avaliar a cristalinidade das amostras de aluminossilicato. As medidas de difração de raios-X foram realizadas em difratômetro da Oxford modelo 51-ADD0048 com tubo de cobre ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), no intervalo de ângulo (2θ) de 10° a 80° , empregando varredura contínua com velocidade de $0,05^\circ \text{ min}^{-1}$. A tensão utilizada foi de 40 kV, e a corrente de 30 mA. Os dados para a confecção dos difratogramas foram obtidos no laboratório de Análise Instrumental do Instituto de Química da UnB.

3.2.6 Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica do aluminossilicato, antes e após a adsorção, foi estudada. A análise termogravimétrica das amostras foi obtida por meio do aparelho P1TGA, marca Perkim Elmer, no laboratório de Análise Instrumental do Campus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santillo (CCET) da Universidade Estadual de Goiás-UEG. Para a análise foi empregado atmosfera dinâmica de N_2 à vazão de 20 mL min^{-1} . A rampa de aquecimento ocorreu a uma taxa de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, partindo de uma temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ até $900 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.2.7 Análise de Área Superficial Específica pelo Método BET

O método de BET, desenvolvido em 1938, é considerado um método de extensão à teoria de Langmuir, tendo como objetivo a medição de área superficial específica de um material e tamanho dos poros. As amostras foram desgaseificadas sob a atmosfera de vácuo e temperatura baixa, promovendo completa remoção de água e outros contaminantes adsorvidos. Aproximadamente, 1,0 g da amostra foi inserida em uma célula de vidro, de tamanho 9 mm, e um bastão de vidro foi inserido junto a amostra para reduzir o espaço vazio (morto) no interior da célula, sendo alocada em mantas de aquecimento e conectada à porta de vácuo do sistema para procedimento de desgaseificação. Após esta etapa, a célula foi movida para o módulo de análise, e submersa parcialmente em nitrogênio líquido para manter o resfriamento e promover as interações entre as moléculas do gás e da superfície do material. Quantidades conhecidas de pressão de nitrogênio (p_0)

foram aplicadas ao recipiente da amostra, de forma que diferentes pressões de vapor (p) foram alcançadas no equilíbrio do sistema. Alcançada a pressão de saturação, a adsorção física cessa, e (p_0) torna-se igual a pressão de saturação. A amostra foi removida da atmosfera de nitrogênio, e aquecida para que ocorra a dessorção e quantificação das moléculas de nitrogênio adsorvidas no material.

3.3 ESTUDOS DE ADSORÇÃO

Para a otimização dos sistemas utilizou-se o método univariado. Fixou-se um parâmetro por vez, e à medida que se obteve o melhor resultado de remoção do corante para aquele parâmetro, os demais foram variados e estudados. Assim, outro parâmetro foi submetido a variações sucessivas até o ajuste de todos os fatores do sistema, e obtenção do melhor índice percentual de remoção na adsorção. Os parâmetros estudados no processo de adsorção foram a granulometria, o pH da solução, a massa do adsorvente, a concentração do adsorvato, o tempo de equilíbrio do sistema, a afinidade do adsorvato pelo adsorvente e o comportamento do sistema em temperaturas distintas. Todas as análises de espectrofotometria de infravermelho e UV-Vis foram realizadas no Laboratório de Análise Instrumental (CAITec) do Campus de Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santillo/CCET da Universidade estadual de Goiás – UEG, em Anápolis.

3.3.1 Efeito da Granulometria no Processo de Adsorção

Os resíduos cerâmicos foram separados em quatro granulometrias: fina (115 mesh \leq D1 < 150 mesh), média (80 mesh < D2 < 115 mesh), grossa (60 mesh < D3 \leq 80 mesh) e composta (D1/D2/D3) (5/90/5 m/m/m). Os testes de absorvância do sistema de adsorção foram realizados para as granulometrias mencionadas, adicionando-se 100 mg de massa do adsorvente em 25 mL de solução de concentração 10 mg.L⁻¹ dos corantes azul de metileno (AM) e violeta cristal (VC), em pH 8,0 \pm 0,1, sob agitação magnética constante a 100 rpm em banho termostático, temperatura de 25° C \pm 2° C, durante 24 horas. Retirou-se alíquotas de 2mL das amostras, centrifugou-se por 3 a 5 minutos em centrífuga CENTRIBIO, com rotação de 2500/3000 rpm; após, retirou-se uma alíquota de 1 mL dos sobrenadantes para leitura e análise no espectrofotômetro de UV-Vis – Lambda 25 da Perkim Elmer.

3.3.2 Estudo do efeito do pH no Sistema de Adsorção

Avaliou-se o efeito do pH no processo de adsorção do corante azul de metileno e violeta cristal em aluminossilicato. Foram feitos os testes do branco, e posteriormente utilizados 100 mg do adsorvente, na granulometria de 115 mesh, em 25 mL de solução dos corantes de interesse, com concentração de 10 mg L^{-1} . Em seguida ajustou-se o pH das amostras nos pontos: 4,0 / 5,0 / 6,0 / 7,0 / 8,0 / 9,0 / 10,0 e 11,0 ($4,0 \leq \text{pH} \leq 11$), e levou-se ao banho termostático, sob agitação de 100 rpm, temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, por 24 horas. As soluções foram centrifugadas por 3 a 5 minutos, em 2500/3000 rpm, e uma alíquota de 2 mL dos sobrenadantes foi retirada para ser analisada no espectrofotômetro de UV-Vis – Lambda 25 da Perkim Elmer. Os comprimentos de ondas utilizados no espectrofotômetro de UV-Vis foram de 665,00 nm, para o corante azul de metileno; e, de 589 nm para o violeta cristal. O experimento foi realizado em triplicata.

3.3.3 Estudo do efeito da massa na adsorção

Para verificar o efeito da massa no processo de adsorção dos corantes foram utilizadas quantidades crescentes de adsorvente (200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100, 1250 e 1500 mg), em 25 mL da solução dos corantes de interesse com concentração de 10 mg. L^{-1} , e pH igual a $8,00 \pm 0,1$. Em seguida as amostras foram colocadas em banho termostático sob agitação de 100 rpm, por 24 horas, à temperatura de $25^\circ \text{C} \pm 2^\circ \text{C}$. Após este período, as amostras foram centrifugadas e retirou-se alíquotas de 2mL dos sobrenadantes para análise no espectrofotômetro de UV-Vis. Este experimento foi realizado em triplicata. Os comprimentos de ondas utilizados para as leituras e análises no espectrofotômetro foram de 665,00 nm (azul de metileno); e 589 nm (violeta cristal).

3.3.4 Avaliação da Cinética de adsorção

Para avaliar a cinética de equilíbrio foi preparada uma amostra para cada temperatura, com os mesmos parâmetros e condições, contendo 1,1 g do adsorvente em 50 mL de solução aquosa dos corantes azul de metileno, e violeta cristal, nas concentrações de 10 mg L^{-1} , e pH $8,0 \pm 0,1$. As suspensões foram mantidas sobre agitação magnética constante, às temperaturas de 25

°C, 35 °C e 45 °C ± 2 °C durante períodos pré determinados. O pH das soluções foi medido, ajustado e mantido na faixa ótima estabelecida (pH 8,0 ± 0,1) com solução de HCl a 0,1 mol.L⁻¹ e/ou solução de NaOH a 0,1 mol.L⁻¹, afim de manter o sistema em conformidade com as normas e parâmetros de descarte do CONAMA.

Para o estudo cinético uma alíquota de 2 mL de solução foi retirada do sistema de adsorção, em tempos pré determinados, e separada do adsorvente através de centrifugação, a 2500/3000 rpm, durante 3 a 5 minutos. Após centrifugação, uma pequena alíquota de 1 mL, do sobrenadante foi separada, rotulada e etiquetada, para análise no espectrofotômetro de UV-Vis. A solução restante foi devolvida ao sistema (adsorvente/adsorvato), adicionando-se 1 mL de água deionizada para serem mantidas as propriedades iniciais da solução (volume e pH). O quociente q_e (concentração do corante adsorvido no adsorvente em mg g⁻¹) foi calculado mediante a equação 1.13, e plotado em gráficos, no programa Origin C.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \quad (1.18)$$

3.3.5 Adsorção em equilíbrio: Isotermas de Adsorção

Para avaliar o processo de adsorção do sistema e construir as isotermas, os ensaios de laboratório foram realizados em pH 8,0. O sistema mostrou-se melhor ajustado á faixa de pH 8,0 sofrendo a menor influência dos adsorvatos, e do adsorvente em relação ao tempo de equilíbrio atingido. Os experimentos foram realizados em triplicata, retirando-se alíquotas de 50 mL de solução aquosa de azul de metileno e violeta cristal, em concentrações de 0,625 a 20 mg.L⁻¹ (0,625; 1,25; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5; 15,0; 20,0 ppm), e inseridas em frascos contendo 1,1 g (massa seca) do adsorvente. As amostras obtidas foram mantidas sob agitação em - banho térmico Dubnnof a 110 rpm, pelo tempo de equilíbrio determinado no item 3.3.4. Soluções de hidróxido de sódio 0,1 mol L⁻¹ e ácido clorídrico 0,1 mol L⁻¹ foram utilizadas para ajustar o pH das soluções em 8,0 ± 0,1. Ao final dos ensaios foram retiradas alíquotas de 2 mL dos sobrenadantes, as amostras foram centrifugadas durante 3 a 5

minutos, a 2500/3000 rpm, separando o adsorvente do adsorvato, para análise e leitura em espectrofotômetro de UV-Vis.

3.3.6 Isotermas de adsorção em diferentes temperaturas

Para a construção das isotermas o estudo desenvolveu-se nas temperaturas de 298 K, 308 K e 318 ± 2 K; em triplicata, amostras com alíquotas de 50 mL de solução aquosa de azul de metileno, e violeta cristal em concentrações de 0,625 a 20 mg.L⁻¹ nas diferentes temperaturas (0,625; 1,25; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5; 15,0; 20,0 mg.L⁻¹), inseridas em frascos com 1,1 g (massa seca) do adsorvente. O pH das amostras foi ajustado para $8,0 \pm 0,1$, e as soluções foram mantidas sob agitação em banho térmico a 110 rpm pelo tempo de equilíbrio determinado no item 3.3.4. Ao final do tempo de equilíbrio, retiraram-se alíquotas de 2 mL dos sobrenadantes, centrifugando-as durante 3 a 5 minutos, a 2500/3000 rpm, para separar o adsorvente dos adsorvatos, para análise e leitura em espectrofotômetro de UV-Vis.

3.3.7 Efeito da Temperatura: Parâmetros Termodinâmicos

O efeito da temperatura no processo de adsorção de corante foi realizado colocando-se 1,1 g do adsorvente (massa seca) em 50 mL de solução de 10 mg L⁻¹ dos corantes, em pH $8,00 \pm 0,1$. Estas suspensões foram mantidas sob agitação magnética constante a 110 rpm, pelo tempo de equilíbrio de 10 a 16 horas, nas temperaturas de 298, 308 e 318 ± 2 K. Após atingir o tempo de equilíbrio, as triplicatas de cada uma das amostras foram centrifugadas, separadas dos sobrenadantes, e estas foram analisadas no espectrofotômetro UV-Vis. O comprimento de onda utilizado no espectrofotômetro foi 665,00 nm para o azul de metileno, e 589 nm para o violeta cristal. O estudo da adsorção em várias temperaturas permite calcular os parâmetros termodinâmicos entalpia (ΔH°), entropia (ΔS°) e energia de Gibbs (ΔG°) (CHEN; BAI, 2013). Os parâmetros foram calculados mediante as equações 1.19, 1.20 e 1.21:

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (1.19)$$

$$K_d = \frac{(C_o - C_e)}{C_e} \times \frac{V}{M} \quad (1.20)$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H - T \cdot \Delta S^{\circ} \quad (1.21)$$

O parâmetro K_d é igual ao coeficiente de partição em ($\text{mL} \cdot \text{mg}^{-1}$), R a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T a temperatura absoluta em Kelvin (K), C_0 a concentração inicial, C_e a concentração no equilíbrio, V o volume em (L) e M a massa em (mg). A partir da equação linearizada da reta obtida pela construção do gráfico de $\ln K_d$ em função de $1/T$ calcula-se os valores de entalpia (ΔH°) e entropia (ΔS°). Tomou-se como coeficiente angular $\Delta H^{\circ} / R$, e o coeficiente linear $\Delta S^{\circ} / R$. A partir dos valores de entropia (ΔS°) e entalpia (ΔH°) utilizou-se a equação 1.5 para obter-se o valor da energia de Gibbs (ΔG°) (CHEN; BAI, 2013).

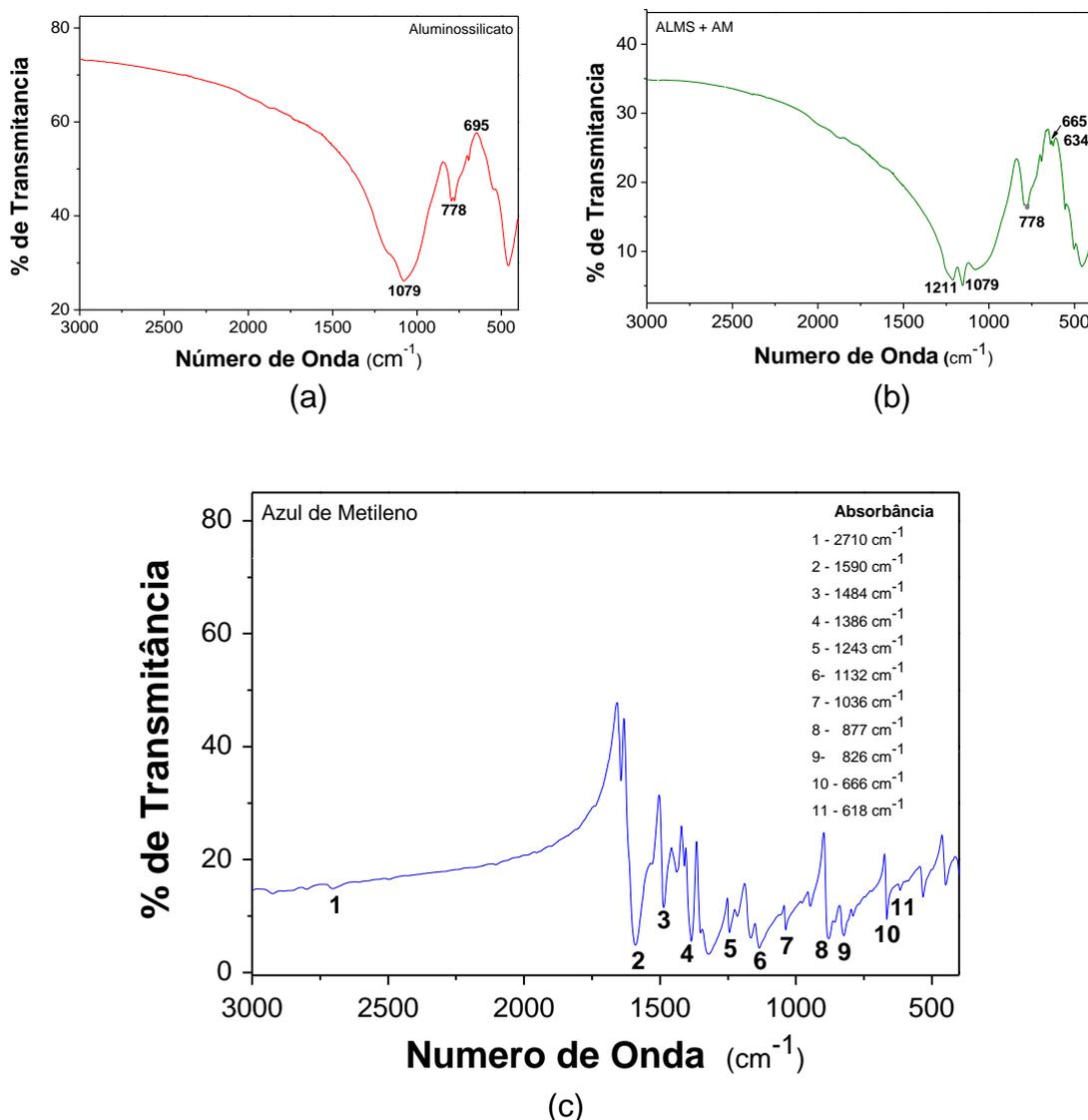
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO ALUMINOSILICATO

4.1.1 Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho

Foram obtidos os espectros no infravermelho do aluminossilicato (ALMS) antes e após os processos de adsorção. As principais bandas presentes nas amostras foram observadas e avaliadas as possíveis modificações ocorridas no ALMS. A Figura 4.1 mostra os espectros, separadamente, do aluminossilicato, aluminossilicato com azul de metileno e azul de metileno. A Figura 4.2 mostra os espectros, em separado, do aluminossilicato, aluminossilicato com o cristal violeta após a adsorção e do cristal violeta.

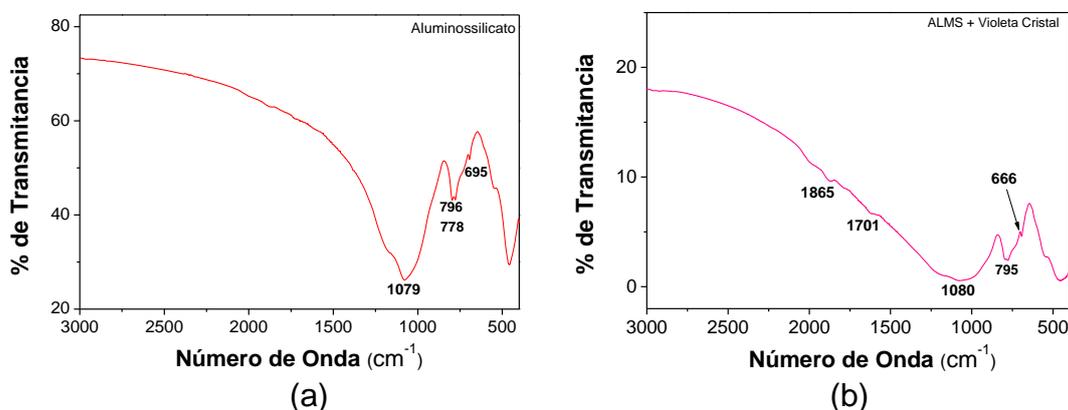
Figura 4.1 - Espectros de absorção na região do infravermelho: a) Aluminossilicato, b) ALMS + AM, c) Azul de Metileno.

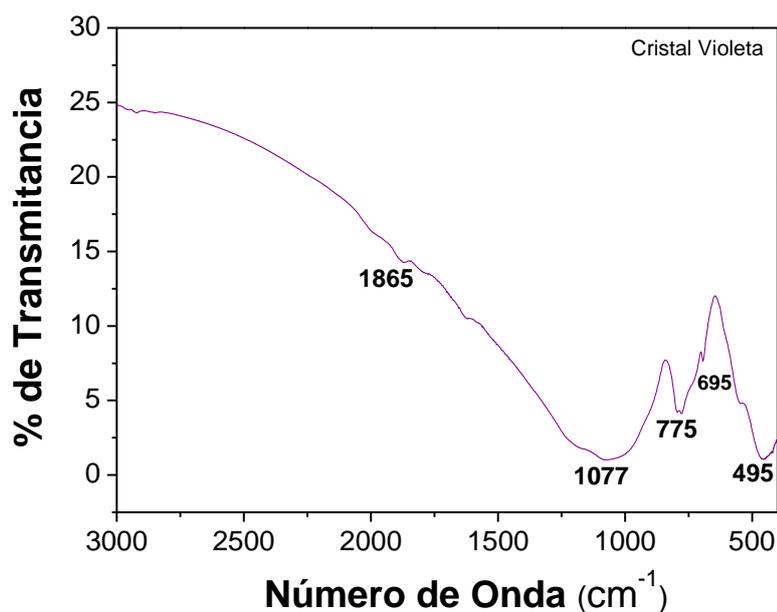


Observou-se uma similaridade nos espectros referentes ao ALMS e ALMS + AM (Figura 4.1a e 4.1b), sugerindo-se que a massa de corante retida no adsorvente é muito pequena; ocorrendo, predominantemente, na superfície do mesmo.

É observada uma banda estreita em torno de 1079 cm^{-1} no espectro do ALMS (Figura 4.1a), tornando-se alargada e média no espectro do ALMS + Azul de Metileno (Figura 4.1b), sugerindo um estiramento da ligação Si-O / Si-O-Si de grupos siloxanos ligados a silanóis vicinais (BENTAHAR et al., 2017; PAVIA et al., 2015). A banda média e alongada em 1211 cm^{-1} no espectro de ALMS + AM (Figura 4.1b) sugere um estiramento das ligações C-N típicas de aminas alifáticas e aromáticas, acentuada em razão da ressonância entre a dupla ligação do átomo de C e o átomo de N presente no anel aromático do corante. (PAVIA et al., 2015). As absorções em 778 cm^{-1} (Figuras 4.1a e 4.1b), banda estreita e forte nos espectros, sugerem ligações entre Si-O (BENTAHAR et al., 2017; PAVIA et al., 2015) com origem no adsorvente. A absorção em 639 cm^{-1} / 665 cm^{-1} (Figura 4.1b); e 666 cm^{-1} (Figura 4.1c), indicam bandas com sinal em dublete, fracas, sugerindo a presença de anéis aromáticos, grupo funcional em uma posição determinada, com origem no corante (PAVIA et al., 2015).

Figura 4.2 - Espectros de absorção na região do infravermelho: a) Aluminossilicato, b) ALMS + CV, c) Cristal Violeta.





(c)

Tabela 4.1 - Principais valores de números de onda dos espectros de ALMS antes e após a adsorção dos corantes básicos.

Grupo Funcional	ALMS	ALMS+AM / ALMS+VC
Si-O-Si	1079 cm ⁻¹	1075 / 1079 cm ⁻¹
C-N	Não há	1211 cm ⁻¹
Si-O	778 cm ⁻¹	778 / 777 e 795 cm ⁻¹
Aromático	Não há	639 / 665 cm ⁻¹ e 666 cm ⁻¹

Ao comparar os espectros do ALMS/ALMS + VC e ALMS + AM é observado que a absorção do grupo siloxano (Si-O-Si), em 1079 cm⁻¹, é atenuada em razão de ligações C-N de grupos que absorvem na região próxima, apresentando um pico de absorção alongado. Os números de onda das absorções referente às ligações dos grupos siloxanos estão presentes nos espectros antes e depois da adsorção. Os grupos funcionais que participam da adsorção (Tabela 4.1) são: C-N / Aromáticos (BENTAHAR et al, 2017; PAVIA et al., 2015), apresentando aspectos singulares nas bandas de absorção, de maneira pouca intensa, larga e muitas das vezes comportando-se como um ruído no espectro; sugerindo que uma massa muito pequena dos corantes está retida na superfície do adsorvente como indica os valores de capacidade máxima de adsorção (q_{max}) para o processo no estudo de isotermas.

4.1.2 Espectrometria de Fluorescência de raios X (FRX)

A Tabela 4.2 indica os resultados quantitativos da análise dos óxidos de elementos presentes no material adsorvente. Os principais compostos encontrados no aluminossilicato (ALMS) foram o dióxido de silício (SiO_2), e o óxido de alumínio (Al_2O_3), em quantidades de 72,3% e 17,15%, respectivamente, na razão de porcentagem em massa 4,21 (m:m). Os óxidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos (K_2O , Na_2O , MgO e CaO) apresentaram porcentagens de 4,2% / 1,2% / 1,16% e 0,9%, respectivamente. Isto presuppõe que a estrutura do material proporcione as trocas dos cátions K^+ e Na^+ , prioritariamente, como sugere a microscopia eletrônica de varredura do ALMS (Figura 4.4a). Óxidos de enxofre (SO_3) não foram encontrados na amostra. O óxido de ferro III (Fe_2O_3) apresentou a porcentagem de 1,3%. Houve uma perda de 1,5% da massa total no aquecimento (perda ao fogo).

O adsorvente apresentou uma relação $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ no valor de 4,2 (m:m); sugerindo que o mesmo possui características de um adsorvente ácido, funcionando como um ácido de Bronsted-Lowry. Cita-se, a zeólita Mordenita na razão Si/Al igual a 5 ou mais, sendo considerada ácida. Adsorventes ácidos são indicados para a remoção de corantes catiônicos como o azul de metileno e o cristal violeta. (GIANNETTO et al., 2000; BENTAHAR et al., 2017).

Tabela 4.2 - Resultados de óxidos em material cerâmico por FRX.

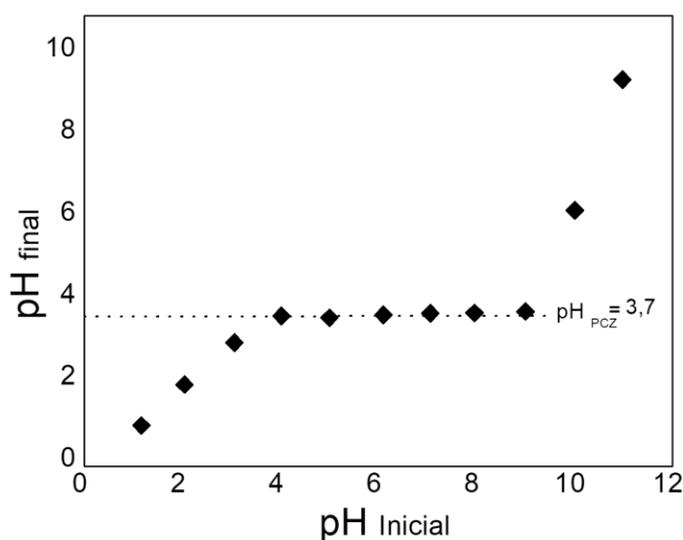
Componentes Químicos	Resultado (%)	Faixa de Calibração - FRX
Perda ao fogo	1,52	-----
Anidrido Sulfúrico (SO_3)	0,00	0 – 1,1
Óxido de Magnésio (MgO)	1,16	0 – 5,5
Dióxido de Silício (SiO_2)	72,28	0 – 99,8
Óxido de Ferro (Fe_2O_3)	1,26	0 – 29,0
Óxido de Alumínio (Al_2O_3)	17,15	0 – 20,6
Óxido de Cálcio (CaO)	0,86	0 – 64,5
Óxido de Titânio (TiO_2)	0,51	0 – 3,2
Óxido de Fósforo (P_2O_5)	0,05	0 – 2,1
Óxido de Manganês (Mn_2O_3)	0,02	0 – 0,2
Óxido de Cromo (Cr_2O_3)	0,01	0 – 0,7
Óxido de Sódio (Na_2O)	1,20	0 – 2,1
Óxido de Potássio (K_2O)	4,18	0 – 15,4
Fechamento $\Sigma =$	100,2	-----

4.1.3 Obtenção do pH do Ponto de Carga Zero - pH_{PCZ}

A estrutura química e a composição da superfície de um adsorvente estão ligadas, intrinsecamente, à sua capacidade de adsorção (YOUSSEF et al., 2004). O parâmetro de caracterização do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) indica o valor de pH no qual um sólido apresenta um equilíbrio das cargas positivas e negativas na sua superfície. Isto é, o número de cargas positivas é igual ao número de cargas negativas. Então, se o pH da solução for menor que o pH_{PCZ} do material, a superfície ficará carregada positivamente, e assim apresentará eficácia na adsorção de ânions. Por outro lado, se o pH da solução for maior que o pH_{PCZ} do material, a superfície deste ficará carregada negativamente (SILVA et al., 2010) e tenderá adsorver cátions.

Assim, a difusão dos componentes ocorrerá de maneira mais eficiente quando o pH da solução favorecer o contato e a transferência de massa do adsorvato (fase fluida) para a superfície do adsorvente (fase sólida) durante o processo de adsorção (KOSMULSKI, 2009; McCABE et al., 2001). A Figura 4.3 apresenta a relação entre o pH inicial e o pH final da solução, sendo o pH_{PCZ} calculado a partir da média aritmética dos pontos, em triplicata, que se apresentaram constantes para o pH final. O valor de pH_{PCZ} obtido neste trabalho foi de 3,7, sugerindo que acima deste pH se terá uma maior eficiência no processo de adsorção dos corantes básicos (corantes catiônicos), devido ao comportamento das cargas na superfície do adsorvente. No Quadro 1 é mostrado os valores de pH_{PCZ} para aluminossilicatos obtidos por outros pesquisadores, sendo observado que o valor obtido neste trabalho é semelhante aos da literatura (KOSMULSKI, 2009).

Figura 4.3 - Ponto de Carga Zero – pH_{PCZ} do Aluminossilicato.



O valor encontrado para o parâmetro do pH_{PCZ} do adsorvente foi de 3,70 \pm 0,03. No Quadro 1 é apresentado o pH_{PCZ} de diferentes silicatos encontrados na literatura.

Quadro 1 – pH_{PCZ} de diferentes silicatos encontrados na literatura.

MATERIAL	REFERÊNCIA	PCZ / IEP	PZC _{MIN}
Sílicas precipitadas / Alemanha	KOSMULSKI, 2009	4,1	4,1
SiO ₂ / Shokubai	KOSMULSKI, 2009	< 4,0	-
SiO ₂	KOSMULSKI, 2009	< 3,0	-
SiO ₂ , SBA-15	CARACA et al., 2009	4,2	4,0
kaolinita da Nigeria	UNUABONAH et al. , 2008	4,4	-
Bentonita de Almeria/ Espanha	JIMENEZ et al., 2008	< 4,0	-
ZSM-5 zeolita / Lanzhou	SHAL et al., 2009	3,6	3,2
H-MFI-90 / Sudão	CHUTIA et al., 2009	3,6	-
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ compostos aq.	JANUZ et al., 2007	4,6	4,0
Sílicas pirogênicas	KOSMULSKI, 2009	4,3	4,2
Aluminosilicato (ALMS)	Neste trabalho	3,7	-

4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e EDS

Por meio da análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e EDS observaram-se as características morfológicas das amostras, como: distribuição de composição, informação topográfica e textura. Na Figura 4.3 são mostradas as micrografias das amostras de aluminossilicato. Observa-se que as amostras de ALMS (Figura 4.4a) apresentam superfície rugosa, estriada e irregular.

Foi realizada a análise de EDS da amostra de aluminossilicato. O espectro de EDS da micrografia da amostra de ALMS (Figura 4.5) mostrou que o material apresenta os seguintes elementos químicos: oxigênio, silício, alumínio, ferro, cromo, cálcio, cobre, zinco, magnésio e potássio, não possuindo os elementos químicos enxofre e nitrogênio em sua composição química.

Figura 4.4 – Microscopia da Amostra de Aluminossilicato (ALMS).

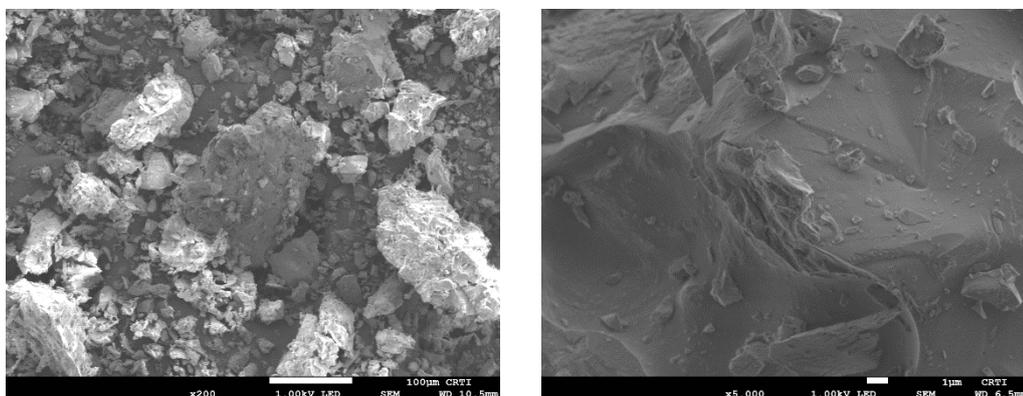
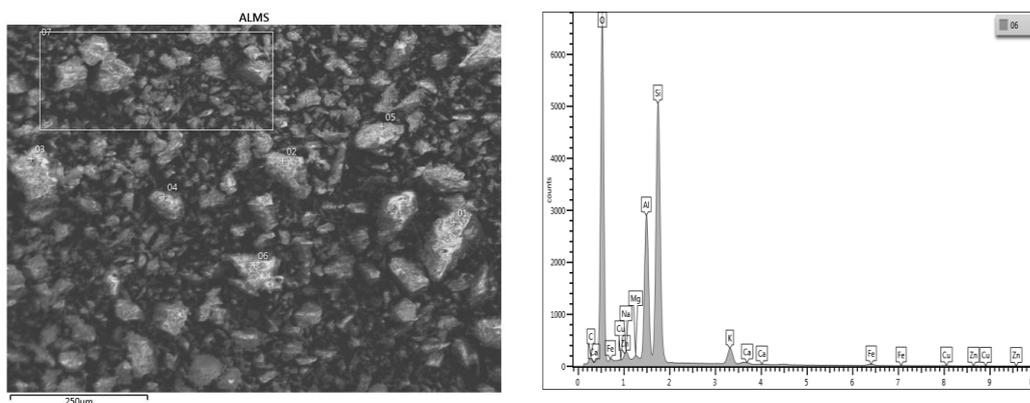


Figura 4.5. Micrografia e espectro de EDS da amostra Aluminossilicato (ALMS).



4.1.5 Análise de Difração de Raios - X (DRX)

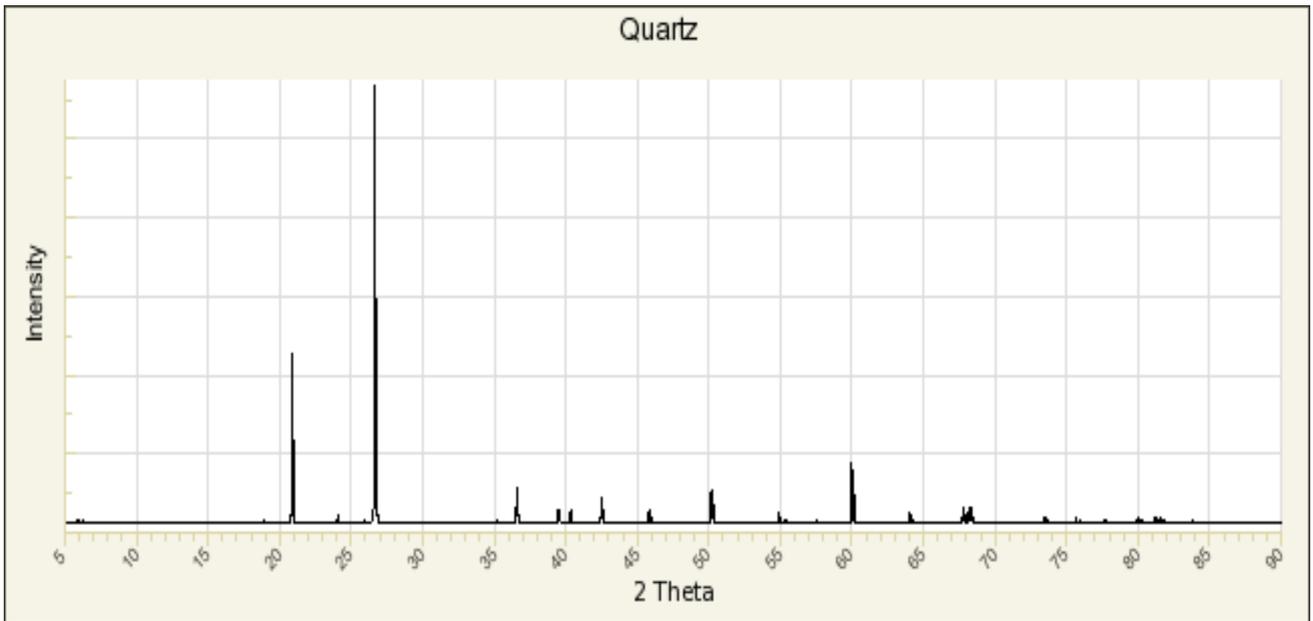
Este estudo teve como finalidade identificar a microestrutura cristalina das amostras; os componentes do material com arranjos atômicos repetitivos ao longo da estrutura, pois estes geram uma impressão digital única (BRADLEY et al., 2010). Esta técnica é utilizada para examinar sedimentos apropriados a serem usados como matérias-primas em industriais de cerâmica e cimento (IDRIS e EL-ZAHHAR, 2019). A análise em baixo ângulo; por sua vez, pode identificar simetrias estruturais e oferecer informações sobre os poros do material (ESPÍNDOLA et al., 2017).

Ao deparar-se com um padrão de DRX (impressão digital), três informações básicas devem ser analisadas e consideradas (BRADLEY et al., 2010): 1) a posição dos picos que irão indentificar picos característicos de um determinado material; 2) a intensidade dos picos que irão indicar a composição química e a localização dos átomos nas células unitárias; e, 3) a forma dos picos que irão indentificar a qualidade dos cristais.

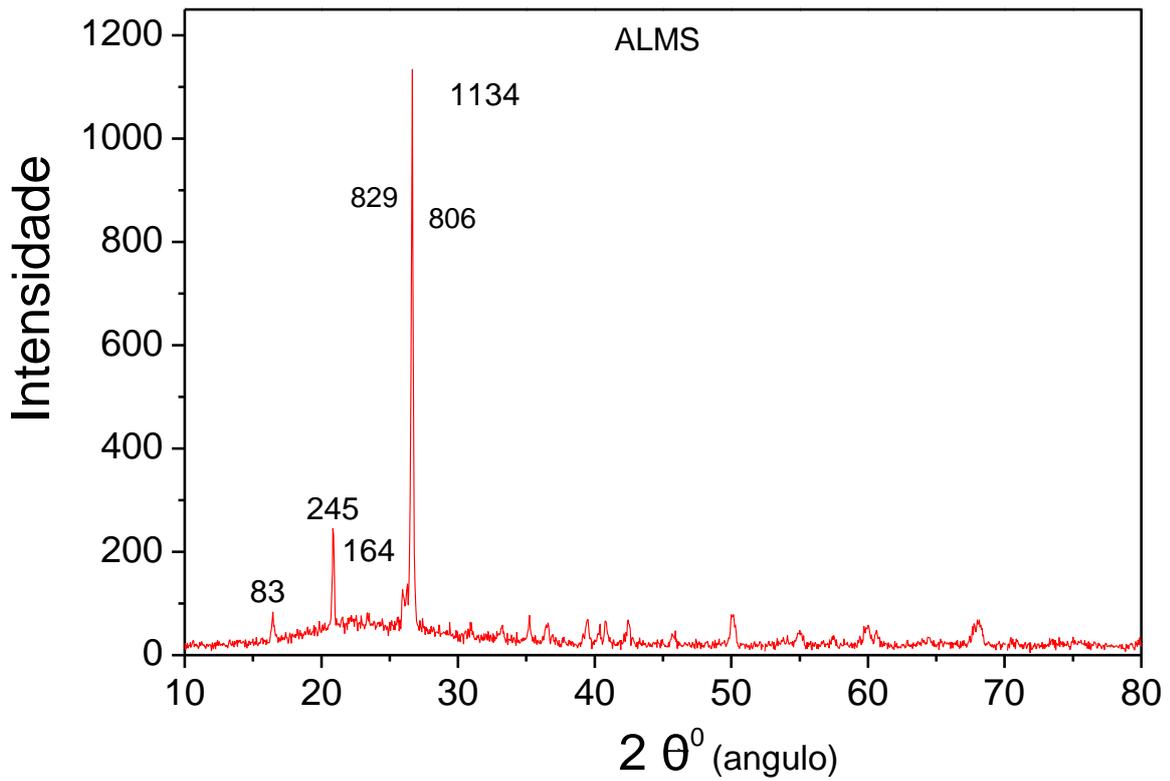
Na Figura 4.6 são apresentados os difratogramas das amostras do aluminossilicato, do padrão e do aluminossilicato com os corantes. Foi utilizado como padrão de comparação o mineral Quartzo mostrado na Figura 4.6a, e observam-se picos em $20,48^\circ$, $24,82^\circ$, $26,90^\circ$, $36,51^\circ$ e $60,20^\circ$. Esses picos são uma identidade do material, pertencentes à família do quartzo, com arranjo hexagonal de cristais organizados (IKUTA et al., 2007; MUSYAROFAN et al., 2019).

Ao comparar-se o difratograma do aluminossilicato sem corantes (Figura 4.6b) com a amostra do padrão o mineral Quartzo (Figura 4.6a) observa que o difratograma do ALMS apresenta picos na mesma região do padrão. O difratograma de ALMS possui picos em 2θ em $20,85^\circ$, $26,60^\circ$ e $26,65^\circ$, enquanto nota-se no padrão picos em $20,48^\circ$ e $26,90^\circ$. Os picos no difratograma do ALMS em $20,85^\circ$ (245) / $26,60^\circ$ (869) / $26,65^\circ$ (1134) sugerem a existência da fase cristalina de sílica (SiO_2) dentro do material aluminossilicato (BENTAHAR et al., 2017); tendo em vista que a presença de SiO_2 na composição química é alta (Análise de FRX) e a adsorção ocorreu, predominantemente, na superfície do material como sugere a análise de BET.

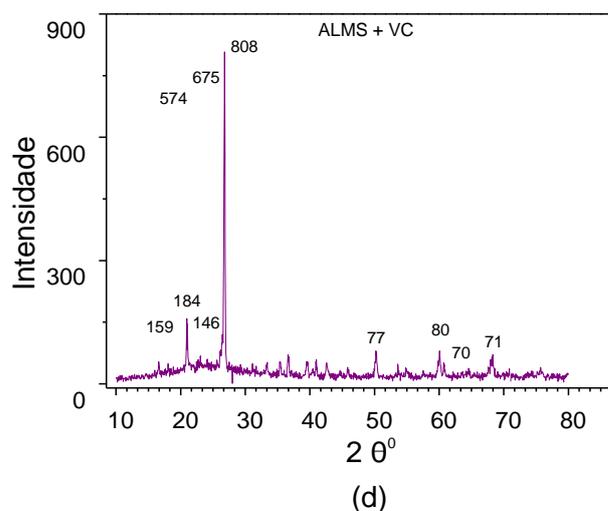
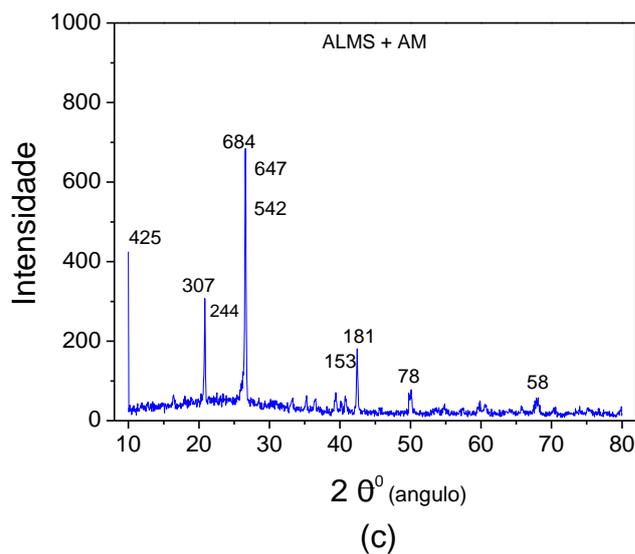
Figura 4.6 – Difratogramas das amostras: (a) Padrão de DRX do mineral Quartzo; (b) Aluminossilicato (ALMS); (c) Aluminossilicato + Azul de Metileno e (d) Aluminossilicato + Cristal Violeta.



(a)



(b)

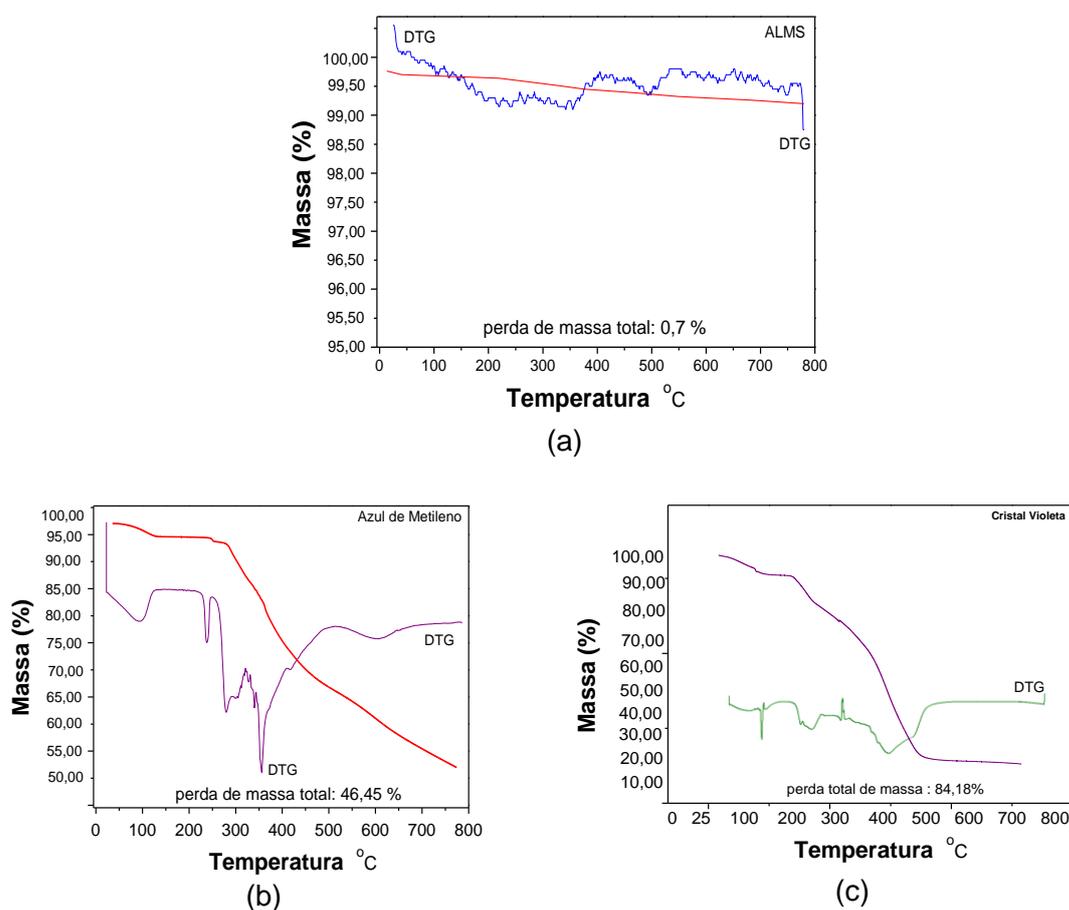


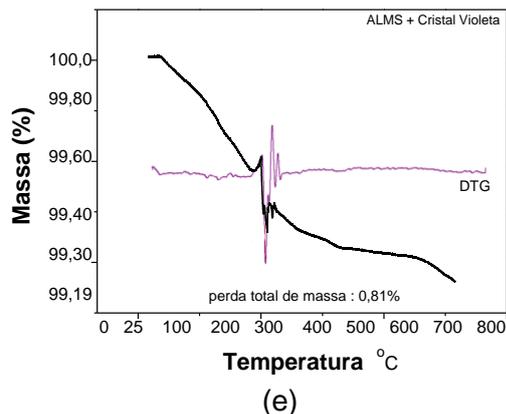
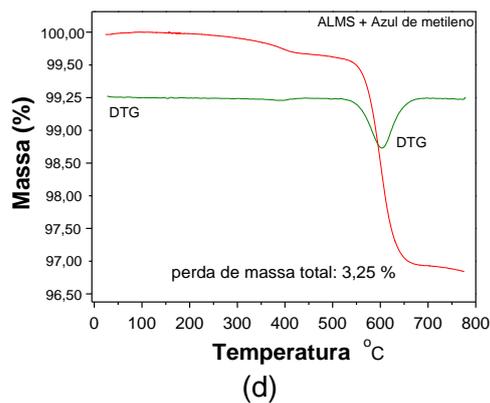
No difratograma do adsorvente com o corante azul de metileno (Figura 4.6c), existem picos significativos em: $20,90^\circ$; $26,60^\circ$; $26,65^\circ$ e $42,45^\circ$ com as respectivas intensidades: (425), (307), (684), (647) e (181), representando a identidade do material após a adsorção. Os picos de difração em $26,60^\circ$ e $26,65^\circ$ (Figuras 4.6c /4.6d) do ALMS com os corantes apresentam intensidades ligeiramente mais baixas sugerindo que uma massa muito pequena dos íons dos corantes foram trocados e retidos na superfície do adsorvente, induzindo uma menor energia de ativação na difusão dos íons silício (YANG et al., 2019). Os picos de difração em $(2\theta) = 20,90^\circ$ e $26,60^\circ$ (Figura 4.6c/4.6d) mais expressivos, indicam a presença de compostos como SiO_2 (cristalina) na composição do adsorvente (MUSYAROFAH et al., 2019).

4.1.6 Análise Termogravimétrica (TGA)

Esta técnica de análise instrumental permite medir a variação da massa da amostra em relação à temperatura e/ou tempo, e obter alguns parâmetros e propriedades do sistema, tais como: variação da massa em função da temperatura. Assim, ao conhecer a faixa de temperatura em que a amostra adquiriu uma composição química fixa, possibilitou-se compreender o andamento das reações de desidratação, oxidação e decomposição da amostra durante o processo. Ao analisarem-se as curvas termogravimétricas com suas respectivas derivadas, podem-se obter as faixas de perda de massas e os respectivos percentuais, e as inclinações obtidas em cada faixa da curva. Na Figura 4.7 são mostradas as curvas termogravimétricas do aluminossilicato (ALMS), dos corantes (azul de metileno e do cristal violeta) e do aluminossilicato após a adsorção dos corantes.

Figura 4.7 – Curvas termogravimétricas (a) Aluminossilicato (ALMS); (b) Azul de Metileno (AM); (c) Violeta Cristal (CV); (d) Aluminossilicato + Azul de Metileno (ALMS+AM) e (e) Aluminossilicato + Cristal Violeta (ALMS+CV).





Observou-se que as curvas termogravimétricas com as respectivas derivadas do aluminossilicato e dos corantes (Figuras 4.7a, b e c) apresentaram um comportamento térmico bastante distinto e características bem diferentes. A curva termogravimétrica do adsorvente (Figura 4.7a) não apresentou uma perda significativa de massa, indicando uma estabilidade térmica da estrutura, com uma possível fusão vítrea da amostra (500 °C), própria de materiais cristalinos e semicristalinos em atmosfera de nitrogênio (SEGOVIA; DUTRA, 2009).

A decomposição térmica observada na curva termogravimétrica do azul de metileno (Figura 4.7b) apresentou eventos térmicos em: 100 – 150 °C, 220 - 280 °C, 320 - 360 °C e 600 °C, com perda de massa total de 46,45%, e desenho semelhante à da amostra de cristal violeta (Figura 4.7c). O primeiro evento entre 100 – 150 °C, com 22,45 % de perda, sugere uma desidratação da amostra do corante azul de metileno (CHENG e HEIDARI, 2017). O segundo e terceiro eventos entre 220 - 360 °C e perda de 24 %, sugerem uma decomposição térmica da matéria orgânica (grupo fenil-dimetilamina de aminas aromáticas) presentes no corante (RAMLI et al., 2014), com posterior mineralização do material. A pequena decomposição térmica entre 600 – 650° C sugere uma perda de massa orgânica residual do azul de metileno.

Na Figura 4.7c, decomposição térmica do cristal violeta, foram observados 04 eventos em: 100 - 140 °C, 200 - 250 °C, 380 - 400 °C e 550 °C. A perda de massa total foi de 84,18%. O primeiro evento, com 15% de perda, sugere uma desidratação da amostra do corante cristal violeta (CHENG e HEIDARI, 2017), entre 100 – 140 °C. O segundo e terceiro eventos, entre 200 -

400 °C, sugerem uma decomposição térmica da matéria orgânica referente ao grupo fenil-dimetilamina de amins aromáticas presentes no corante (RAMLI et al., 2014), perda de 45% de massa, com posterior mineralização do material. A decomposição térmica em 550 °C ocorreu devido à perda de massa orgânica residual do cristal violeta, aproximadamente 24,18% do total.

Os eventos de decomposição térmica observados nas curvas termogravimétricas, após a adsorção dos corantes (Figuras 4.7d e 4.7e) não foram significativos. Estes eventos indicam uma estabilidade das amostras do adsorvente com os corantes, sugerindo que existe uma pequena quantidade de massa dos corantes retida no adsorvente. A curva termogravimétrica do ALMS com azul de metileno (Figura 4.7d) apresentou o evento mais expressivo em 550 – 630 °C (perda de 2,75% de massa), sugerindo uma decomposição térmica de matéria orgânica residual do corante. Eventos de desidratação sugerem a perda de água ligada aos grupos silanóis vicinais e água de adsorção na amostra (Figura 4.7d).

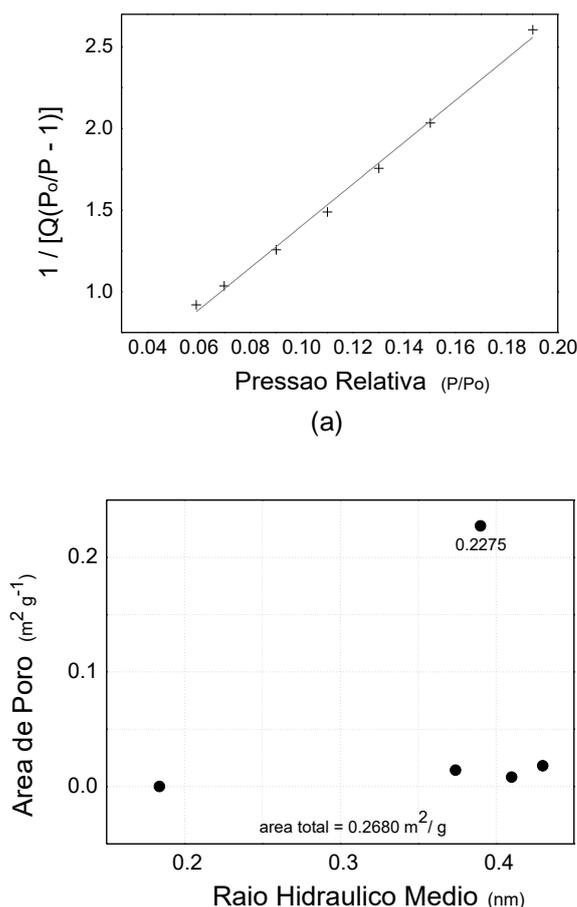
A curva termogravimétrica do ALMS com cristal violeta (Figura 4.7e) apresentou o evento mais expressivo em 250 – 320 °C (decomposição dos grupos fenil-dimetilamina), 0,30% de perda de massa. Outros eventos ocorreram em: 100 - 120 °C (desidratação), e 450 – 500 °C (perda de matéria orgânica residual).

4.1.7 Análise de Área Superficial Específica (BET)

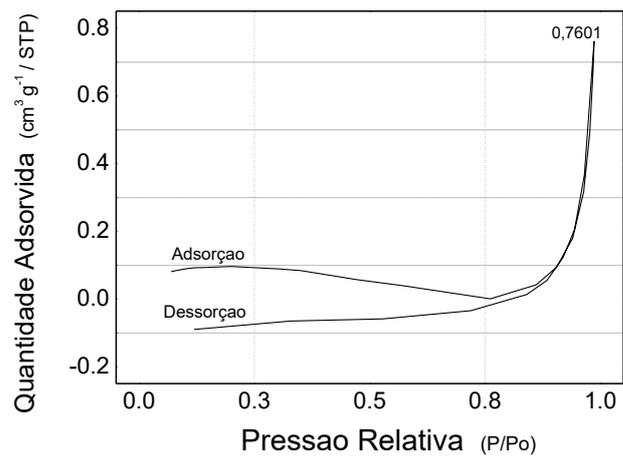
Este método é considerado uma extensão à teoria de Langmuir. Seus principais objetivos foram: a medição da área superficial específica do material, a medição do tamanho e volume dos poros, e o entendimento dos processos de adsorção/dessorção ocorridos na amostra. Este estudo tem como finalidade analisar se os processos de adsorção/dessorção ocorreram na superfície, nos poros ou em ambos. Os resultados obtidos pela análise de BET são mostrados na Figura 4.8.

Os parâmetros obtidos indicam que o material possui área superficial total baixa, aproximadamente, $0,3396 \pm 0,0094 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Figura 4.8a), com pequena área de poros de $0,2680 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Figura 4.8b); e, uma pequena quantidade de nitrogênio adsorvido no processo de adsorção no valor de $0,7601 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (Figura 4.8c) sugerindo que a adsorção ocorre na superfície externa do material.

Figura 4.8 – Resultados da análise de área superficial específica (BET): (a) área superficial total; (b) área superficial total dos poros e (c) Adsorção/Dessorção em Isoterma Linear.



(b)



(c)

Obs.: Condições: massa = 520,8 mg / 115 mesh / atmosfera: N₂ / Temp.-196,7 °C / equilíbrio: 10s

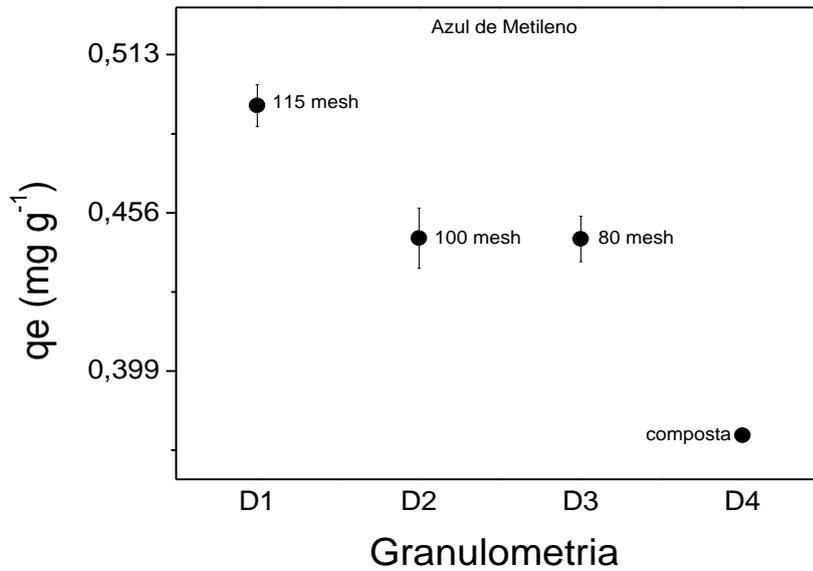
4.2 ESTUDOS DE ADSORÇÃO

4.2.1 Efeito da Granulometria no Processo de Adsorção

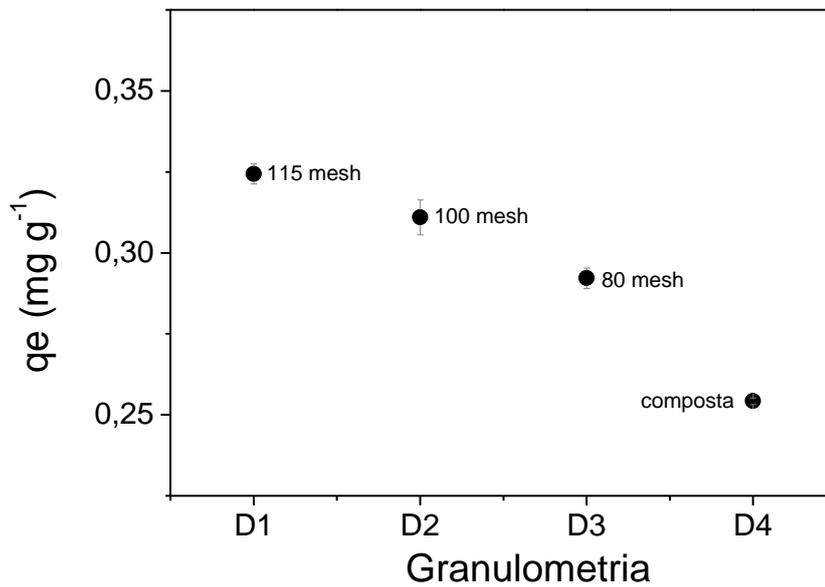
Este estudo permite conhecer a distribuição do agregado e representá-la por meio de uma curva; possibilitando determinar a influência do tamanho das partículas do adsorvente no processo. A granulometria exerce influência direta na área da superfície do adsorvente; tendo em vista que o adsorvato concentra-se nos sítios do adsorvente (DOMINGUINI et al., 2014). Assim, quanto maior a área superficial e o tempo de contato entre o adsorvato e o adsorvente; maior será a eficiência no processo de adsorção. Na Figura 4.9 são apresentados os estudos do efeito da granulometria em relação concentração dos corantes adsorvidos pelo adsorvente (q_e).

A Figura 4.9a e 4.9b evidenciam os valores de q_e em função das amostras com granulometria fina ($115 \text{ mesh} \leq D1 < 150 \text{ mesh}$), média ($80 \text{ mesh} < D2 < 115 \text{ mesh}$), grossa ($60 \text{ mesh} < D3 \leq 80 \text{ mesh}$) e composta D4 ($D1/D2/D3 = 5/90/5 \text{ m/m/m}$ – massa em percentagem).

Figura 4.9 – Efeito da granulometria na adsorção em aluminossilicado dos corantes (a) Azul de Metileno e (b) Cristal Violeta.



(a)



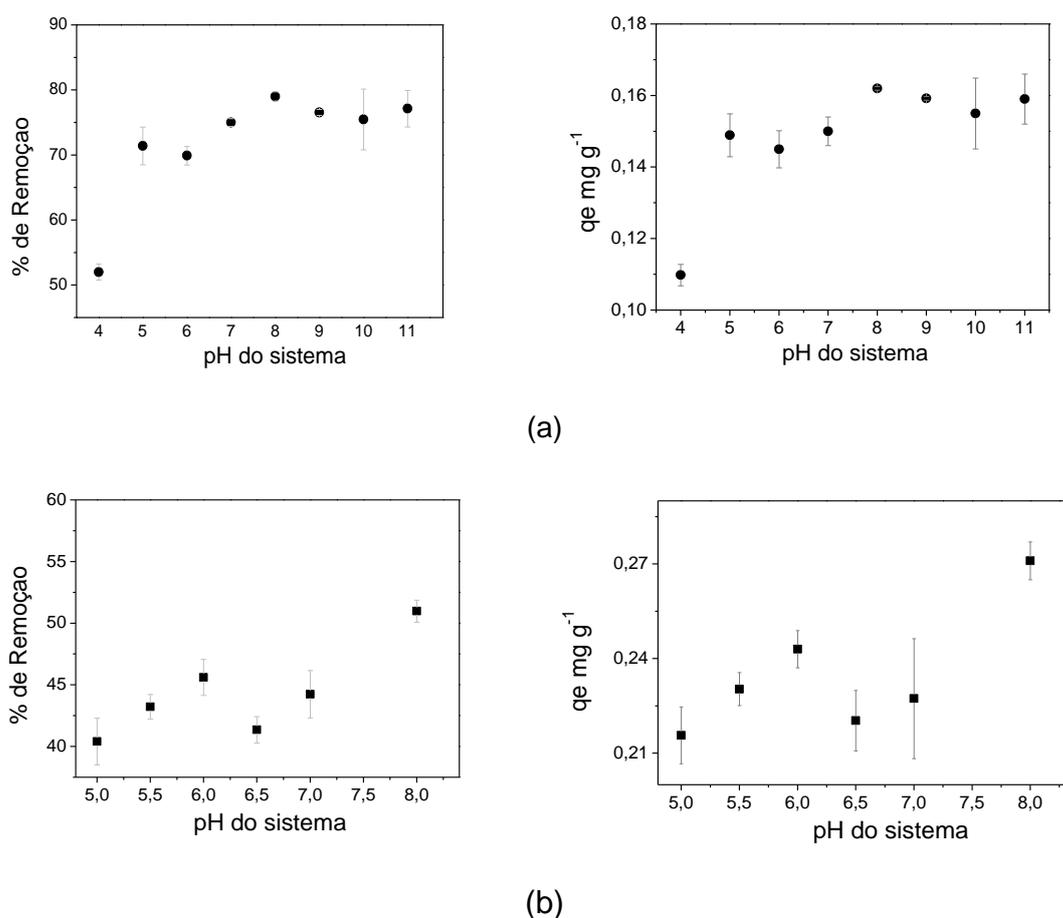
(b)

Os maiores índices de q_e , relacionados à remoção do azul de metileno e cristal violeta, ajustaram-se melhor à granulometria fina ($115 \text{ mesh} \leq D1 < 150 \text{ mesh}$). Isto sugere que a adsorção ocorreu na superfície externa do material, influenciada diretamente pelo tamanho das partículas, em razão da pequena área de superfície total e área total de poros obtida no estudo de análise BET.

4.2.2 Estudo do efeito do pH no Sistema de Adsorção

O estudo do pH no sistema é um fator fundamental na adsorção de corantes; pois, relaciona-se com a capacidade competitiva dos íons hidrogênios e os íons do adsorvente, e, à troca iônica no sistema de adsorção (SENTHILKUMAR et al., 2011). Alguns pontos a considerar são: a desaluminação do material (MARÇAL et al., 2015), a descaracterização do adsorvato, e, a relação adsorvente/adsorvato no processo de adsorção. Na Figura 4.10 são apresentados o estudo do efeito do pH na adsorção dos corantes no aluminossilicato.

Figura 4.10 – Efeito do pH na adsorção de (a) azul de metileno em aluminossilicato e (b) cristal violeta em aluminossilicato



Pode-se observar pela Figura 4.10 (a) que os resultados da concentração do azul de metileno adsorvido pelo adsorvente (q_e) e a porcentagem de remoção no pH ficaram melhor ajustados no pH 8,0 a 11,0; sendo observado os menores desvios padrões no pH 8,0 e 9,0. O processo de adsorção do cristal violeta em ALMS, também, ajustou-se melhor ao pH básico. Esses

resultados indicam uma maior percentagem de remoção dos corantes em valores de pH mais altos, indicando que está ocorrendo uma maior interação entre os corantes e os grupos negativamente carregados na matriz do aluminossilicato (AYSAN et al., 2016; BRIÃO et al, 2017). Entretanto, apesar do aumento do pH aumentar a porcentagem de remoção dos corantes em pH mais alto, há um aumento do “ruído” no espectro do ultravioleta, não mantendo a relação da lei de Beer-Lambert. Consequentemente, os resultados em pH 11 ou acima não se apresentaram confiáveis. Além disso, estas faixas de pH encontram-se fora da faixa permitida para o descarte de efluentes, seus produtos e subprodutos, conforme a Resolução nº 357/2005; e nº 430/2011 do CONAMA.

Por outro lado, a adsorção em valores de pH muito baixos ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$) podem provocar uma desaluminação na camada octaédrica do adsorvente (KAUSAR et al., 2018), permitindo que grupos SiO_4 fiquem intactos; mas, promovendo uma desorganização da estrutura do adsorvente. Isto reduz a capacidade de troca iônica; pois, substituições do íon (Al^{3+}) por íons de silício (Si^{4+}) menos estáveis ou a ocorrência de íons H^+ excessivos causam carga positiva de desequilíbrio promovendo uma protonação do material (FABRYANTY et al., 2017; MARÇAL et al., 2015).

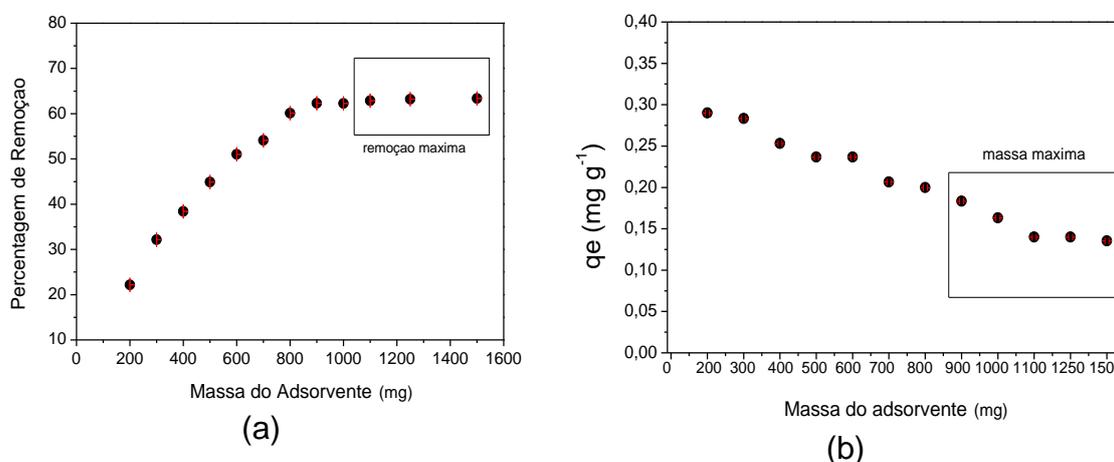
Pensando-se na capacidade de troca iônica, observa-se que o pH afeta diretamente a carga superficial do adsorvente e o grau de ionização do adsorvato / corante (BRIÃO et al, 2017). Pois, o aumento do pH promove uma pequena competição dos íons H^+ em solução com os íons do corante cristal violeta que ficam carregados positivamente em condições alcalinas, como sugerem os valores de pK_a ligados aos grupos nitrogênio ($\text{pK}_a = 3,29; 3,78; 4,26$ (BRIÃO et al, 2017); 5,31 e 8,64 – neste trabalho). Em paralelo, soluções alcalinas proporcionam um aumento de grupos negativos carregados na superfície do adsorvente ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$) promovendo uma maior interação do corante cristal violeta (BRIÃO et al, 2017) e azul de metileno com a superfície do material (RAHMAN; ISLAM, 2009).

Assim, o pH escolhido para os estudos posteriores de adsorção em ALMS com corantes foi 8,0. Pois, este valor associa os mais altos índices de q_e aos menores desvios padrões, a maior eficiência do processo de adsorção, e a melhor relação entre a superfície do adsorvente, o meio e os corantes.

4.2.3 Estudo do efeito da massa na adsorção

O estudo do efeito da massa na adsorção permite conhecer a relação entre o adsorvente e o adsorvato, representá-la através de uma curva que determine a capacidade de adsorção do adsorvente no sistema, calculando o quanto adsorvido. O aumento da massa proporciona um incremento na porcentagem de adsorção (ABIDI et al., 2015) até o ponto de equivalência. Neste, a eficiência será a máxima alcançada, e, a quantidade de sítios disponíveis no processo será mínima (KUMAR et al., 2011). As Figuras 4.11a / 4.11b; evidenciam o estudo do efeito da variação da massa na adsorção do corante azul de metileno (10 mg L^{-1}) em aluminossilicato (200 a 1500 mg), na granulometria de 115 mesh, em banho térmico à $25 \text{ }^\circ\text{C}$, rotação 110 rpm, durante 24 horas e pH 8,0.

Figura 4.11 – Efeito da Variação da Massa (a) porcentagem de remoção em função da massa e (b) q_e em função da massa;



A Figura 4.11a aponta que em 200 mg do adsorvente a remoção do corante foi de 22,1%. À medida que a massa do adsorvente foi aumentada houve um incremento na porcentagem de remoção do corante azul de metileno. Em 1100 mg, a porcentagem de remoção do corante na adsorção foi de 63%, e, praticamente, não houve variações significativas na porcentagem de remoção em massas de 1250 e 1500 mg.

Os resultados indicam que o aumento da massa do adsorvente proporcionou um aumento na porcentagem de remoção do corante, até um máximo em 1.100 mg (adsorvente). Isto aconteceu porque a difusão ocorrida entre o adsorvente, o adsorvato e o meio durante o processo de adsorção não

mais proporcionou uma quantidade suficiente de sítios ativos disponíveis. Então, o sistema atingiu uma concentração de equilíbrio e o aumento da massa não influenciou a adsorção. Pois, todo o processo ocorreu, predominantemente, influenciado pelo tamanho dos grãos e pela superfície externa do material como sugerem os estudos de granulometria e da análise de área superficial (BET).

Assim, a massa do adsorvente definida como ótima para continuar os estudos foi 1,1 g; tendo como referência: a melhor porcentagem de remoção. No Quadro 2 é mostrado a massa utilizada em diferentes estudos da literatura.

Quadro 2 – Massa e porcentagem de remoção de corantes básicos em silicas e derivados.

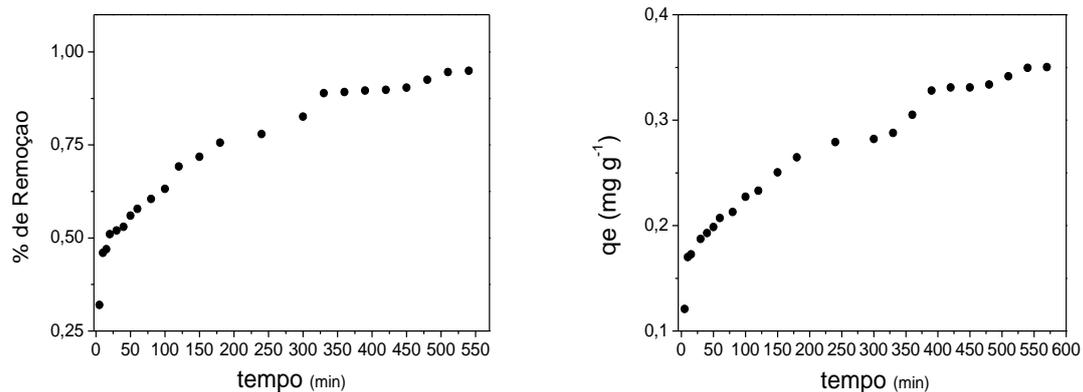
Material	Referência	Massa (g)	% remoção
Montemorilonita	KAUSAR et al., 2018	-	68,4%
Material Cerâmico	DOMINGUINI et al., 2014	-	76%
Meso-micro sílicas preparadas	SHENG et al. , 2017	0,15 g	67%
Montemorilonita (A-Mt)	YANG et al., 2019	2.0 g	94%
Argila natural	BENTAHAR, 2018	2.0 g	90%
Aluminossilicato (ALMS)	Neste trabalho	1.1 g	63%

4.2.4 Efeito do tempo de contato: Tempo de Equilíbrio e Cinética

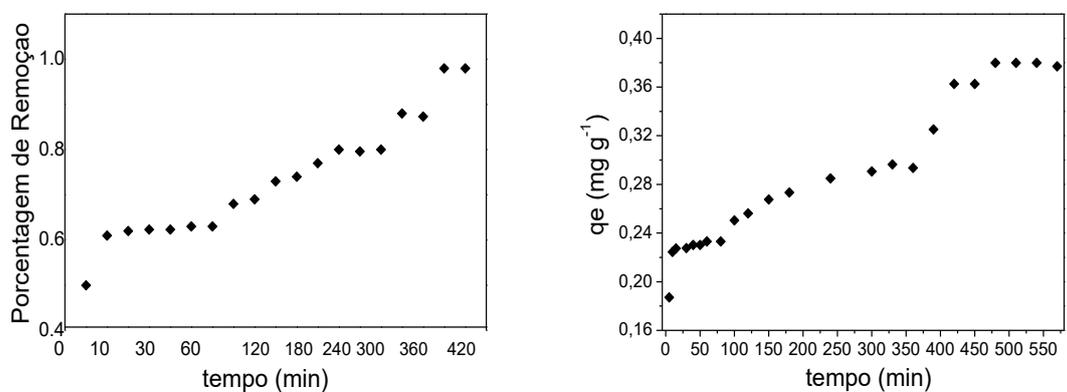
O estudo de tempo de contato em um processo de adsorção é determinado para estabelecer o tempo de contato ideal entre o adsorvente e o adsorvato. Este estudo proporciona a informação necessária para o planejamento de sistemas em escala piloto e industrial, visando obter o tempo de “agitação ótimo” para o contato do corante (fase líquida) com o aluminossilicato (fase sólida), observando o equilíbrio atingido pelo sistema.

Esse estudo permitiu encontrar o tempo em que o sistema entra em equilíbrio nas diferentes temperaturas, determinando a cinética envolvida e a energia de ativação (E_a) relacionada ao processo de adsorção em aluminossilicato. O estudo foi realizado em três temperaturas diferentes: $25\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$, $35\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$; e, $45\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ para o corante azul de metileno (Figura 4.12) e violeta cristal (Figura 4.13), e seguintes condições: $\text{pH}=8,0$ / $V=50\text{ mL}$ / $C_0=10\text{ mg L}^{-1}$ / massa = 1,1 g / granulometria = 115 mesh.

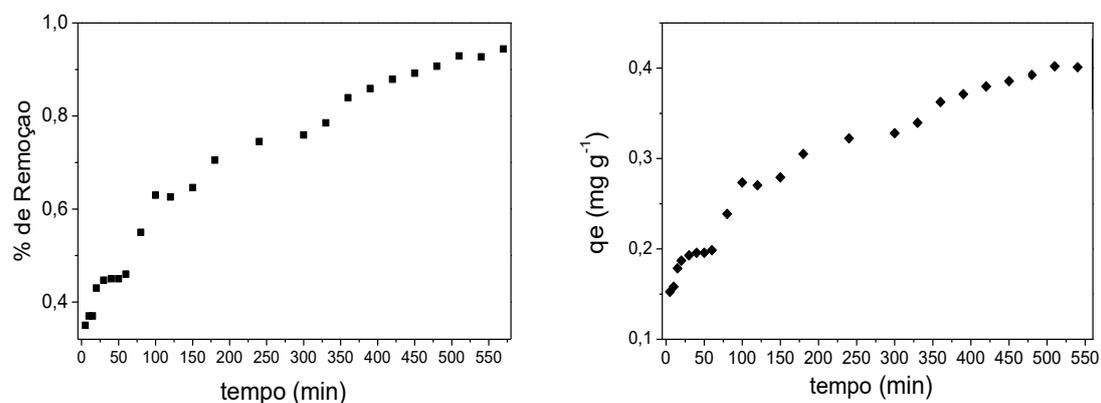
Figura 4.12 – Efeito do tempo de contato do azul de metileno em aluminossilicato (a) à 25 °C; (b) à 35 °C e (c) 45 °C.



(a)

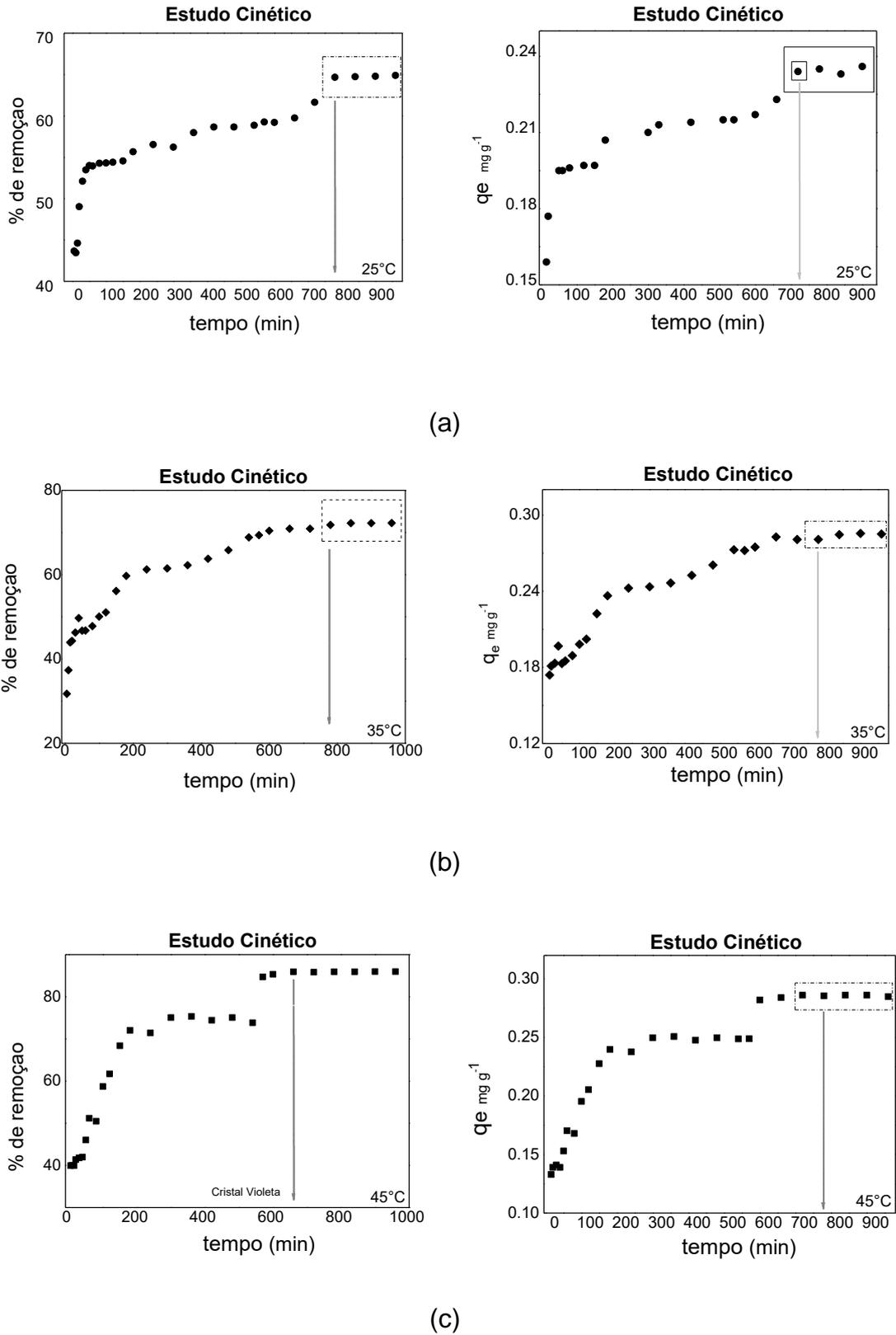


(b)



(c)

Figura 4.13 – Efeito do tempo de contato de contato do cristal violeta em aluminossilicato: (a) à 25 °C; (b) à 35 °C e (c) 45 °C.



Na Figura 4.12 observa-se que o tempo de equilíbrio do azul de metileno em aluminossilicato, nas diferentes temperaturas, ocorreu entre 480 a 510 minutos. Foi observado um aumento acentuado dos valores de q_e e da porcentagem de remoção nos primeiros instantes do processo de adsorção. Após estes primeiros instantes, o processo de adsorção apresenta uma menor taxa de variação, e no tempo de equilíbrio torna-se constante. A porcentagem máxima de remoção do azul de metileno ficou entre 94,0% e 98,0%.

Na Figura 4.13 é observado que o tempo de equilíbrio do violeta cristal em aluminossilicato, nas diferentes temperaturas, ocorreu entre 660 a 720 minutos. Foi observado um aumento acentuado dos valores de q_e e da porcentagem de remoção no início do processo de adsorção até 200 minutos. Após, o processo de adsorção apresenta uma menor taxa de variação, e no tempo de equilíbrio torna-se praticamente constante. A porcentagem máxima de remoção do violeta cristal na solução ficou entre 64,0% e 85,0%.

A cinética do processo foi determinada empregando-se os modelos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e difusão intra-partícula segundo as equações 1.13 a 1.17. A Tabela 4.3 apresenta o coeficiente de correlação (R^2) para os diferentes modelos utilizados no processo de adsorção dos corantes. O modelo cinético de pseudo- segunda ordem (Tabela 4.3) foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, independentemente da temperatura, apresentando o maior valor de coeficiente de correlação (R^2). Na Figura 4.14 é apresentado o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, nas diferentes temperaturas, para o processo de adsorção dos corantes em aluminossilicato.

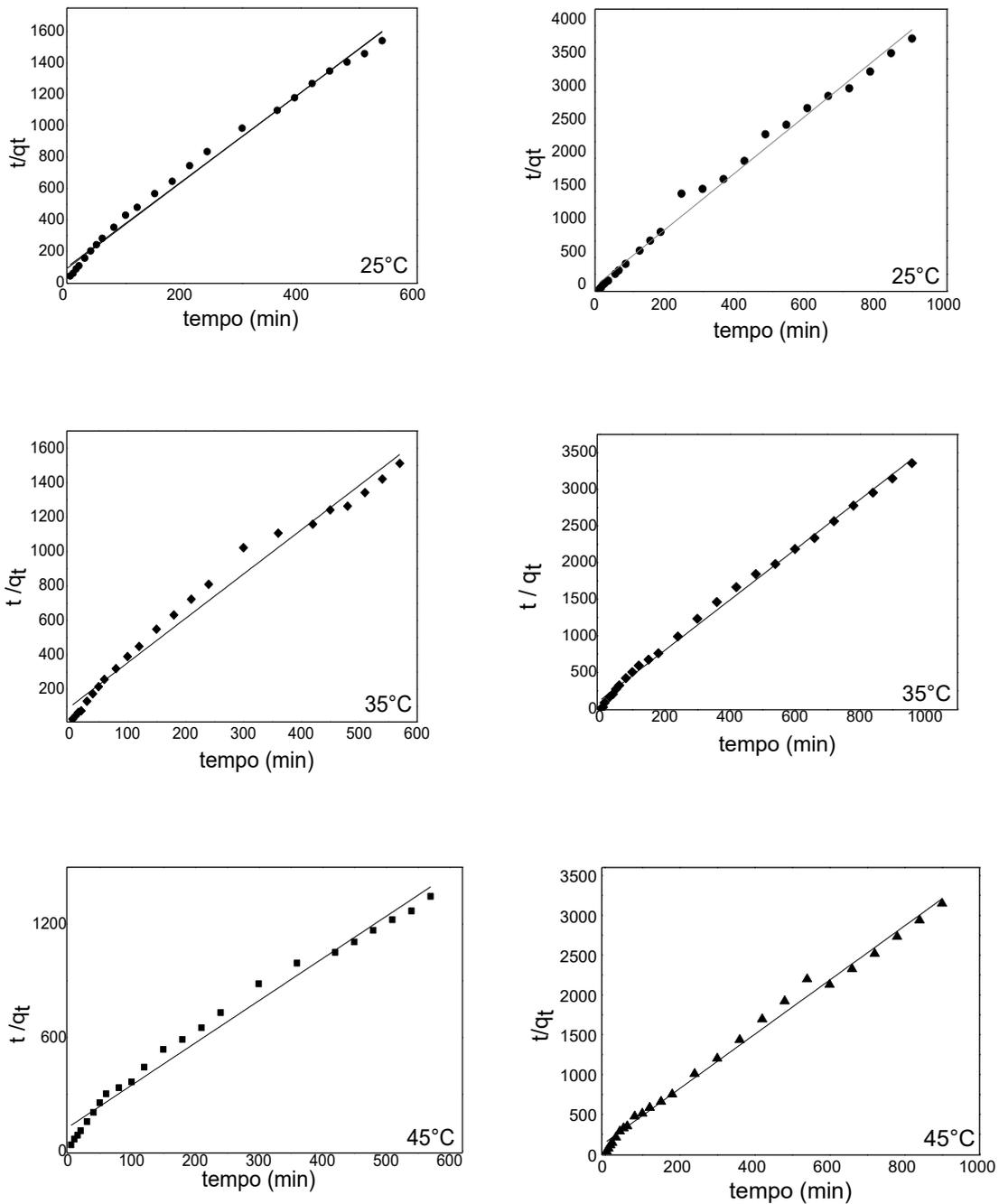
Tabela 4.3 - Coeficiente de correlação R^2 para os Modelos Cinéticos do processo de adsorção dos corantes em aluminossilicato.

Corante	Temperatura	Pseudo – 1 ^a ordem	Pseudo – 2 ^a ordem	Difusão Intrapartícula
Azul de Metileno	25 °C ± 2	0,9328	0,9918	0,7384
	35 °C ± 2	0,7996	0,9811	0,6407
	45 °C ± 2	0,9544	0,9816	0,8132
Cristal Violeta	25 °C ± 2	0,7390	0,9912	0,8257
	35 °C ± 2	0,9333	0,9963	0,8159
	45 °C ± 2	0,9402	0,9933	0,8097

O modelo cinético de pseudo segunda-ordem tem como fundamento a capacidade de sorção da fase sólida, e, como etapa limitante a velocidade da

reação (V_0) de natureza química; pois, envolve o compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato (NCINI et al., 2008). Alguns trabalhos que envolvem a aplicação de modelos para explicar a cinética de adsorção em sílicas e seus derivados, reporta que o modelo de pseudo segunda-ordem ajusta-se melhor à cinética (BENTAHAR et al., 2017; ZHANG et al., 2017).

Figura 4.14 – Cinética de pseudo-segunda ordem para o processo de adsorção do (a) azul de metileno e (b) cristal violeta em diferentes temperaturas.



(a) (b)
Obs.: Condições: pH=8,0 / V=50 mL / $C_0=10 \text{ mg.L}^{-1}$ / 1100 mg

Tabela 4.4 – Parâmetros Físico-Químicos do Modelo de Pseudo Segunda Ordem na adsorção dos corantes azul de metileno e cristal violeta.

Corante	Temperatura	Constante de velocidade (k_2) ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	q_e (calculado) (mg g^{-1})	q_e (experimental)	Tempo de Equilíbrio (minutos)	Energia de Ativação (E_a) kJ mol^{-1}
Azul de metileno	25 °C ± 2	0,0764	0,3607	0,3503	510	19,0
	35 °C ± 2	0,0615	0,3891	0,3772	480	
	45 °C ± 2	0,0469	0,4484	0,4064	480	
Cristal Violeta	25 °C ± 2	0,1768	0,2350	0,2364	780	29,3
	35 °C ± 2	0,1228	0,2915	0,2839	720	
	45 °C ± 2	0,0840	0,2936	0,2859	720	

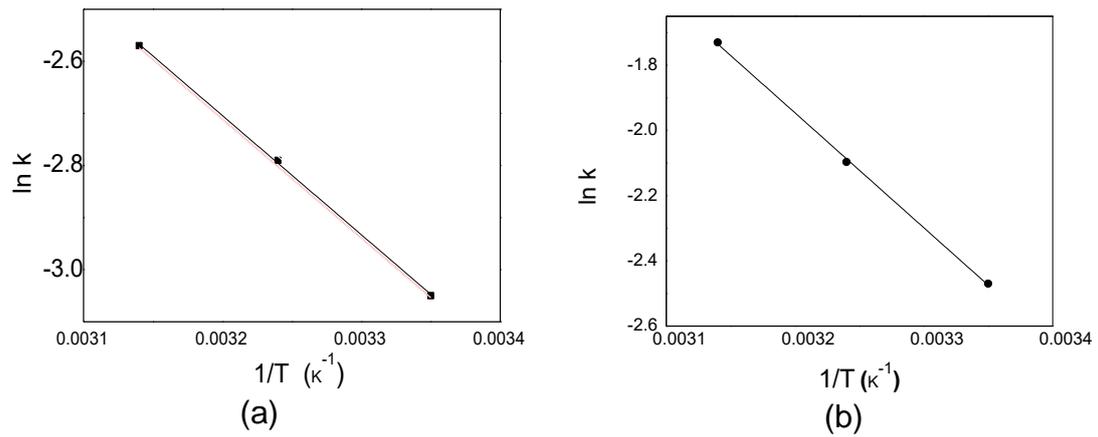
A Tabela 4.4 evidencia que a constante de velocidade (k_2) no modelo de pseudo segunda ordem diminuiu com o aumento da temperatura, evidenciando uma cinética mais rápida. De fato, pode-se observar que o tempo de equilíbrio tende a diminuir com o aumento da temperatura. A partir das constantes de velocidade obtidas no estudo cinético do processo, em diferentes temperaturas, é possível determinar a energia de ativação (E_a). Para isto, é necessário construir um gráfico de $\ln k$ em função de $1/T$, sendo que a tangente obtida nos fornece a energia de ativação (E_a):

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (1.17)$$

sendo k - a constante de velocidade da cinética que melhor representa o processo de adsorção, T é a temperatura em Kelvin; $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; A é o fator de frequência ou fator pré exponencial. A Figura 4.15 apresenta o gráfico de $\ln k$ em função de $1/T$ para os estudos de adsorção dos corantes em aluminossilicato. A energia de ativação (E_a) do processo de adsorção do azul de metileno foi de $19,0 \text{ kJ mol}^{-1}$; e, o do cristal violeta foi de $29,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ em aluminossilicato.

Os gráficos dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e de difusão intrapartícula estão no Apêndice I.

Figura 4.15 – Gráfico de $\ln k$ em função de $1/T$ para os estudos de adsorção dos corantes em aluminossilicato: (a) azul de metilento e (b) Cristal violeta.



Obs.: Condições: pH=8,05 / V=50 mL / $C_0=10$ mg.L-1 / 1100 mg

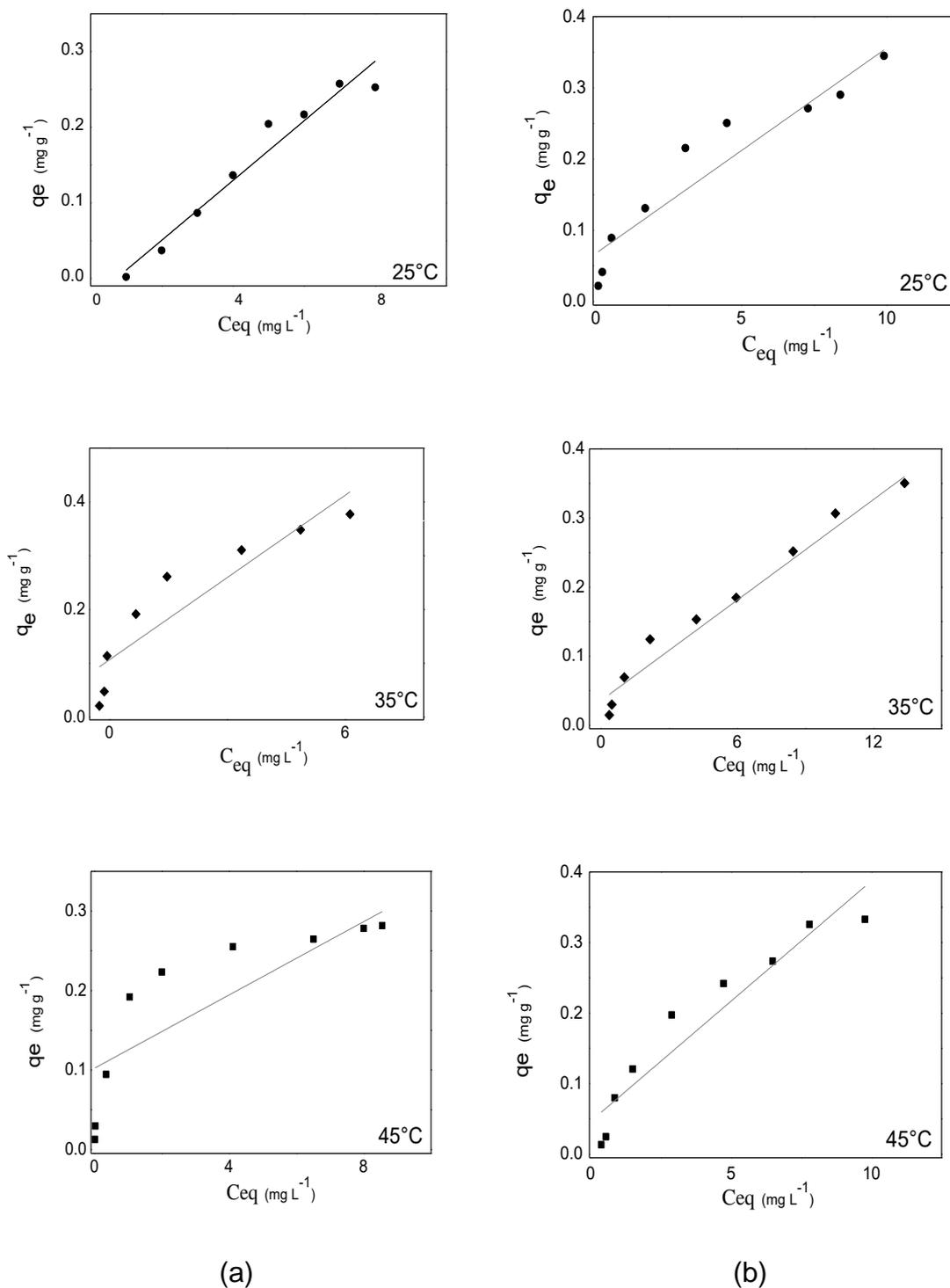
4.2.5. Adsorção em equilíbrio: Isotermas de Adsorção

A análise da adsorção em equilíbrio dos corantes em aluminossilicato foi baseada nas isotermas de adsorção, feita variando-se a concentração dos corantes e a temperatura do sistema. O tipo de isoterma proporciona a averiguação da afinidade do adsorvato pelo adsorvente, o comportamento do sistema no processo de adsorção, suas características e especificidades durante o preenchimento dos sítios de adsorção em determinada temperatura (GILES et al., 1974; SPOSITO, 2008). As informações iniciais dos mecanismos no processo de adsorção podem ser obtidas a partir da análise do formato das isotermas, identificado pela natureza da adsorção (GILES et al., 1974). A Figura 4.15 apresenta os gráficos das isotermas para o processo de adsorção dos corantes azul de metileno e violeta cristal em aluminossilicato.

Um comportamento linear ou aparentemente linear característico da isoterma do tipo-C é observado na Figura 4.16 nos gráficos das isotermas do cristal violeta, nas diferentes temperaturas. Este comportamento está presente, também, na isoterma da temperatura de 25 °C do azul de metileno.

Entretanto, os gráficos das isotermas das temperaturas de 35 °C e 45 °C do azul de metileno apresentam um comportamento mais semelhante ao do tipo L, com uma diminuição da inclinação à medida que a concentração de equilíbrio (C_{eq}) aumenta. Isto se dá em razão da quantidade menor de sítios de adsorção disponíveis devido a progressiva cobertura da superfície do adsorvente.

Figura 4.16– Representação Gráfica das Isotermas de adsorção em diferentes temperaturas para: (a) azul de metileno e (b) cristal violeta



Na Tabela 4.7 são apresentados os parâmetros de adsorção do corante azul de metileno em aluminossilicato obtidos para as isotermas linearizadas de Langmuir, Freundlich, Temkin, e Dubinin-Radushkevich (D-R) em diferentes temperaturas (Apêndices II e III). Na Tabela 4.8 são apresentados os

parâmetros para as isotermas não linearizadas de Langmuir e Freundlich nas temperaturas de 25 °C, 35 °C e 45 °C (Apêndices II e III).

Tabela 4.7 - Parâmetros Obtidos para as Isotermas Linearizadas de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich para o sistema de adsorção do corante azul de metileno em aluminossilicato à 25 °C, 35 °C e 45 °C ± 2.

Isoterma	Parâmetro	ALMNS/AM/25° C	ALMS/AM/35° C	ALMS/AM/45° C
Langmuir	q_{max} (mg g ⁻¹)	0,36 ± 0,02	0,34 ± 0,01	0,27 ± 0,01
	K_L (L mg ⁻¹)	1,15 ± 0,47	1,56 ± 0,57	1,14 ± 0,36
	R_L	0,12 ± 0,02	0,12 ± 0,08	0,13 ± 0,06
	R^2	0,9941	0,9974	0,9937
Freundlich	K_F	0,11 ± 0,01	0,23 ± 0,05	0,16 ± 0,04
	1/n	0,53 ± 0,05	0,27 ± 0,02	0,41 ± 0,03
	n	1,87 ± 0,13	3,81 ± 0,06	2,42 ± 0,03
	R^2	0,9730	0,9976	0,9802
Temkin	K_T (Lg ⁻¹)	8,71 ± 0,91	9,94 ± 0,71	8,98 ± 1,59
	B_T (L mg ⁻¹)	0,07 ± 0,005	0,06 ± 0,005	0,08 ± 0,006
	b_T (KJ mol ⁻¹)	35,73 ± 2,38	46,56 ± 3,50	33,05 ± 1,45
	R^2	0,9758	0,9715	0,9796
Dubinin – Radushekevich	β	8,69 x10 ⁻⁷ ± 1 x 10 ⁻⁸	3,88x10 ⁻⁸ ± 5,5x10 ⁻⁹	1,04x10 ⁻⁷ ± 1,6x10 ⁻⁸
	E (KJ.mol ⁻¹)	2,40 ± 0,11	3,59 ± 0,12	2,19 ± 0,12
	q_m	0,26 ± 0,04	0,32 ± 0,03	0,29 ± 0,02
	R^2	0,9001	0,9241	0,9100

Tabela 4.8 - Parâmetros Obtidos para as Isotermas Não-Linearizadas de Langmuir, Freundlich para o sistema de adsorção do corante azul de metileno em aluminossilicato à 25 °C, 35 °C e 45 °C ± 2.

Isoterma	Parâmetro	ALMNS/AM/25° C	ALMS/AM/35° C	ALMS/AM/45° C
Langmuir	q_{max} (mg g ⁻¹)	0,37 ± 0,02	0,37 ± 0,00	0,38 ± 0,01
	K_L (L mg ⁻¹)	0,56 ± 0,09	2,89 ± 1,20	0,87 ± 0,12
	R_L	0,13 ± 0,04	0,12 ± 0,08	0,16 ± 0,09
	R^2	0,9921	0,9019	0,9835
Freundlich	K_F	0,12 ± 0,01	0,24 ± 0,00	0,17 ± 0,01
	1/n	0,49 ± 0,06	0,26 ± 0,01	0,33 ± 0,06
	n	2,09 ± 0,25	3,85 ± 0,25	3,02 ± 0,06
	R^2	0,9731	0,9897	0,8950

A capacidade máxima de adsorção (q_{max}) para as isotermas de Langmuir linearizadas variaram de 0,27 a 0,36 mg g⁻¹, enquanto que estes valores para a isoterma não linearizadas variam de 0,37 a 0,38 mg g⁻¹. Esses valores mostram que o azul de metileno possui baixa afinidade com ALMS.

Os valores de R_L obtido da isoterma de Langmuir indicam se os processos são favoráveis ou não favoráveis, sendo que índices maiores que zero e menores que 1,0 (um) indicam um processo favorável. (ONG et al., 2009). Os resultados de R_L para o processo de adsorção de azul de metileno em ALMS foram maiores que 0 e menor que 1 indicando que o processo é favorável.

O parâmetro n da isoterma de Freundlich indica se um processo é favorável e, também a reatividade dos sítios de ligação do adsorvente (SENA et al., 2018); assim como o grau de não linearidade entre a concentração inicial, a concentração de equilíbrio, e a capacidade máxima de adsorção. Desta forma, para $n = 1$ o processo de adsorção é linear; $n < 1$, o processo de adsorção é químico e favorável para todo o intervalo de concentração; e, para $n > 1$ o processo é físico, favorável para uma faixa de concentração elevada, mas é desfavorável para concentrações muito baixas (AL-DEGS et al., 2006; CRINI et al., 2007). No processo de adsorção de azul de metileno em ALMS os valores de n variam de 1,87 a 3,85, sugerindo que o processo é favorável em concentrações elevadas e desfavoráveis em concentrações menores, com maior heterogeneidade da superfície na temperatura de 35 °C.

O parâmetro $1/n$, na Isoterma (Freundlich), varia de 0 a 1, e mede a intensidade de adsorção ou a heterogeneidade da superfície. Quanto mais próximo de 0, maior será a heterogeneidade da superfície sólida do adsorvente (GUPTA; ALI; SAINI, 2007).

Os parâmetros para a isoterma de Temkin são: B_T é uma constante adimensional para a isoterma, relacionando o calor de adsorção com o número total de sítios no sistema; b_T indica o calor de adsorção ($J mol^{-1}$), e, K_T é a constante de Temkin ($L. g^{-1}$). O parâmetro B_T indicou que a relação entre o calor de adsorção e o número total de sítios no sistema, variou com o aumento da temperatura.

Na isoterma de Dubinin-Radushkevich construída, buscou-se identificar a natureza da adsorção em física ou química (DUBININ; ZAVERINA, 1955). A energia média de adsorção (E) foi calculada mediante a equação: $E = 1/(2 \beta)^{1/2}$; a partir do valor de β ; e, determinado o tipo de adsorção do sistema. Valores de E entre 8 e 16 $KJ mol^{-1}$ indicam que o processo é de natureza química (troca iônica); enquanto, valores de E menores que 8 $kJ mol^{-1}$ indicam que o

processo é de natureza física (SINGH; SHUKLA, 2017). No processo de adsorção do azul de metileno os valores de “E” foram menores que 8 kJ mol⁻¹ sugerindo que o processo de adsorção é, predominantemente, físico.

Na Tabela 4.9 são apresentados os parâmetros para as isotermas linearizadas de Langmuir, Freundlich, Temkin, e Dubinin-Radushkevich (D-R) nas temperaturas de 25 °C (Apêndice II), 35 °C e 45 °C (Apêndice III). Na Tabela 4.10 são apresentados os parâmetros de adsorção do corante cristal violeta em aluminossilicato obtidos para as isotermas não linearizadas de Langmuir e Freundlich em diferentes temperaturas (Apêndices II e III).

Tabela 4.9 - Parâmetros Obtidos para as Isotermas Linearizadas de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich para o sistema de adsorção do corante cristal violeta em aluminossilicato à 25 °C, 35 °C e 45 °C ± 2.

Isoterma	Parâmetro	ALMNS/VC/25° C	ALMS/VC/35° C	ALMS/VC/45° C
Langmuir	q_{max} (mg g ⁻¹)	2,81 ± 0,09	2,35 ± 0,05	2,03 ± 0,09
	K_L (L mg ⁻¹)	0,62 ± 0,06	0,19 ± 0,06	0,56 ± 0,05
	R_L	0,47 ± 0,32	0,56 ± 0,33	0,42 ± 0,30
	R^2	0,9953	0,8940	0,9711
Freundlich	K_F	0,11 ± 0,01	0,10 ± 0,05	0,08 ± 0,01
	$1/n$	0,61 ± 0,03	0,73 ± 0,07	0,72 ± 0,06
	n	1,64 ± 0,08	1,35 ± 0,11	1,37 ± 0,10
	R^2	0,9906	0,9636	0,9638
Temkin	K_T (Lg ⁻¹)	3,66 ± 0,70	2,42 ± 0,01	1,92 ± 0,19
	B_T (L mg ⁻¹)	0,06 ± 0,006	0,08 ± 0,01	0,11 ± 0,01
	b_T (KJ mol ⁻¹)	39,71 ± 2,38	32,09 ± 0,37	24,04 ± 0,01
	R^2	0,9562	0,9038	0,9810
Dubinin – Radushekvich	β	6,32 x10 ⁻⁷ ± 1,42x10 ⁻⁸	2,48x10 ⁻⁷ ± 4,0x10 ⁻⁸	3,85x10 ⁻⁷ ± 5,2x10 ⁻⁸
	E (KJ.mol ⁻¹)	2,81 ± 0,04	1,68 ± 0,12	1,14 ± 0,07
	q_m	0,24 ± 0,01	0,22 ± 0,02	0,27 ± 0,02
	R^2	0,8235	0,9023	0,9310

Tabela 4.10 - Parâmetros Obtidos para as Isotermas Não-Linearizadas de Langmuir, Freundlich, para o sistema de adsorção do corante cristal violeta em aluminossilicato à 25 °C, 35 °C e 45 °C ± 2.

Isoterma	Parâmetro	ALMNS/VC/25° C	ALMS/VC/35° C	ALMS/VC/45° C
Langmuir	q_{max} (mg g ⁻¹)	0,35 ± 0,01	0,52 ± 0,11	0,49 ± 0,05
	K_L (L mg ⁻¹)	0,59 ± 0,06	0,12 ± 0,04	0,19 ± 0,04
	R_L	0,36 ± 0,30	0,56 ± 0,21	0,58 ± 0,33
	R^2	0,9978	0,9644	0,9843
Freundlich	K_F	0,11 ± 0,01	0,06 ± 0,00	0,10 ± 0,01
	$1/n$	0,49 ± 0,05	0,63 ± 0,06	0,59 ± 0,07
	n	2,06 ± 0,22	1,58 ± 0,16	1,71 ± 0,19
	R^2	0,9817	0,9790	0,9695

Os valores de capacidade máxima de adsorção (q_{max}) para o processo de adsorção do cristal violeta em ALMS variaram de 0,35 a 2,81 mg g⁻¹, mostrando também que a afinidade do corante pelo ALMS é baixa. Contudo, os valores de q_{max} para o processo de adsorção do cristal violeta são superiores ao do azul de metileno, sugerindo que o cristal violeta teria mais afinidade pelo ALMS. De forma semelhante ao processo de adsorção do azul de metileno em ALMS, os parâmetros R_L (Langmuir), n (Freundlich) e “E” (D-R) para a adsorção do cristal violeta indicaram um processo predominantemente físico, ocorrido na superfície do material sob uma quantidade pequena de cargas acessíveis. A fissiorção mostrou-se favorável em altas concentrações sob uma superfície bastante heterogênea, com uma diminuição dos sítios disponíveis até atingir-se a concentração de equilíbrio.

4.2.6. Efeito da Temperatura: Parâmetros Termodinâmicos

Este estudo possibilitou conhecer o comportamento do sistema de adsorção, o efeito de diferentes temperaturas na remoção dos adsorvatos (corantes), e, a avaliação dos parâmetros termodinâmicos determinados para o sistema de adsorção. (CHEN; BAI, 2013; SUN et al., 2016).

As temperaturas utilizadas neste estudo foram 25 °C (298K), 35 °C (308K) e 45 °C (318K) em 50 mL de solução de corante à 10 mg L⁻¹, em 1,1 g de adsorvente, em pH 8,0. Os resultados da Tabela 4.11 descrevem a porcentagem de remoção do adsorvente nas diferentes temperaturas.

Tabela 4.11 – Porcentagem de remoção dos corantes em ALMS em diferentes temperaturas

Corante	Temperatura (K)	Média da % Remoção
Azul de Metileno	298	56,75% ± 5,09
	308	43,78% ± 4,33
	318	39,87% ± 10,10
Cristal Violeta	298	44,35% ± 3,30
	308	41,39% ± 0,60
	318	35,14% ± 4,04

Analisando-se a Tabela 4.11 observa-se que a remoção dos corantes (azul de metileno e cristal violeta) pelo adsorvente diminuiu com aumento da temperatura, sugerindo um processo de adsorção exotérmico. Por outro lado, os estudos realizados em adsorção em equilíbrio (Tabelas 4.7 e 4.9) e isotermas de adsorção em diferentes temperaturas (Tabelas 4.8 e 4.10) demonstram que os valores de q_{max} apresentaram um aumento insignificante nas diferentes temperaturas. Assim, essas pequenas diferenças podem ser justificadas em função da energia de Gibbs dos sistemas individuais (Bentahar et al, 2019); pois, a média de remoção apresentou uma estatística percentual significativa entre as diferentes temperaturas.

A Energia de Gibbs (ΔG^0) foi calculada em função da equação da reta obtida pela construção do gráfico de $\ln K_d$ em função de $1/T$ (b) (Figura 4.17); e dos parâmetros termodinâmicos de entalpia (ΔH^0), entropia (ΔS) - Tabela 4.12, conforme os cálculos nas equações 1.19 a 1.21:

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (1.19)$$

$$K_d = \frac{(C_o - C_e)}{C_e} \times \frac{V}{M} \quad (1.20)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H - T \cdot \Delta S^\circ \quad (1.21)$$

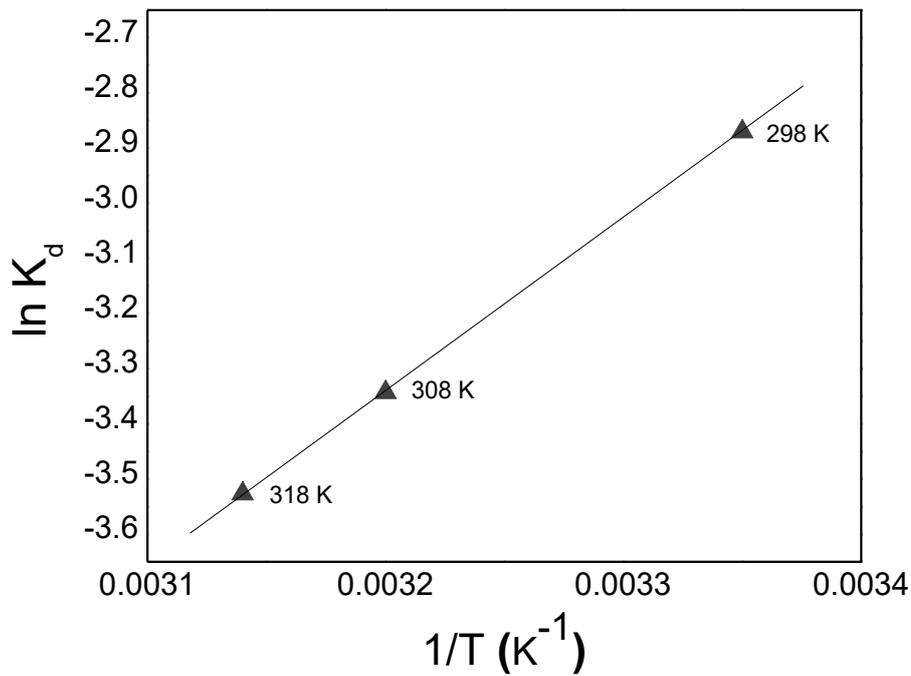
Tabela 4.12 – Parâmetros termodinâmicos na adsorção de azul de metileno e cristal violeta em aluminossilicato

Corante	Temperatura (K)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)
Azul de Metileno	298			+ 7,46
	308	- 26,01	- 112,32 ± 0,05	+ 8,58
	318			+ 9,70
Cristal Violeta	298			+ 8,04
	308	- 16,12	- 81,06 ± 2,65	+ 8,84
	318			+ 9,66

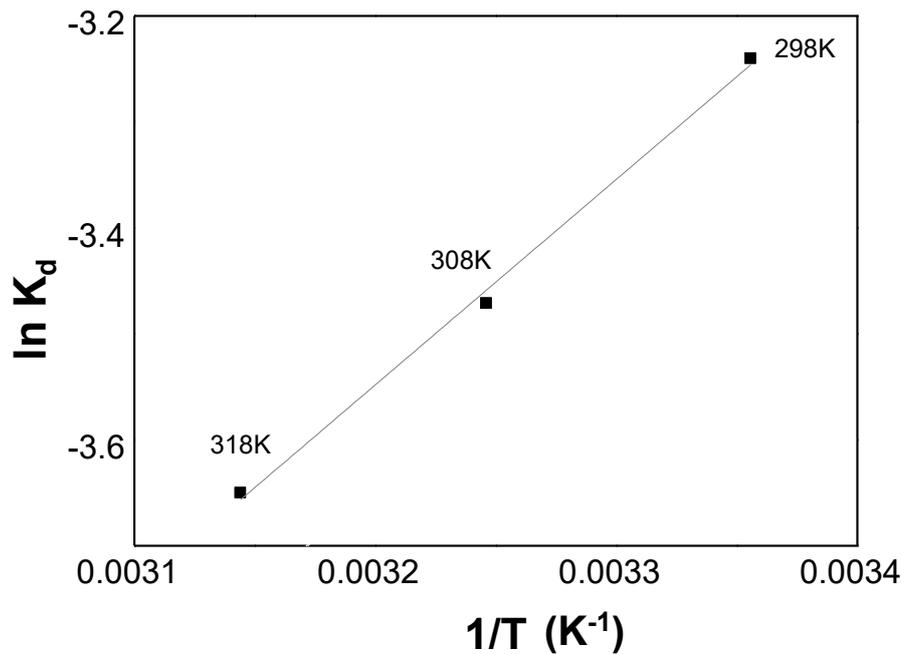
Os valores de entalpia (ΔH°) observados na adsorção dos corantes azul de metileno e cristal violeta em ALMS (Tabela 4.12) mostraram-se negativos, sugerindo que os processos de adsorção são exotérmicos. Os valores de entropia (ΔS°) mostraram-se negativos na adsorção dos corantes em aluminossilicato (ALMS), indicando que ocorre uma diminuição da aleatoriedade na interface da solução sólida durante os processos de adsorção.

As energias de Gibbs (ΔG°) para este estudo de adsorção dos corantes azul de metileno e cristal violeta em ALMS apresentaram valores positivos (Tabela 4.12). Os valores de energias de Gibbs (ΔG°) encontrados indicam que o processo de adsorção não foi espontâneo e que a espontaneidade diminui com o aumento da temperatura. Isto sugere que o processo de adsorção ocorreu devido ao aumento da área de contato entre o adsorvente e o adsorvato; influenciado diretamente pelo tamanho dos grãos, pelo aumento da massa do adsorvente e pela diminuição da aleatoriedade do sistema na superfície do material.

Figura 4.17 Parâmetros termodinâmicos; (a) Azul de metileno em ALMS e (b) Cristal Violeta em ALMS.



(a)



(b)

Alguns trabalhos (ROTH et al, 2012) reportam a energia de Gibbs ($\Delta G^\circ < 0$) como espontânea em solos e seus derivados. Mas, outros trabalhos descrevem os valores de energia livre de Gibbs como positivas ($\Delta G^\circ > 0$) em solos,

argilominerais e derivados (KARAK et al, 2014). O valor do módulo da energia de Gibbs (ΔG°) permite indicar se o processo é químico ou físico. O processo será fisissorção se $\Delta G^\circ < 20 \text{ kJ mol}^{-1}$, fisissorção juntamente com quimissorção se ΔG° estiver entre 20 e 80 kJ mol^{-1} ; e, quimissorção se os valores de ΔG° forem maiores do que 80 kJ mol^{-1} (SÖLENER et al., 2008). Os resultados obtidos de energia de Gibbs para o processo de adsorção dos corantes em ALMS mostram que o processo é predominantemente físico; melhor ajustado à temperatura ambiente.

CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi realizada a remoção de azul de metileno e cristal violeta em aluminossilicato. Os resultados obtidos na análise termogravimétrica (TGA) e de fluorescência de Raios X (FRX) indicam que o material tem uma estabilidade térmica alta, com perda de massa total insignificante quando aquecido à 800 – 1200 °C. Possui afinidade por corantes catiônicos, comportando-se como um ácido, sugerindo que a troca de elétrons é realizada com os íons de K⁺ ou Na⁺. A granulometria fina (115 mesh < D1 < 150 mesh) promoveu uma melhor percentagem de remoção. O material possui uma superfície rugosa e estriada. Os difratogramas do adsorvente (antes e após a adsorção) sugerem a inexistência de poros e a presença de cristais de sílica com uma identidade própria de materiais cristalinos ou semicristalinos parcialmente organizados.

A adsorção demonstrou que o melhor ajuste na relação adsorvente/adsorvatos foi no pH básico (pH =8,0); permanecendo dentro da faixa permitida para o descarte de efluentes e subprodutos, conforme Resolução nº 357/2005 e nº 430/2011 do CONAMA.

A cinética de equilíbrio é favorecida pelo aumento da temperatura indicando uma menor energia de ativação nos processos. O tempo de contato ideal e a temperatura ótima são: 480 min e 35 °C para o azul de metileno, e 720 min e 35 °C para o cristal violeta, na dosagem de 1.1 g L⁻¹ do adsorvente no ponto de equivalência. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem ajustou-se melhor ao processo de adsorção com coeficientes de correlação próximos a 1, e porcentagens de remoção entre 94% e 98% para o azul de metileno, e 64% e 85% para o cristal violeta.

As isotermas de adsorção são melhores representadas pelo modelo isotérmico de Langmuir com coeficientes de correlação R² = 0,9941 / 0,9974 e 0,9937 para o azul de metileno nas temperaturas de 25 °C, 35 °C e 45 °C; e R² = 0,9953, R² = 0,9711 para o cristal violeta, nas temperaturas de 25 °C e 45 °C. O modelo isotérmico melhor ajustado à temperatura de 35 °C foi o de Freundlich para o cristal violeta, com o coeficiente de correlação de R² = 0,9636. Os valores dos parâmetros R_L (Langmuir), n (Freundlich) e “E” (D-R) indicaram que os processos de adsorção foram físicos e favoráveis para uma

faixa de concentração mais elevada nas diferentes temperaturas, sendo as velocidades iniciais bastante rápidas, seguidas de uma reação mais lenta ao longo do tempo até o equilíbrio, apresentando comportamentos isotérmicos do tipo “C” e “L”.

Os valores de q_{\max} para o processo de adsorção do cristal violeta (2,03 a 2,81 mg g⁻¹) são superiores ao do azul de metileno, sugerindo que o cristal violeta teria mais afinidade pelo ALMS.

O estudo termodinâmico sugere que a adsorção é predominantemente física, exotérmica, e não espontânea com melhor porcentagem de remoção em temperaturas mais baixas.

Apesar de possuir área superficial total (BET) baixa, sugerindo que todo o processo de adsorção é influenciado pelo tamanho dos grãos, aumento da massa e diminuição da aleatoriedade ocorrida na superfície do material. Os resultados obtidos indicam que o material pode ser considerado bom para o uso em polimento final de corantes; devido à sua grande disponibilidade, excelente estabilidade, boa eficiência, uso em temperatura ambiente e baixo custo; dos quais os resíduos obtidos no processo de adsorção podem ser destinados para utilização nas indústrias cimentícias e de construção civil. Os resultados alcançados são encorajadores para usar nosso apoio em escala piloto ou industrial.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBASI, M.; HABIBI, M.M. Optimization and characterization of direct Blue71 removal using nanocomposite of chitosan-WCNTs: Central composite design modeling. **Journal of Taiwan Institute Chemical Engineers**, v. 62, p. 112-121, 2016.

ABBASI, R.; YADAV, A.K.; KUMAR, N.; HUANG, S.; JAFE, P.R.; Modeling and optimization of dye removal using green clay supported iron nano-particles. **Review Ecology Engineer**. V. 61, p. 366-370, 2013.

ABIDI, N.; ERRAIS, E; DUPLAY, J.; BEREZ, A.; JRAD, A.; SCHAFFER, G.; GHAZI, M.; SEMHI, K.; TRABELSI-AYADI, M. Treatment of dye-containing effluent by natural clay. **Journal of Cleaner Production**, v. 86, p. 432-440, 2015.

ABIQUIM. Corantes e pigmentos. **ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA**. Disponível em: <http://www.colour-index.com> / www.abiquim.org.br Acessado em: 27 de março de 2018.

AGUIAR, J.E.; CECILIA, J.A.; TAVARES, P.A.S; AZEVEDO, D.C.S.; CASTELLÓN, E.R.; LUCENA, S.M.P.; SILVA JUNIOR, I.J. Adsorption study of reactive dyes onto porous clay heterostructures. - **Applied Clay Science Journal** - 03971 10 p., 2016.

AL-DEGS, Y. S.; EL-BARGHOUTHI, M. I; ISSA, A. A.; KHRAISHEH, M. A.; WALKER, G. M. Sorption of Zn(II), Pb(II), and Co(II) using natural sorbents: Equilibrium and kinetic studies. **Water Research**, v. 40, n. 14, p. 2645–2658, 2006

ALLEN, S. J.; GAN, Q.; MATTHEWS, R.; JOHNSON, P. A. Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu. **Bioresource Technology**, v.88, p. 143-152, 2003.

ALMEIDA, V. C. Desenvolvimento de métodos analíticos de determinação e extração de corantes têxteis em efluentes industriais. **Tese de Doutorado em Química** - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR, 124p, 2006.

ALMEIDA, C.A.P.; DEBACHER, N. A.; DOWNS, A.J.; COTTET, L.; MELO, C.A.D.; Removal of methylene blue from colored effluents by absorption on montmorillonite clay. **Journal of Colloid Interface**, v.332, p. 46-53, 2009,

ALVES, F. C. **Estudo dos processos de adsorção utilizando argilas como adsorventes para remoção do corante verde malaquita**. p. 102, 2013.

ANGELLO, L. C.; DOUMER, M. E.; MANGRICH, A. S.; Influência da concentração do HNO₃ sobre as propriedades estruturais adsorptivas de finos de carvão vegetal funcionalizados. Apresentado no: **X Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas**, Goiânia - 2013. X EBSH, 2013.

ATKINS, P.; DE PAULA, J. Processos nas superfícies sólidas. **Físico-Química** - Volume 1. LTC Editora, p. 322–368, 2003.

AYSAN, H.; EDEBALI, S.; OZDEMIR, KARAKAYA, C.M.C; KARAKAYA, N. Use of chabazite, a naturally abundant zeolite, for the investigation of the adsorption kinetics and mechanism of methylene blue dye. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 235, p. 78–86, 2016.

BALLIRANO, P.; ANDREOZZI, G.B.; DOGAN, M. ; DOGAN, A.U. Crystal Structure and Iron Topochemistry of Erionite- K from Rome, Oregon, USA. **American Mineralogist**, v. 94, p.1262-1270, 2009.

BANAT, I.M.; NIGAM, P.; ARMOUR, G.; SINGH, D.; MARCHANT, R.; McHALE, A.P.; McMULLAN, G. Physical removal of textile dyes from effluents and solid-state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues. **Bioresource Technology Review**, v.72, p. 219-226, Issue 3, 2000.

BENTAHAR, S.; DBIK, A.; KHOMRI, M.; MESSAOUDI, N.; LACHERAI, A. Adsorption of methylene blue, crystal violet and congo red from binary and ternary systems with natural clay: Kinetic, isotherm, and thermodynamic. **Journal of Environmental Chemical Engineering** v. 5, p. 5921-5932, 2017.

BENTAHAR, S.; DBIK, A.; KHOMRI, M.; MESSAOUDI, N.; LACHERAI, A. Removal of a cationic dye from aqueous solution by natural clay. **Groundwater for Sustainable Development**, v.107, p. 1-35, 2018.

BRADLEY, S. A. **Zeolites in Industrial Separations and Catalysis**, Text book. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. Publisher, p. 85–160, 2010.

BRIÃO, G. V.; JAHN, S.L.; FOLETTTO, E.L.; DOTTO, G.L. Adsorption of Crystal Violet Dye onto a Mesoporous ZSM–5 Zeolite Synthesized using Chitin as Template. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.508, p. 313-322, 2017.

BRUCH, L.; COLE, M.; ZAREMBA, E.; Physical adsorption: Forces and Fenomena, **International series of monographs on Chemistry** – Text Book, v.33, Press Oxford, 1997.

BRASIL. CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. Dispõe sobre as condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores **Resolução nº 357 de 17 de março de 2005. CONAMA. Alterada pela Resolução nº 410 de 2009 e pela Resolução nº 430 de 2011.** Disponível em: < <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acessado em: 27 de março de 2018.

CARVALHO, T. DE; FUNGARO, D.; IZIDORO, J. de C. Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética. **Química Nova**. v. 33, p. 358–363, 2010.

CHEN, L. e BAI, B. Equilibrium, kinetic, thermodynamic and in situ regeneration studies about methylene blue adsorption by the raspberry-like TiO₂ microspheres. **Industrial and Engineering Chemistry Research**. v. 52, n. 44, p. 15568–15577, 2013.

CHENG, K.; HEIDARI, Z.; Combined interpretation of NMR and TGA measurements to quantify the impact of relative humidity on hydration of clay minerals. **Applied Clay Science**, v. 143, p. 362-371, 2017.

CHICINAS, R. P.; BEDELEAN, H.; STEFAN, R.; MĂICĂNEANU, A. Ability of a montmorillonitic clay to interact with cationic and anionic dyes in aqueous solutions. **Journal of Molecular Structure**. v.1154, p. 187-195, 2018.

CRINI, G.; PEINDY, H. N.; GIMBERT, F.; ROBERT, C. Removal of C.I. Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin-based adsorbent: Kinetic and equilibrium studies. **Separation and Purification Technology**, v. 53, n. 1, p. 97–110, 2007.

CUNICO, P.; MAGDALENA, C.P.; DE CARVALHO, T.E.M.; FUNGARO, D.A. Adsorção de Corante Reativo Preto 5 em Solução Aquosa Utilizando Cinzas Leves de Carvão. A Review - **key elements for a sustainable World: Energy, Water and Climate change**. 2nd International Workshop Advances in Cleaner Production. V 1, 10 p. 2009.

DABROWSKI, A. Adsorption - from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, p. 135–224, 2001.

DAVIDOVITS, J. Geopolímero para Principiantes.- Estrutura Molecular de Silicatos Naturais e Aluminossilicatos. **Geopolymer Chemistry and Applications** – Cap.3, p 36 – 41. Institute Saint – Quentin, França, 2008. Disponível em: www.geopolymer.com.br/pdf/indice.pdf, acessado em 27 de junho de 2019.

DEBRASSI, A.; LARGURA, M.; RODRIGUES, C. Adsorção do corante vermelho congo por derivados da O-Carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados. **Química Nova**, v. 34, p. 764–770, 2011.

DE SOUZA, K. C.; ANTUNES, M.L.P.; DA CONCEIÇÃO, F.T. Adsorption of Reactive Blue 19 dye in aqueous solution by red mud chemically treated with hydrogen peroxide. **Química Nova**, v. 36, nº 5, 15 f., 2013.

DOMINGUINI, L.; MENEGARO, D.A.; MIGUEL, T.F.; BÓ DAL, M. Use of ceramic wastes in adsorption of methylene blue dye. **Ceramic Review**, v. 60, p. 218-222, 2014.

DOTTO, G.; VIEIRA, M.; GONÇALVES, J.; PINTO, L. Corantes Azul brilhante, Amarelo Crepúsculo e Amarelo Tartrazina de Soluções Aquosas Utilizando Carvão Ativado, Terra Ativada, Terra diatomácea, Quitina. **Química Nova**, v. 34, n. 7, p. 1193–1199, 2011.

ESPÍNDOLA, H.S.; FÉRIS, L.A.; PERÓN, D.V.; DE MELO, J.H.S. Análise dos processos de formação de mesoporos em zeólitas do tipo ZSM-5. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, **Departamento de Engenharia Química – DEQUI**, v.único, 46 p., 2017.

FAN, Y.-H.; ZHANG, S.-W.; QIN, S.-B.; LI, X.-S.; QI, S.-H. An enhanced adsorption of organic dyes onto NH₂ functionalization titanium-based metal organic frameworks and the mechanism investigation. A Review. **Journal of Microporous and Mesoporous Materials**, v.263, p.120-127, 2018.

FABRYANTY, R.; VALENCIA, C.; EDI SOETAREDJO, F.; PUTRO, J. N.; SANTOSO, S.P.; KURNIAWAN, A.; JU, Y. H.; ISMADJI, S. Removal of Crystal Violet Dye by Adsorption Using Bentonite – Alginate Composite. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.5, i.6, p.5677-5687, 2017.

GIANNETO, G. P. Zeolitas, características, propiedades y aplicaciones industriales, Editora - **Editorial Innovación Tecnológica**, v.2, 351 p., Caracas, 2000.

GHOSAL, P.S.; GUPTA, A.K.; Determination of thermodynamic parameters from Langmuir isotherm constant-revisited. **Journal of Molecular Liquids**. V. 225, p. 137-146, 2017.

GOULART, M.; MELO, A. L.; CALLISTO, M. Qual a relação entre as variáveis ambientais e a diversidade de heterópteros aquáticos em nascentes de altitudes? **Bios Review**, v. 10, n.10, p. 63–76, 2002.

GUPTA, V. K.; ALI, I.; SAINI, V. K. Adsorption studies on the removal of Vertigo Blue 49 and Orange DNA13 from aqueous solutions using carbon slurry developed from a waste material. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 315, n.1, p. 87–93, 2007.

GUPTA, V.K. ; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal. A review. **Journal Environ Management** , v.90, p. 2313-2343, 2009.

HO, Y.; MCKAY, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. **Process Safety and Environmental Review Protection**. v.76, p. 332- 340, 1998.

JENKINS, R.; GOULD, R.W.; GEDCKE, D.; **Quantitative X-Ray Spectrometry - Practical Spectroscopy**. Marcel Dekker Publisher, 2nd edition, 1995.

KANT, R. Textile dyeing an environmental hazard. **National Science Review**, v.4, p. 22-26, 2012.

KARAK, T.; PAUL, R.; DAS, D.; BORUAH, R.; SONAR, I.; Thermodynamics of Cadmium Sorption on Different Soils of West Bengal, India. **World Science Journal**, v.1, p. 1- 11, 2014.

KAUSAR, A.; IQBAL, M.; JAVED, A.; AFTAB, K.; NAZLI, Z.H.; BHATTI, H. N.; NOUREN, S.; Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. **Journal of Molecular Liquids**, 8676, S0167-7322 (17) 34636-6, v.1, 2018.

KOMULSKI, M.; pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV Update and new approach. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 337, p. 439–448, 2009.

KONICKI, W.; HELMINIAKI, A.; ARABCZYK, W.; MIJWOSKA, E Adsorption of cationic dyes onto Fe²⁺ graphite core–shell magnetic nanocomposite: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Chemical Engineering Research and Design**, v.29, p. 259-270, 2018.

KSHIRASAGAR, A.S.; GAUTAM, A.; KHANNA, P.K. Efficient photo-catalytic oxidative degradation of organic dyes using CuInSe₂/TiO₂ hybrid hetero nanostructures. **Journal of Photochemistry and Photobiology. The Chemistry**, v.349, p. 73-90, 2017.

KRVC´AL, O.; KVASNIVCKA. M.; STANVEK, R. External Validity of prospect theory: The evidence from soccer betting, **Journal of Behavioral and Experimental Economics**. JBEE 225, 24 p., 2016.

KUMAR, J. V. ; HAYASHI, S. Modification on natural clinoptilolite zeolite for its NH₄⁺ retention capacity. **Journal of Hazardous Materials**, v.169, p. 29–35, 2009.

KUMAR, P. S.; RAMALINGAM, S.; KIRUPHA, S. D.; MURUGESAN, A.; VIDHYADEVI, T.; SIVANESAN, S. Adsorption behavior of nickel(II) onto cashew nut shell: Equilibrium, thermodynamics, kinetics, mechanism and process design. **Chemical Engineering Journal**, v. 167, n. 1, p. 122–131, 2011.

LANGMÜIR, I. The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. **Journal of American Chemistry Society**, v.30, p. 2263-2295, 1916.

LI, H.; LIU, S. ZHAO, J.; FENG, N. Removal of reactive dyes from water assisted with kaolin Clay by magnesium hydroxide coagulation process. A Physicochemical and Engineering Aspects. **Journal of Colloids and Surfaces**, v.494, p. 222-227, 2016.

LIMA, A. L. S; PEREIRA, M. H. G.; PINTO, L.H.P.A.C; Corantes Sintéticos – A Química das Cores – UFF-RJ, Instituto de Química. **An article**. V. 1, p. 1-8, 2016. Disponível em: www.abqct.com.br/artigos/artigoesp14.pdf, acessado em 10 de abril de 2019.

LIU, H.; GUO, W.; LI, Y.; HE, S; HE, C. Photocatalytic degradation of sixteen organic dyes by TiO₂/WO₃-coated magnetic nanoparticles under simulated visible light and solar light. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.6, n.1, p. 59-67, 2018.

LI, P.; GAO, B.; LI, A.; YANG, H. Highly selective adsorption of dyes and arsenate from their aqueous mixtures using a silica-sand/cationized-starch composite. **Journal of Microporous and Mesoporous Materials**, 8714, 35 p., 2018.

MARÇAL, M. S.; DIAS, A.P.V.S.P.; PUNA, J.F.B.; Valorização da Glicerina , Produção de Solketal. **Dissertação para obtenção de grau de mestre em Engenharia Química**, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, v. único, p. 31-41, 2015.

MAUCEC, D.; SULIGOJ, A.; RISTIK, A.; DRAZIC, G.; PINTAR, A.; TUSAR, N. N. . Titania versus zinc oxide nanoparticles on mesoporous silica supports as photocatalysts for removal of dyes from wastewater at neutral pH. **A Review: Catalysis Today Journal**, 10 p., 2017.

MARTINEZ STAGNARO, S.; VOLZONE, C.; HUCK, L. Nanoclay as Adsorbent: Evaluation for Removing Dyes Used in the Textile Industry. **Procedia Materials Science Journal**, v.8, p. 586-591, 2015.

McCABE, W. L., SMITH, J. C., HARRIOT, P.; **Unit Operations of Chemical Engineering**. New York. McGraw Hill International, Text book; 6th ed., 2001;

MONIER, M.; ABDEL-LATIF, D. A. Preparation of cross-linked magnetic chitosan-phenylthiourea resin for adsorption of Hg(II), Cd(II) and Zn(II) ions from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 209-210, p. 240–9, 2012.

MORSHEDI, D.; MOHAMMADI, Z.; BOOJAR, M. M. A.; ALIAKIBARI, F. Using protein nanofibrils to remove azo dyes from aqueous solution by the coagulation process. **Journal of Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v.112, p.245-254, 2013.

MAHMOODI, N. M.; NAJAFI, F. Synthesis, amine functionalization and dye removal ability of titania/silica nano-hybrid. **International Zeolite Association Journal of Microporous and Mesoporous Materials**, 156, p. 153-160, 2012.

MUSYAROFAH; SOONTARANON, S.; LIMPHIRAT, W.; TRIWIKANTORO, PRATAPA, S.; XRD, WAXS, FTIR, and XANES studies of silica-zirconia systems. **Ceramics International**, v. 21530, S0272-8842/31176-9, 45 p., 2019.

NÓBREGA, G. A. S. Determinação do teor de umidade do gás natural usando um dispositivo com adsorção. Monografia, UFRN, Departamento de Engenharia Química, **Programa de Recursos Humanos – PRH 14/ANP**. Áreas de Concentração: Engenharia de Processos e Processo de Separação, Natal/RN, Brasil, 2001.

Norma ISO 29581-2 Cement - Test Methods - Part 2: Chemical Analysis By X-Ray Fluorescence. (Cimento – Métodos de Teste - Parte 2: Análise Química por Fluorescência de Raios-X). Technical Committee: ISO/TC 74 Cement and lime (www.iso.org). **International Organization for Standardization**, 2010.

ONG, S.-T.; TAY, E. H.; HA, S.-T.; LEE, W. N.; KENG, P.-S. Equilibrium and continuous flow studies on the sorption of Congo Red using ethylenediamine modified rice hulls. **International Journal of Physical Sciences**, v. 4, n. 11, p. 683– 690, 2009

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G.S.; VYVYAN, J.R. **Introduction to Spectroscopy**, Text Book, 5th Ed.- Department of Chemistry - Western Washington University Bellingham, Washington, Cengage Learning, 2013.

PATRULEA, V.; NEGRULESCU, A.; MINCEA, M.M.; PITULICE, L.D.; SPIRIDON, O.B.; OSTAFE, V. Optimization of the Removal of Copper (II) Ions from Aqueous Solution on Chitosan and Cross-Linked Chitosan Beads. **Bioresource Journal**. v. 8, p. 1147–1165, 2013.

PIZZUTTI, I.R.; SCHWERZ, L.; VIARO, N.S.S.; ADAIME, M.B. Estudo da Determinação dos Grupos Silanóis (\equiv Si-OH) em Sílica - Aplicação à Materiais de Recheio Utilizados em Cromatografia Gasosa. **Revista Química Nova**, v.20, nº 3, p.267-269, 1997.

QIU, H.; LU, L.V.; PAN, B,-C.; ZHANG, Q,-J.; ZHANG, W, -M; ZHANG, Q, -X. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University Science A**. v. 10. p. 716–724, 2009.

RAHMAN, M. S.; ISLAM, M. R. Effects of pH on isotherms modeling for Cu(II) ions adsorption using maple wood sawdust. **Chemical Engineering Journal**, v. 149, n. 1–3, p. 273–280, 1 jul. 2009.

RAMLI, Z. A. C.; ASIM, N.; ISAHAK, W. N. R. W.; EMDADI, Z.; AHMAD-LUDIN, N.; YARMO, M. A.; SOPIAN, K.; Photocatalytic Degradation of Methylene Blue under UV Light Irradiation on Prepared Carbonaceous TiO₂. **The Scientific World Journal**. v. 2014, article ID 415136, 8 p., 2014.

RODRIGUES, A. C. D.; SANTOS, A.M.; SANTOS, F.S.; PEREIRA, A.C.C.; SOBRINHO, N.M.B.A. Mecanismos de Respostas das Plantas à Poluição por Metais Pesados: Possibilidade de Uso de Macrófitas para Remediação de Ambientes Aquáticos Contaminados. **Revista Virtual de Química**, v. 8, n. 1, p. 262–276, 2016.

ROTH, E.; MANCIER,V.;FABRE,B.; Adsorption of cadmium on different granulometric soil fractions: Influence of organic matter and temperature. **Geoderma Science** - 189, p. 133-143, 2012.

SAHA, B.; ORVIG, C. Biosorbents for hexavalent chromium elimination from industrial and municipal effluents. **Coordination Chemistry Review**. v. 254, p. 2959- 2972, 2010.

SALEH, T.A.; GUPTA, V.K. Photo-catalyzed degradation of hazardous dye methyl orange by use of a composite catalyst consisting of multi-walled carbon nanotubes and titanium dioxide. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 371, p. 101-106, 2012.

SAMPAIO, E.P.M. Mineralogia do Solo. Departamento de Geociências. Universidade de Évora, Portugal. **Estudo Mineralógico**, v.único, 21 p., 2006.

SEGOVIA, D.B; DUTRA, W.M.; Análise Térmica – Termogravimetria (TGA), Análise Térmica Diferencial (DTA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Departamento de Ciência da Saúde, Biológicas e Agrárias do Curso de Farmácia – CEUNES - UFES. **Estudo de Análises Térmicas**, v. único, 22 páginas, 2009.

SHENG, L.; ZHANG, Y.; TANG, F.; LIU, S.; Mesoporous/microporous silica materials: Preparation from natural sands and highly efficient fixed-bed adsorption of methylene blue in waste water. **Journal of Microporous and Mesoporous Materials**, 8510, S.1387-1811, 32 p., 2017.

SILVA, F. M.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B; SILVA, H. A. S.; Adsorção do Corante Têxtil Azul de Remazol R por Pseudocaule da Bananeira (**Musa sp**) **Cad. Pesq.**, São Luís, v. 17 n. 3, p. 71-77, 2010;

SILVA, R. P. da. **Remoção de metais pesados em efluentes sintéticos utilizando vermiculita como adsorvente.** [s.l.] UFRN, 2010.

SODRÉ, F. F.; LIMA, L. C. C.; BUSATO, J., G.; Copper and lead adsorption as influenced by organic matter in soils from a tropical toposequence with different chemical and mineralogical attributes. **Archives of Agronomy and Soil Science**, p. 1-11, 2018.

SENA, M.M.; ALCÂNTARA, B.G.; BUSATO, J.G.; DA COSTA, A.C.S.; SODRÉ, F. F. Multiple Approaches to Assess Copper Behavior in Soils from a Tropical Savanna Toposequence. **International Journal of Environmental Research**. p.1-13, Mar 2018.

SOUZA SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia de argilas.** 2nd. Ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, v. único, p. 1- 2,1992.

SRINIVASAN, A.; VIRARAGHAVAN, T. Decolorization of dye wastewaters by biosorbents. A review. **Journal of Environmental Management**, v.91, p. 1915-1929, 2010.

SURAJA, P.V.; YAAKOB Z.; BINITHA, N.N.; TRIWAHYONO, S.; Silija. P.P.; **Clean Technologies and Environmental Policy Journal**, v.15,p. 967-975, 2012.

VARQUEZ, A.R.; DE SOUZA, S. M. A. G. U.; WEISSENBERG, L.; DE SOUZA, A. A. U.; VALE, J.A.B. Adsorção dos corantes R016, RR2 e RR141 utilizando lodo residual da indústria têxtil. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v.16, n.3, p. 245-252, 2011.

WANG, C.; ZHANG, Y.; YU, L.; ZHANG, Z.; SUN, H. Oxidative degradation of azo dyes using tourmaline. **Journal of Hazardous Materials**, v.260, p.851-859, 2013.

WAWRZKIEWICZ, M.; WISNIESKA, M.; GUN´KO, V.M.; ZARKO, V.I.. Adsorptive removal of acid, reactive and direct dyes from aqueous solutions and wastewater using mixed silica–alumina oxide. **Powder Technology Journal**, v. 278, p. 306–315, 2015.

WU, F. C.; TSENG, R. L.; JUANG, R. S. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan. **Water Research Journal**, v. 35, p. 613–618, 2001.

YAN, H.; DAI, J.; YANG, Z.; YANG, H.; CHENG, R. Enhanced and selective adsorption of copper(II) ions on surface carboxymethylated chitosan hydrogel beads. **Chemical Engineering Journal**, v. 174. p. 586–594, 2011.

YANG, R. DAWEI, L.; LI, A.; YANG, H. Adsorption properties and mechanisms of palygorskite for removal of various ionic dyes from water. **Applied Clay Science**, v.151, p.20-28, 2018.

YANG, Y.; YU, W.; HE, S.; YU, S.; CHEN, Y.; LU, L.; SHU,Z.; CUI, H.; ZHANG, Y.; JIN, H.; Rapid adsorption of cationic dye-methylene blue on the modified montmorillonite/graphene oxide composites. **Applied Clay Science**, v.168, p. 304-311, 2019.

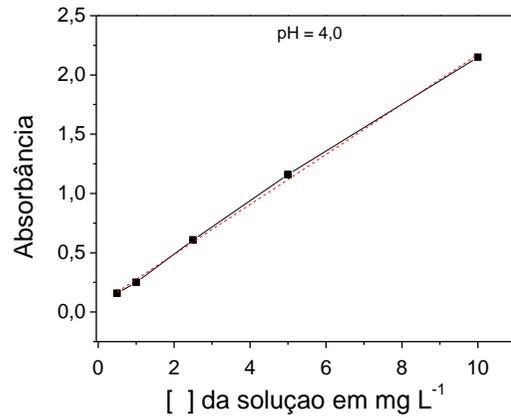
YOUSSEF, A. M., EI-NABARAWY Th. SAMRA, S. E. Sorption properties of chemically-activated carbons 1. Sorption of cadmium(II) ions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects** 235, p. 153. 2004.

ZHANG, J.; DANG, L.; ZHANG, M.; ZHAO, S.; LU, Q. Micro/nanoscale magnesium silicate with hierarchical structure for removing dyes in water. **Materials Letters**, v. 196, p. 184-197, 2017.

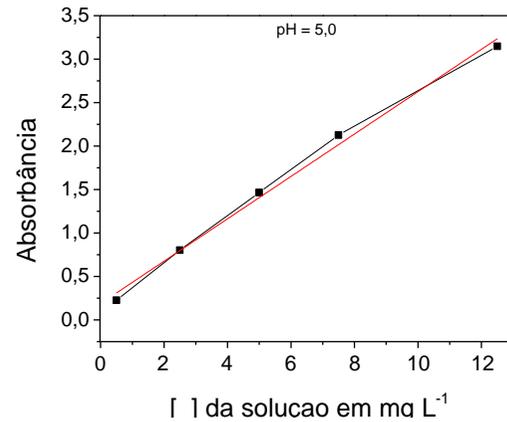
APÊNDICES

APÊNDICE I

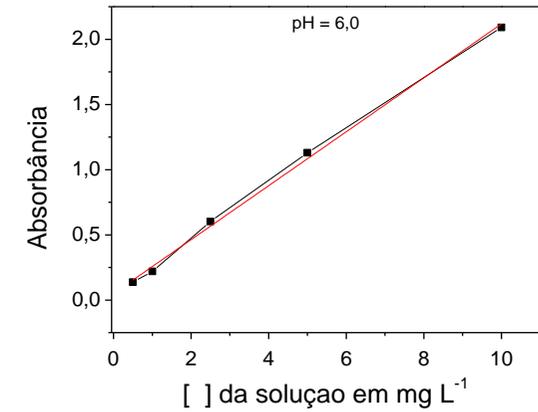
Curvas de Calibração para o Estudo de pH: (a) pH = 4,0 / $R^2 = 0,9983$; (b) pH = 5,0 / $R^2 = 0,9922$; (c) pH = 6,0 / $R^2 = 0,9970$;



(a)

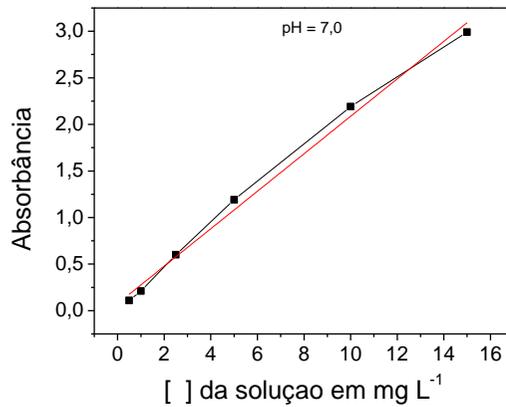


(b)

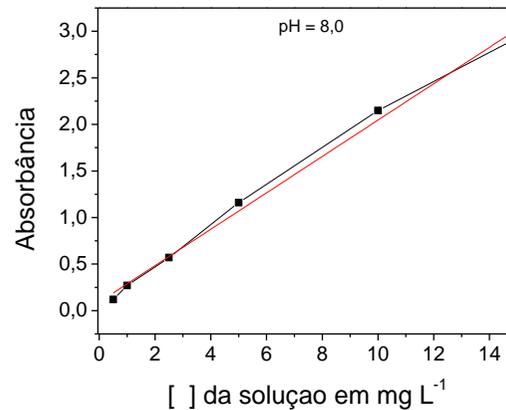


(c)

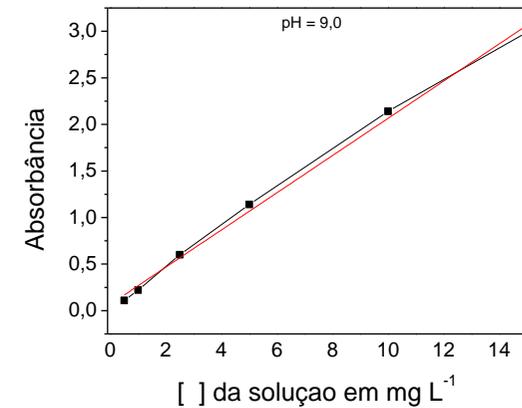
Curvas de Calibração para o Estudo de pH: (a) pH = 7,0 / $R^2 = 0,9921$; (b) pH = 8,0 / $R^2 = 0,9935$; (c) pH = 9,0 / $R^2 = 0,9956$



(a)

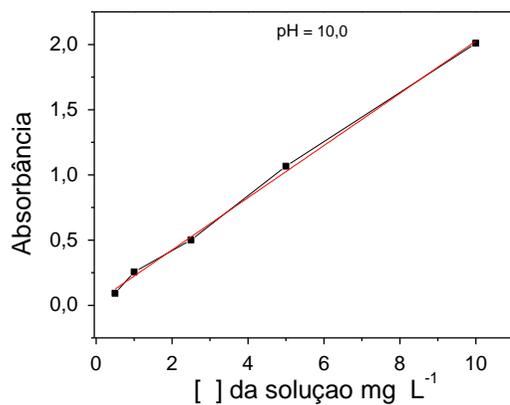


(b)

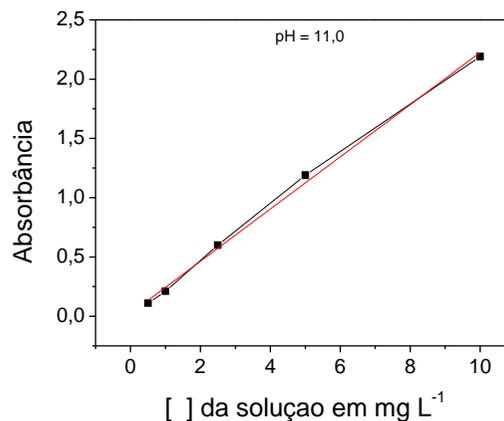


(c)

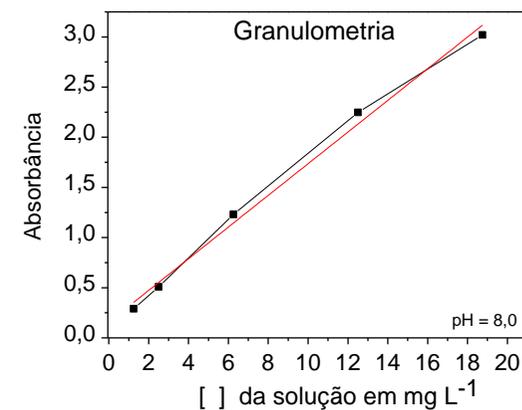
Curvas de Calibração para o Estudo de pH e Granulométrico: (a) pH = 10,0 / $R^2= 0,9975$; (b) pH = 11,0 / $R^2= 0,9842$; (c) $R^2= 0,9912$;



(a)

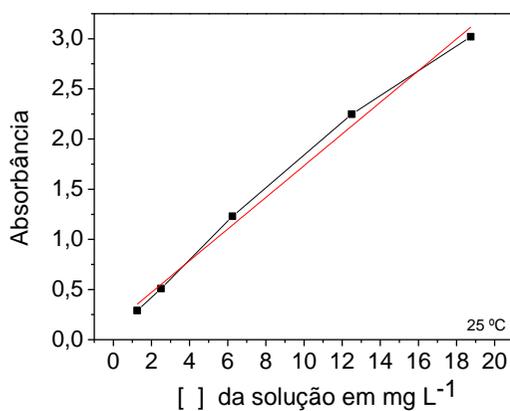


(b)

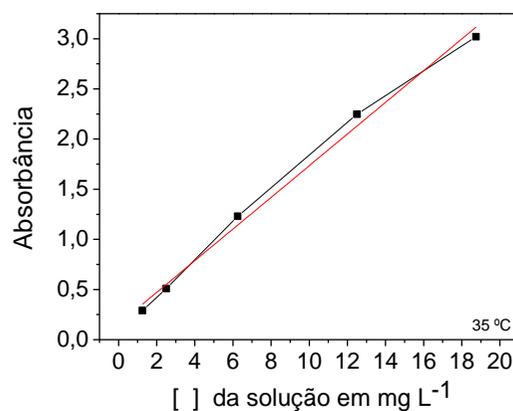


(c)

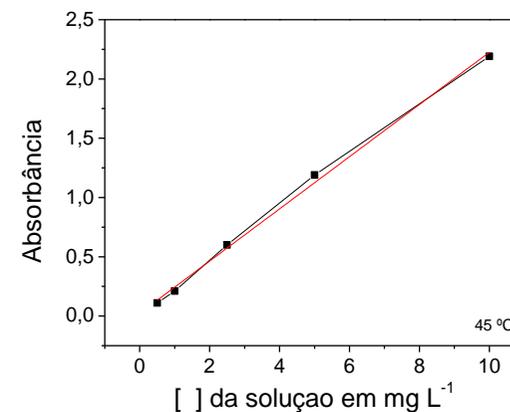
Curvas de Calibração para o Estudo Cinético: (a) temperatura de 25 °C / $R^2= 0,9909$; (b) temperatura de 35 °C / $R^2= 0,9909$; (c) temperatura de 45 °C / $R^2= 0,9935$;



(a)

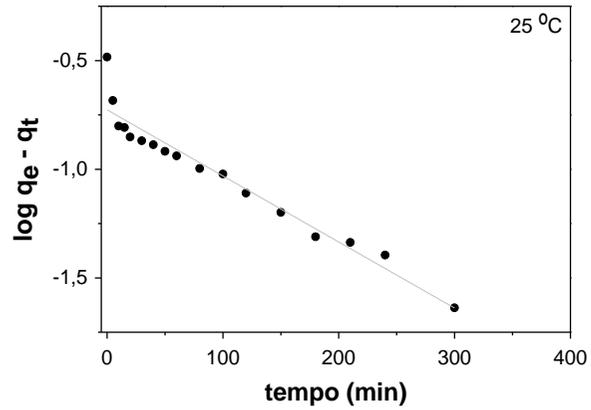


(b)

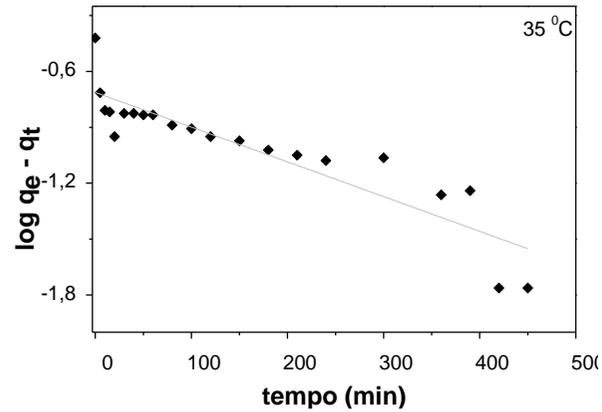


(c)

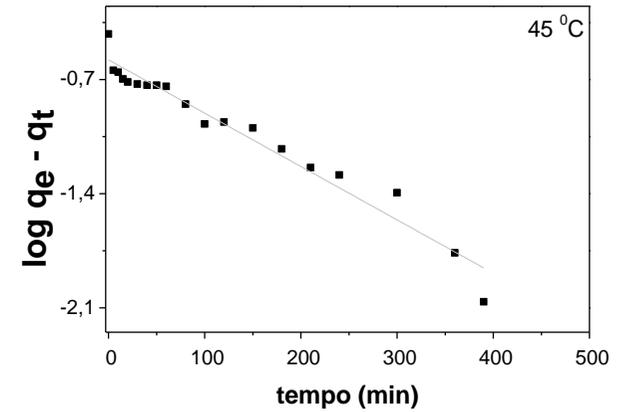
Modelos Cinéticos de Pseudo-Primeira Ordem do Azul de metileno: (a) temperatura de 25 °C; (b) temperatura de 35 °C; (c) temperatura de 45 °C;



(a)

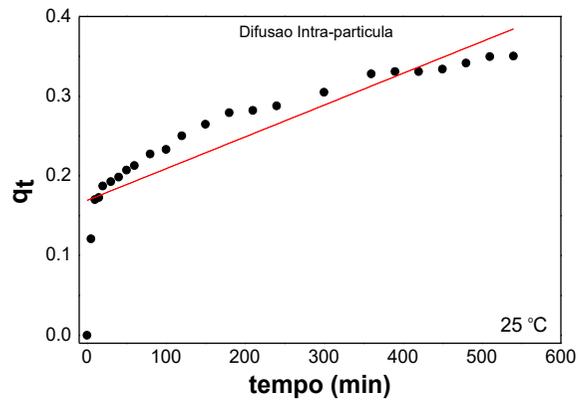


(b)

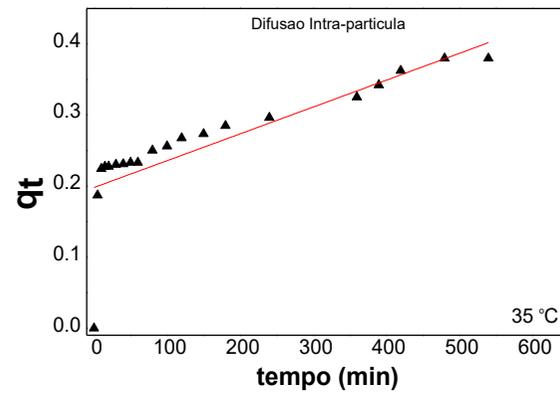


(c)

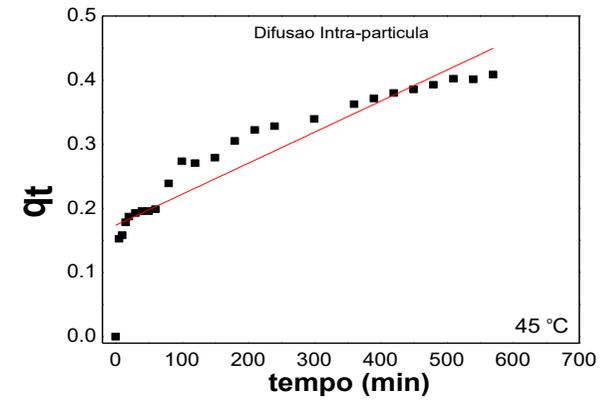
Modelos Cinéticos de Difusão Intra-Partícula do Azul de metileno: (a) temperatura de 25 °C; (b) temperatura de 35 °C; (c) temperatura de 45 °C;



(a)

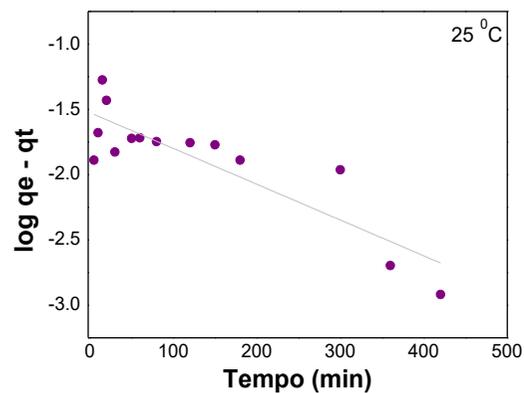


(b)

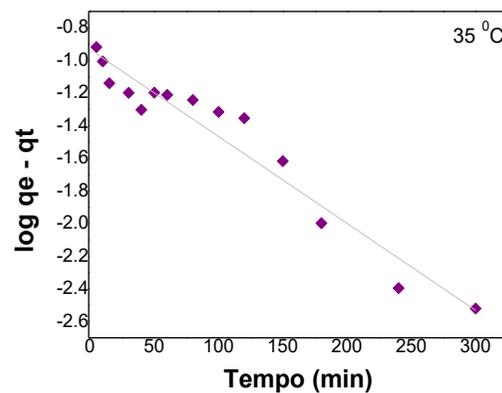


(c)

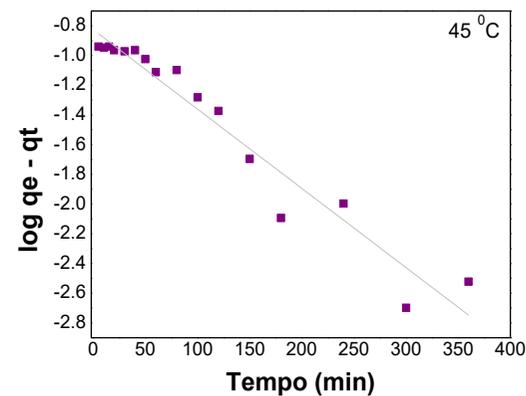
Modelos Cinéticos de Pseudo-Primeira Ordem do Cristal violeta: (a) temperatura de 25 °C; (b) temperatura de 35 °C; (c) temperatura de 45 °C;



(a)



(b)

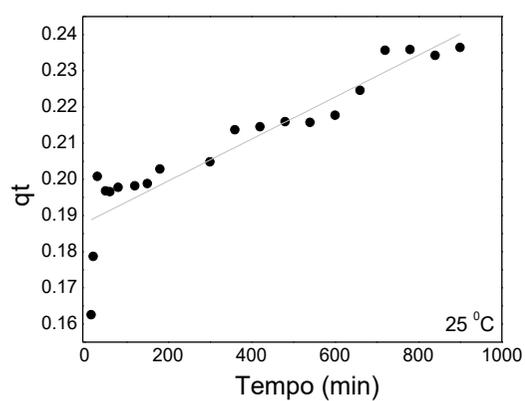


(c)

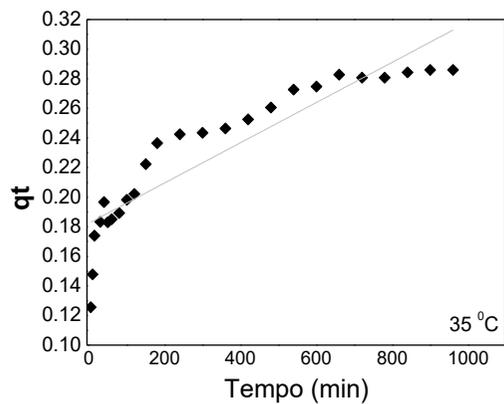
Tabela 4.5 - Parâmetros físico-químicos do modelo de pseudo primeira-ordem da adsorção do Azul de metileno e Cristal violeta.

Corante	Temperatura	Pseudo – 1ª ordem	K_1	q_e
Azul de metileno	25 °C ± 2	0,9328	$6,9 \times 10^{-3}$	0,188
	35 °C ± 2	0,7996	$4,3 \times 10^{-3}$	0,193
	45 °C ± 2	0,9543	$7,5 \times 10^{-3}$	0,264
Cristal Violeta	25 °C ± 2	0,7390	$4,6 \times 10^{-3}$	0,033
	35 °C ± 2	0,9333	$11,5 \times 10^{-3}$	0,116
	45 °C ± 2	0,9402	$12,2 \times 10^{-3}$	0,149

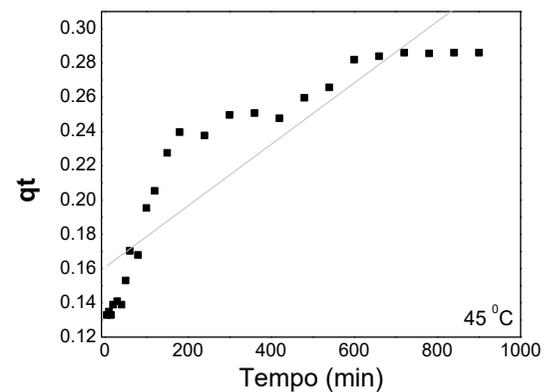
Modelos Cinéticos de Difusão Intra-Partícula do Cristal violeta: (a) temperatura de 25 °C; (b) temperatura de 35 °C; (c) temperatura de 45 °C;



(a)



(b)



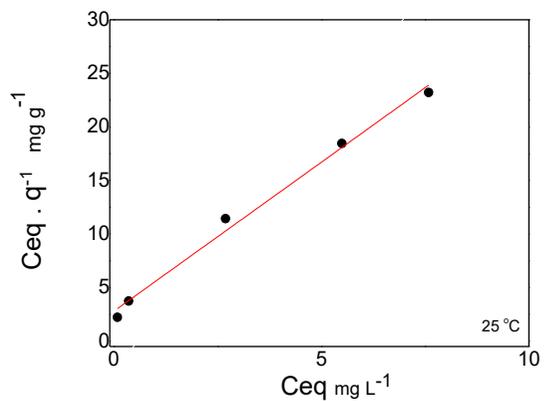
(c)

Tabela 4.6 - Parâmetros físico-químicos do modelo de difusão intra-partícula da adsorção do Azul de metileno e Cristal violeta.

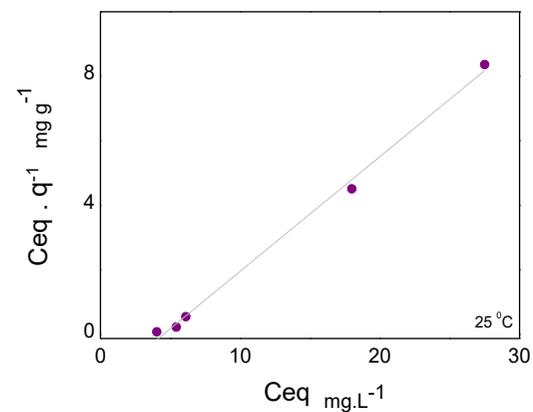
Corante	Temperatura	Intra-partícula	K_d	q_e
Azul de metileno	25 °C ± 2	0,7384	$3,98 \times 10^{-4}$	0,349
	35 °C ± 2	0,6407	$3,83 \times 10^{-4}$	0,380
	45 °C ± 2	0,8132	$4,83 \times 10^{-4}$	0,401
Cristal Violeta	25 °C ± 2	0,8257	$5,79 \times 10^{-5}$	0,188
	35 °C ± 2	0,8159	$1,35 \times 10^{-4}$	0,182
	45 °C ± 2	0,8097	$1,79 \times 10^{-4}$	0,161

APÊNDICE II

Isoterma de **Langmuir linearizada** à 25 °C: (a) Azul de metileno; (b) Cristal violeta.

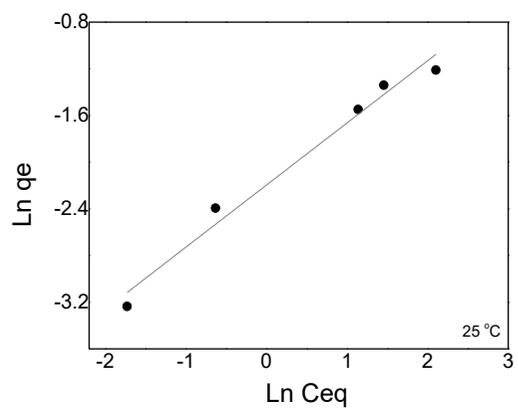


(a)

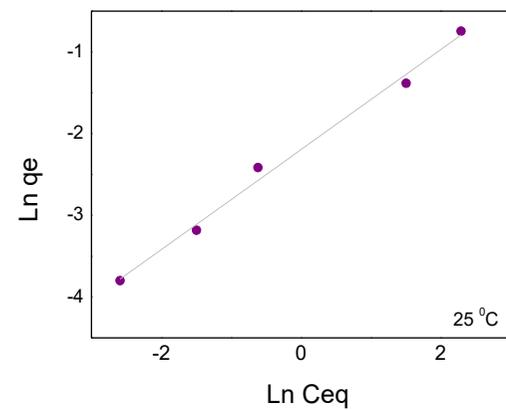


(b)

Isoterma de **Freundlich linearizada** à 25 °C: (a) Azul de metileno; (b) Cristal violeta.

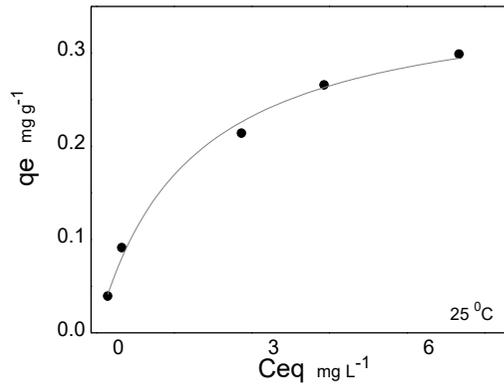


(a)

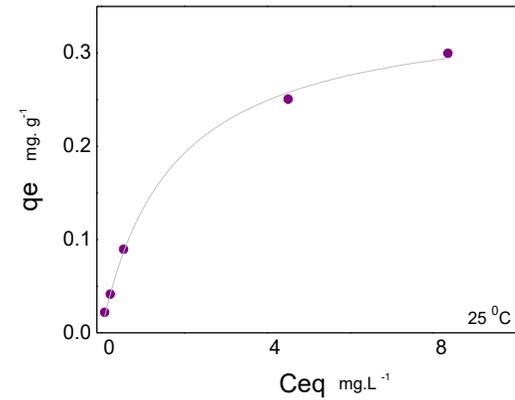


(b)

Isotermas de **Langmuir não linearizada** à 25 °C: (a) Azul de metileno; (b) Cristal violeta.

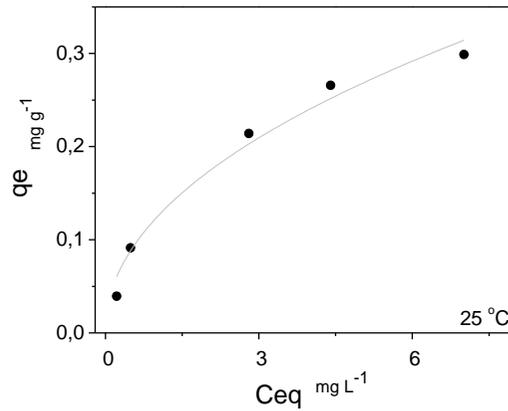


(a)

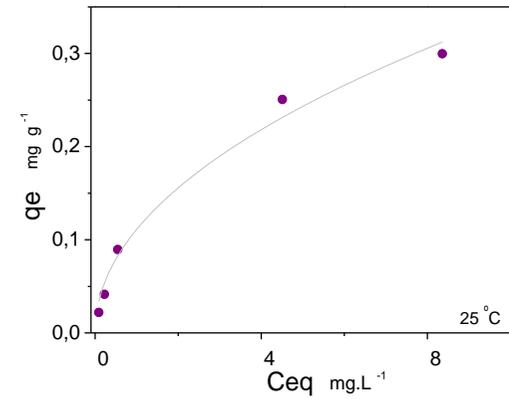


(b)

Isotermas de **Freundlich não linearizada** à 25 °C: (a) Azul de metileno; (b) Cristal violeta.

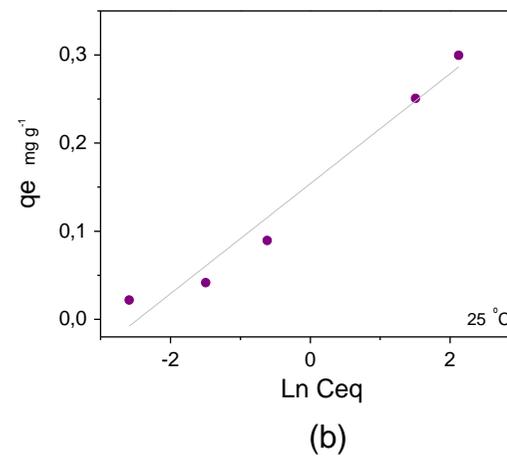
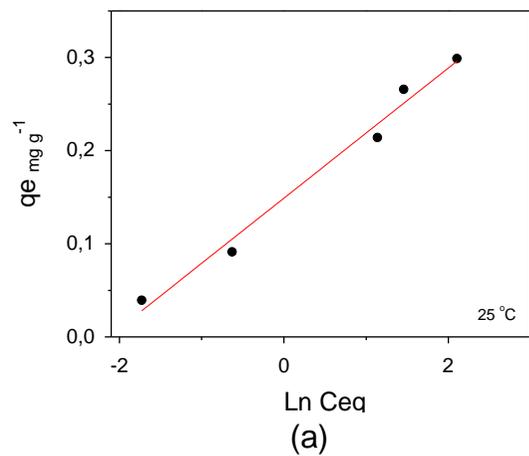


(a)

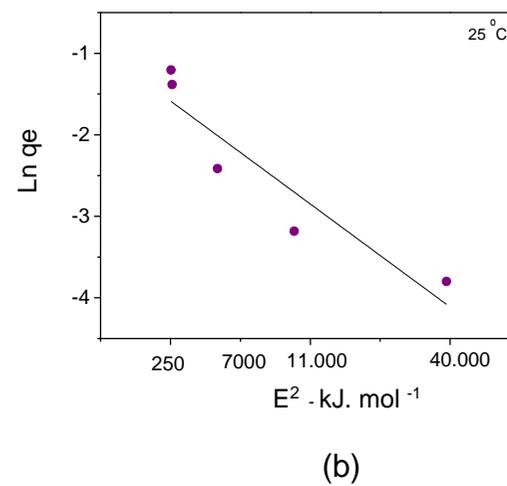
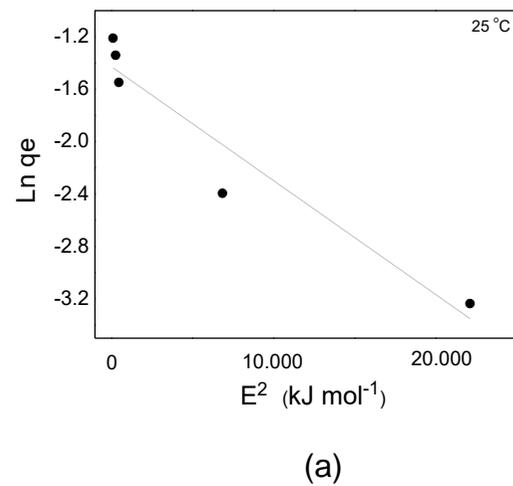


(b)

Isotermas de **Temkin linearizada** à 25 °C: (a) Azul de metileno; (b) Cristal violeta.

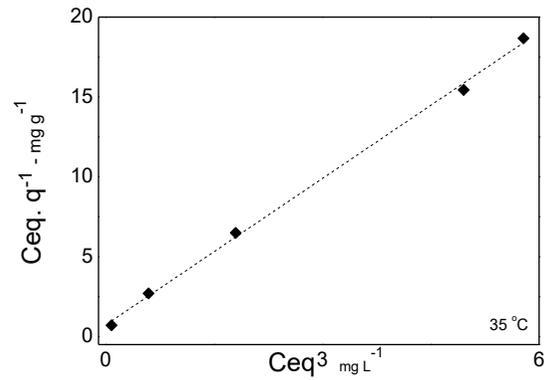


Isotermas de **Dubinín-Radushkevich linearizada** à 25 °C: (a) Azul de metileno; (b) Cristal violeta.

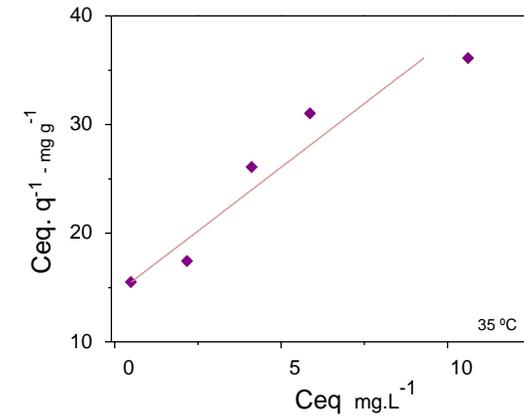


APÊNDICE III

Isoterma de **Langmuir linearizada** à 35 °C: (a) Azul de metileno; (b) Cristal violeta.

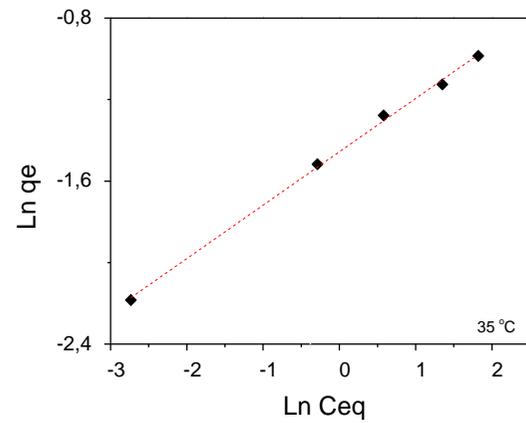


(a)

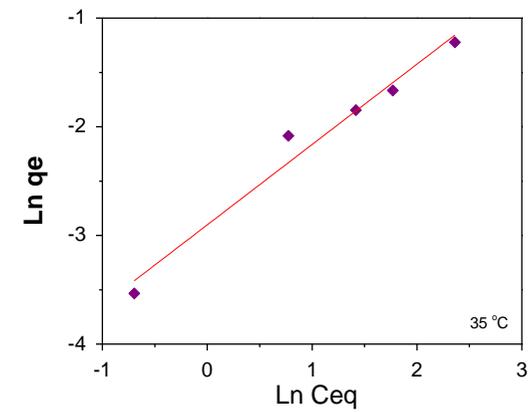


(b)

Isoterma de **Freundlich linearizada** à 35 °C: (a) Azul de metileno; (b) Cristal violeta.

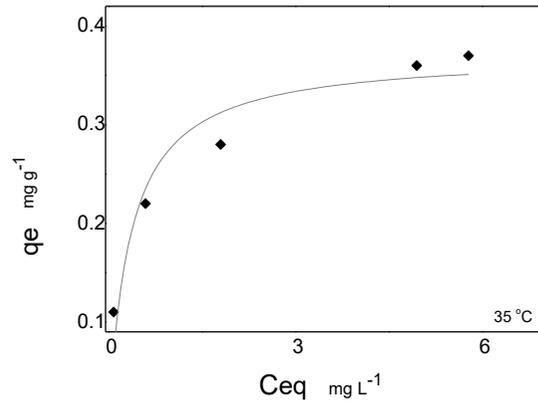


(a)

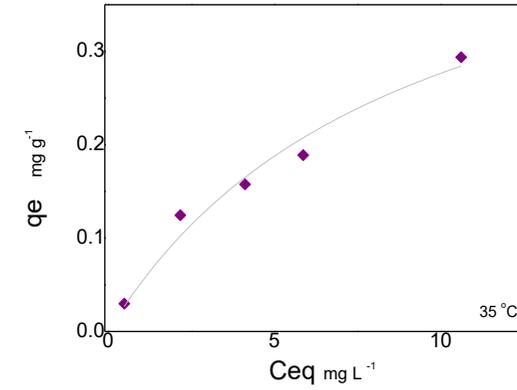


(b)

Isotermas de **Langmuir não linearizada** à 35 °C: (a) Azul de metileno; (b) Cristal violeta.

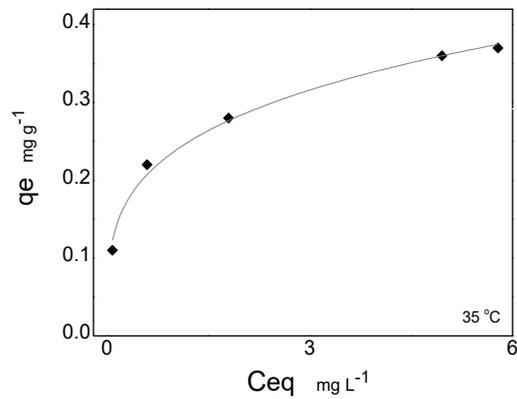


(a)

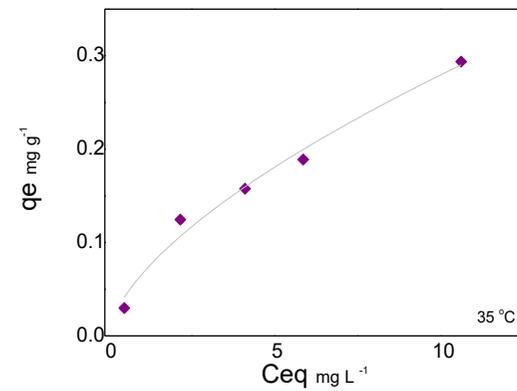


(b)

Isotermas de **Freundlich não linearizada** à 35 °C: (a) Azul de metileno; (b) Cristal violeta.

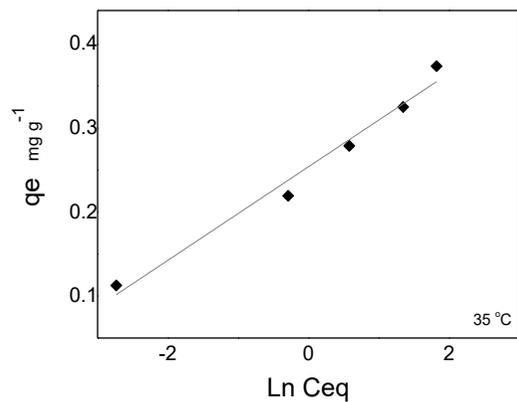


(a)

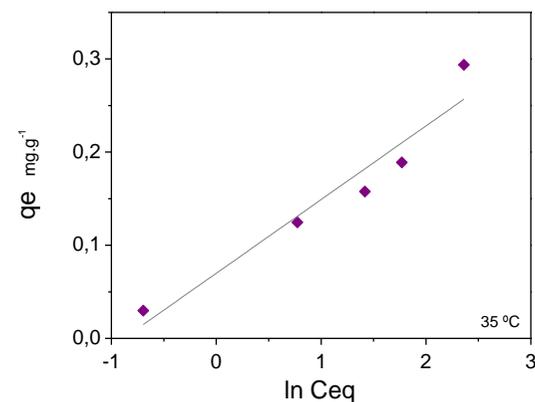


(b)

Isotermas de **Temkin linearizada** à 35 °C: (a) Azul de metileno; (b) Cristal violeta.

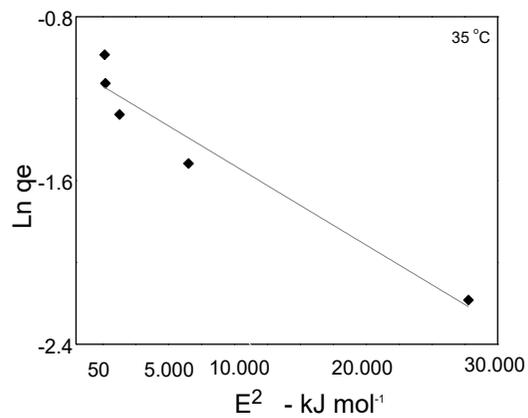


(a)

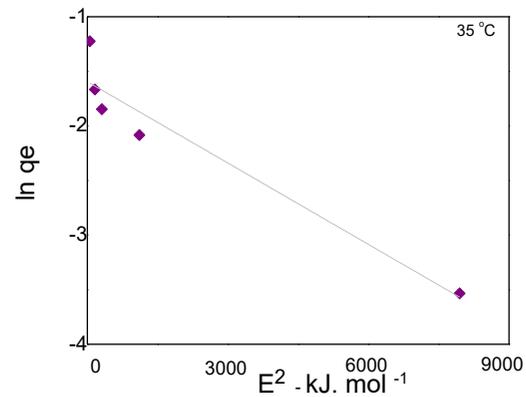


(b)

Isotermas de **Dubinín-Radushkevich linearizada** à 35 °C: (a) Azul de metileno; (b) Cristal violeta.

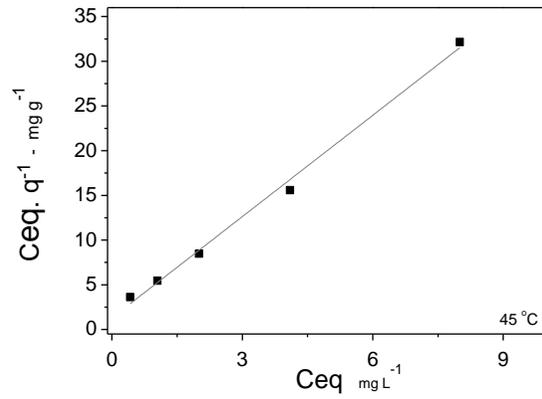


(a)

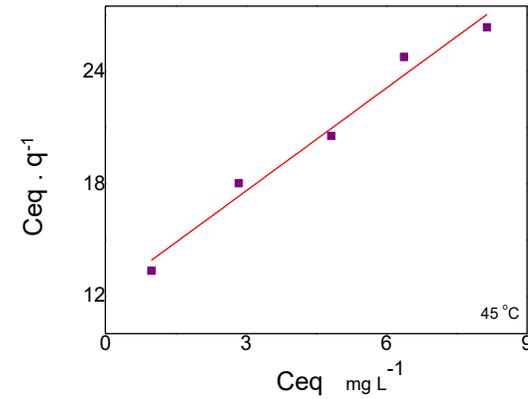


(b)

Isoterma de **Langmuir linearizada** à 45 °C: (a) Azul de metileno; (b) Cristal violeta

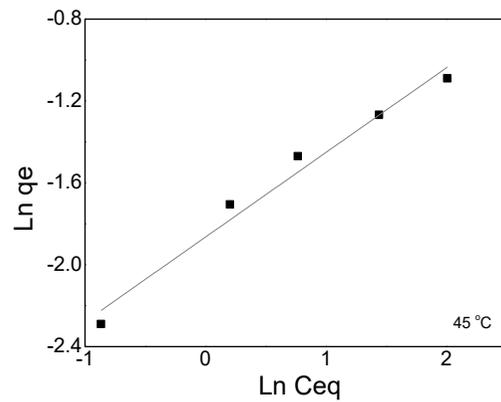


(a)

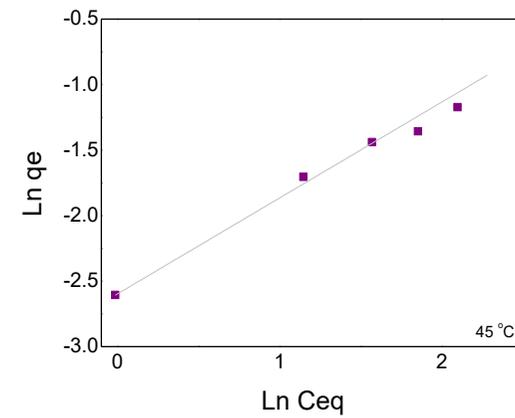


(b)

Isoterma de **Freundlich linearizada** à 45 °C: (a) Azul de metileno; (b) Cristal violeta.

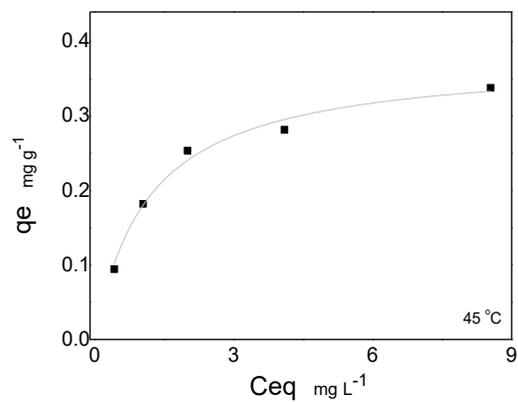


(a)

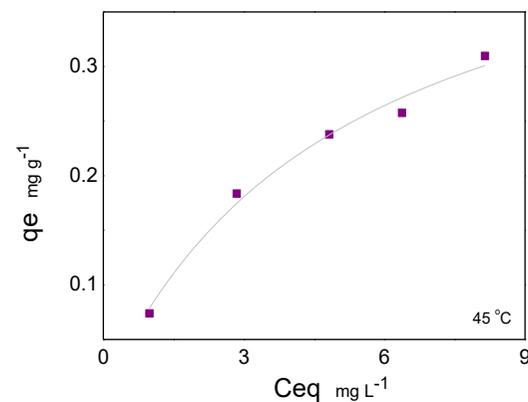


(b)

Isotermas de **Langmuir não linearizada** à 45 °C: (a) Azul de Metileno; (b) cristal violeta.

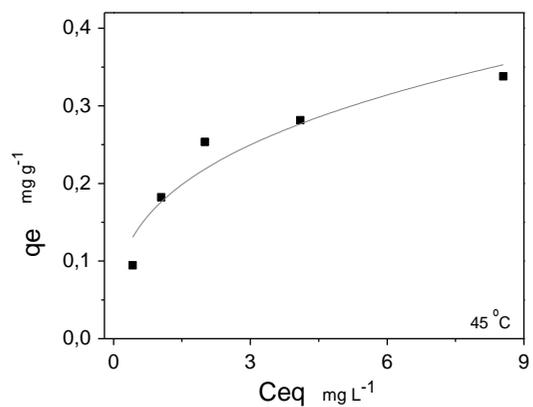


(a)

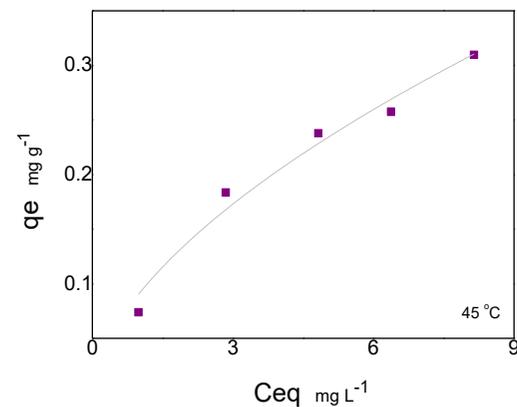


(b)

Isotermas de **Freundlich não linearizada** à 45 °C: (a) Azul de Metileno; (b) cristal violeta.

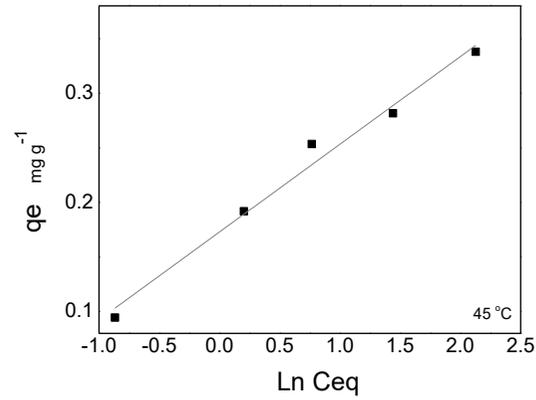


(a)

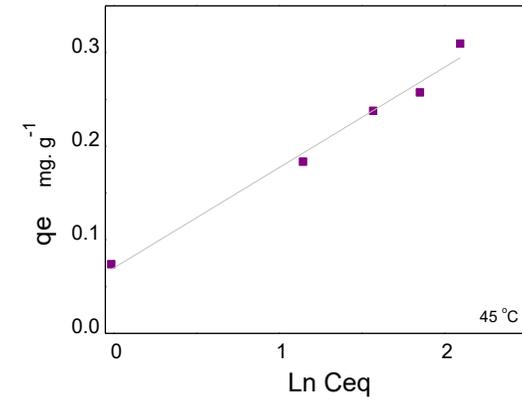


(b)

Isotermas de **Temkin linearizada** à 45 °C: (a) Azul de Metileno; (b) cristal violeta.

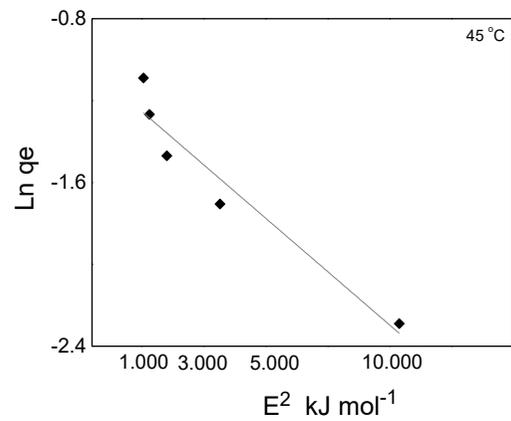


(a)

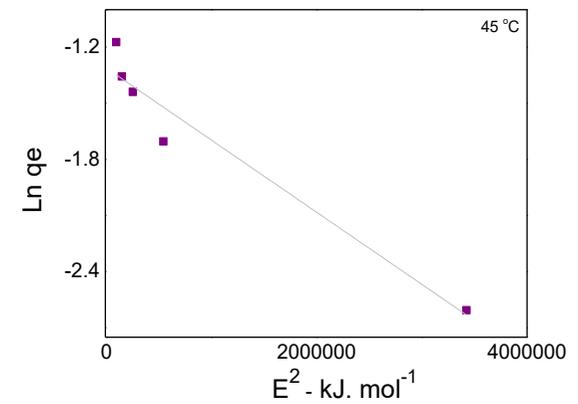


(b)

Isotermas de **Dubinin-Radushkevich linearizada** à 45 °C: (a) Azul de Metileno; (b) cristal violeta.

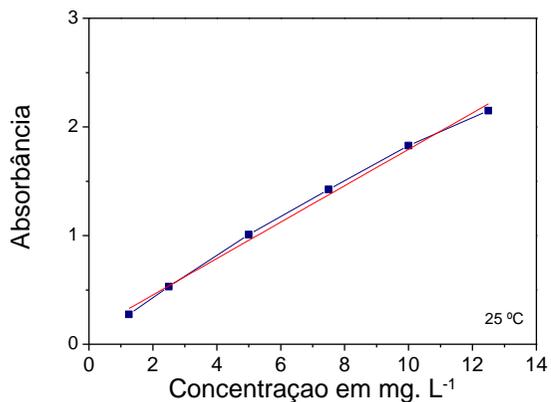


(a)

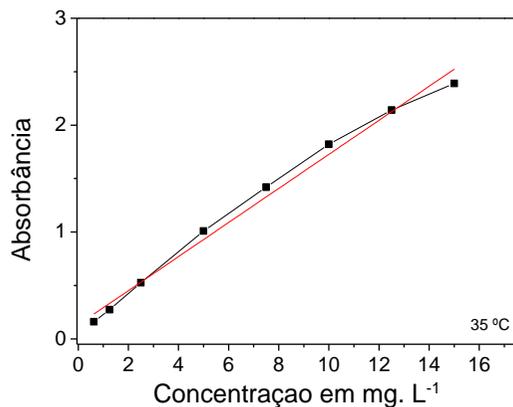


(b)

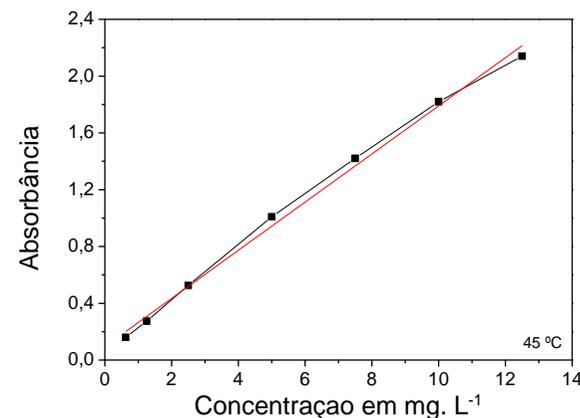
Curvas de Calibração para o estudo de Isotermas: (a) temperatura de 25 °C / $R^2= 0,9935$; (b) temperatura de 35 °C / $R^2= 0,9845$; (c) temperatura de 45 °C / $R^2= 0,9944$;



(a)

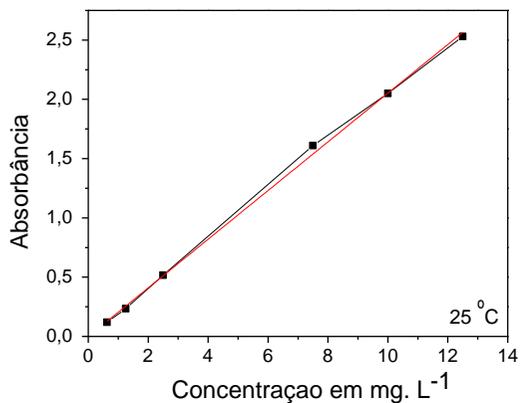


(b)

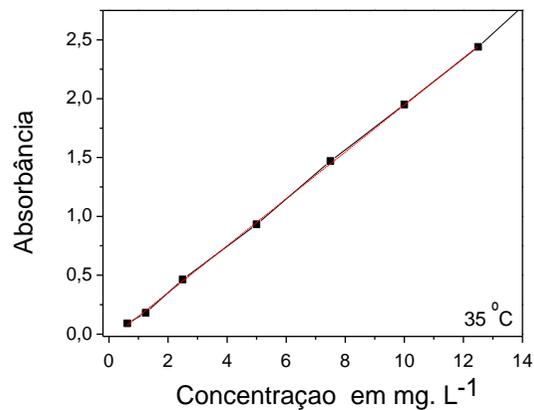


(c)

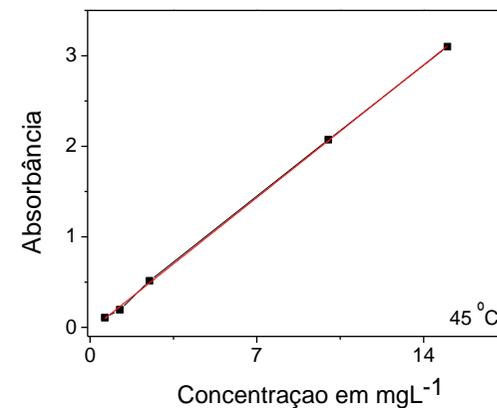
Curvas de Calibração para o estudo de Isotermas do violeta cristal: (a) temperatura de 25 °C / $R^2= 0,9981$; (b) temperatura de 35 °C / $R^2= 0,9923$; (c) temperatura de 45 °C / $R^2= 0,9988$;



(a)



(b)



(c)